

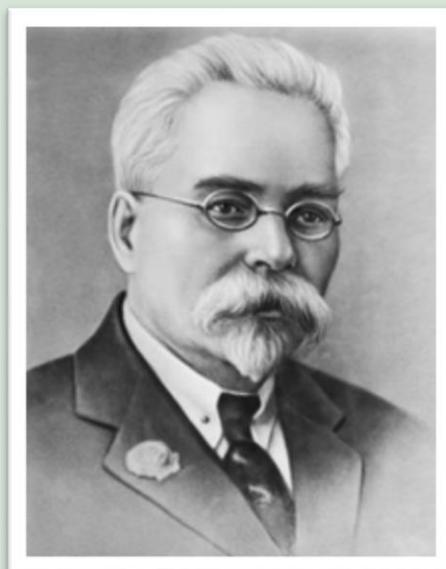
Сборник материалов конференции

Тезисы докладов

16 ноября 2022

«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – ОСНОВА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ»

XI Межвузовская конференция научных работ студентов
имени члена-корреспондента АН СССР
Александра Александровича Яковкина
(с международным участием)



Санкт-Петербург
2022

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

Кафедра физико-химического конструирования
функциональных материалов

Кафедра физической химии

Российское химическое общество
имени Д.И. Менделеева

**XI Межвузовская конференция научных работ студентов
имени члена-корреспондента АН СССР
Александра Александровича Яковкина
(с международным участием)**

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



16 ноября 2022 года

Материалы конференции

Санкт-Петербург
2022

Сборник материалов XI Межвузовской конференции научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина (с международным участием), 16 ноября 2022 года. - СПб.: Типография «Дуит», 2022. – 289 с.

В сборнике опубликованы материалы XI Межвузовской конференции имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов». На конференции, состоявшейся 16 ноября 2022 года, выступили с докладами студенты, обучающиеся по химическим, химико-технологическим, биотехнологическим, биомедицинским, материаловедческим направлениям и специальностям.

Конференция организована кафедрами физико-химического конструирования функциональных материалов и физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) совместно с Российским химическим обществом имени Д.И. Менделеева и при поддержке компании «Новбытхим».

Конференция-конкурс проведена в год 162-летия со дня рождения Александра Александровича Яковкина – основателя кафедры физической химии Санкт-Петербургского технологического института, выдающегося ученого, члена-корреспондента АН СССР.

Конференция проведена под эгидой 300-летия Российской академии наук.

ISBN 978-5-905240-88-1



© Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2022

© Авторы докладов, 2022

 <p>СПбГТИ(ТУ) Кафедра физико-химического конструирования функциональных материалов Кафедра физической химии</p>	 <p>Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева</p>	 <p>НОВБЫТХИМ</p>
---	---	--

Содержание

Программный комитет.....	4
Организационный комитет.....	6
Предисловие: 162 года со дня рождения А.А. Яковкина.....	8
Тезисы докладов.....	13
Секция 1. Физико-химические аспекты разработки новых технологий	14
Секция 2. Физическая химия в конструировании и синтезе материалов, в том числе функциональных и наноматериалов.....	51
Секция 3.1 Неорганические материалы (монокристаллы, керамика, стёкла, стеклокристаллические материалы).....	96
Секция 3.2 Наноматериалы	137
Секция 3.3 Полимерные и композиционные материалы, включая нанокompозиты	175
Секция 4. Физическая химия в медицине, фармакологии и биотехнологии	209
Секция 5. Физико-химические аспекты развития возобновляемой и атомной энергетики	246
Алфавитный указатель авторов.....	287

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Гусаров Виктор Владимирович, член-корр. РАН, г.н.с. лаб. новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН – председатель программного комитета

Изотова Светлана Георгиевна, к.х.н., зав. каф. физической химии СПбГТИ(ТУ) – сопредседатель программного комитета

Попков Вадим Игоревич, к.х.н., зав. лаб. материалов и процессов водородной энергетики ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН – заместитель председателя программного комитета

Джевага Екатерина Владимировна, м.н.с. лаб. материалов и процессов водородной энергетики ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН – ответственный секретарь программного комитета

ЖЮРИ КОНФЕРЕНЦИИ

Столярова Валентина Леонидовна, академик РАН, проф. каф. общей и неорганической химии Института химии СПбГУ – председатель жюри конференции

Альмяшева Оксана Владимировна, профессор РАН, д.х.н., зав. каф. физической химии СПбГЭТУ "ЛЭТИ" – сопредседатель жюри конференции

Красилин Андрей Алексеевич, к.ф.-м.н., зав. лаб. новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН – заместитель председателя жюри конференции

СЕКЦИЯ 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Координатор секции – **Абиев Руфат Шовкетович**, д.т.н., проф., зав. каф. оптимизации хим. и биотехнол. аппаратуры СПбГТИ(ТУ)

Клинов Александр Вячеславович – д.т.н., проф. зав. каф. процессов и аппаратов химической технологии Казанского национального исследовательского технологического университета

Поникаров Сергей Иванович – д.т.н., проф., зав. каф. машин и аппаратов химических производств Казанского национального исследовательского технологического университета

Промтов Максим Александрович – д.т.н., проф., декан факультета международного образования, профессор каф. технологических процессов, аппаратов и техносферной безопасности Тамбовского государственного технического университета

Рухов Артём Викторович – д.т.н., зав. каф. химии и химической технологии Тамбовского государственного технического университета

Ребров Евгений Викторович – д.т.н., Professor of Chemical Engineering. School of Engineering. University of Warwick Coventry, UK

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В КОНСТРУИРОВАНИИ И СИНТЕЗЕ МАТЕРИАЛОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Координатор секции – **Красилин Андрей Алексеевич**, к.ф.-м.н., зав. лаб. новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Изотова Светлана Георгиевна – к.х.н., доц., зав. каф. физической химии СПбГТИ(ТУ)

Матузенко Михаил Юрьевич – к.х.н., доц. каф. физической химии СПбГТИ(ТУ)

Чарыков Николай Александрович – д.х.н., проф. каф. физической химии СПбГТИ(ТУ)

**СЕКЦИЯ 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ
МАТЕРИАЛОВ**

**СЕКЦИЯ 3.1 НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ (МОНОКРИСТАЛЛЫ, КЕРАМИКА, СТЁКЛА,
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ)**

Координатор подсекции – **Данилович Дмитрий Петрович**, к.т.н., доцент каф. хим. технологии тугоплавких неметаллич. и силикат. материалов СПбГТИ(ТУ)

Дымшиц Ольга Сергеевна – к.х.н., вед. н.с. научного отделения №4 "Стекло" АО "НПО "ГОИ им. С.И. Вавилова"

Павлова Елена Александровна – к.т.н., доц. каф. физической химии СПбГТИ(ТУ)

Кенес Кайрат Маратулы – PhD, ст. преп. КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ломакин Макарий Сергеевич – м.н.с. лаб. новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе

СЕКЦИЯ 3.2 НАНОМАТЕРИАЛЫ

Координатор подсекции – **Масленникова Татьяна Петровна**, к.х.н., заместитель директора по научной работе ИХС РАН

Вуль Александр Яковлевич – д.ф.-м.н., зав. лаб. физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН

Тугова Екатерина Алексеевна – к.х.н., доц., н.с. лаборатории новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Мацукевич Ирина Васильевна – к.х.н., зав. лаб. магниевых соединений ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

Черепкова Ирина Андреевна – к.х.н., доц. каф. физической химии СПбГТИ(ТУ)

**СЕКЦИЯ 3.3 ПОЛИМЕРНЫЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ
НАНОКОМПОЗИТЫ**

Координатор подсекции – **Субботин Дмитрий Игоревич**, к.х.н., старший преподаватель каф. физической химии СПбГТИ(ТУ)

Бугров Александр Николаевич – к.х.н. н.с. лаборатории синтеза высокотермостойких полимеров ИВС РАН

Дмитриева Ирина Борисовна – д.х.н., доц. каф. физической и коллоидной химии СПбГХФА

Саркисян Зара Микаэловна – к.х.н., доц., зав. каф. общей и медицинской химии им. проф. В.В. Хорунжего СПбГПМУ Минздрава России

СЕКЦИЯ 4. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В МЕДИЦИНЕ, ФАРМАКОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ

Координатор секции – **Виноходов Дмитрий Олегович**, д.б.н., декан факультета химической и биотехнологии СПбГТИ(ТУ)

Рамш Станислав Михайлович – д.х.н., проф., зав. каф. химической технологии органических красителей и фототропных соединений СПбГТИ(ТУ)

Сухинин Александр Александрович – д.б.н., проф., зав. каф. микробиологии, вирусологии и иммунологии СПбГУВМ

Сахабеев Родион Григорьевич – к.б.н., доц. каф. молекулярной биотехнологии СПбГТИ(ТУ)

**СЕКЦИЯ 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗВИТИЯ
ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ И АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

Координатор секции – **Альмяшев Вячеслав Исакович**, к.х.н., начальник отдела исследований тяжелых аварий НИТИ им. А.П. Александрова

Волков Никита Сергеевич – ст. преп. каф. "Атомные и тепловые станции" НГТУ им. Р. Е. Алексеева

Комлев Андрей Александрович – к.х.н., научный сотрудник Nuclear Power Safety KTH Royal Institute of Technology (Sweden)

Коштыл Юрий Михайлович – к.х.н., с.н.с. лаб. литий–ионной технологии ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Максимов Максим Юрьевич – к.т.н., доц. Высшей школы физики и технологий материалов ИММиТ СПбПУ

Погляд Сергей Степанович – эксперт по научным разработкам отделения радиохимических технологий АО "ГНЦ Научно–исследовательский институт атомных реакторов"

Пшеничников Антон Павлович – к.ф.–м.н., научный сотрудник The Japan Atomic Energy Agency / Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (Japan)

Шмельков Юрий Борисович – к.т.н., начальник лаборатории Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Шуваева Елена Борисовна – инженер III категории отдела исследований тяжелых аварий ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова»

Казаринов Иван Алексеевич – д.х.н., проф., зав. каф. физической химии СГУ, г. Саратов

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Нараев Вячеслав Николаевич, проректор по социальной и воспитательной работе СПбГТИ(ТУ), д.х.н., профессор – председатель организационного комитета

Проскурина Ольга Венедиктовна, врио зав. каф. физико-химического конструирования функциональных материалов СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент – сопредседатель организационного комитета

Еникеева Мария Олеговна, ассистент кафедры физико-химического конструирования функциональных материалов СПбГТИ(ТУ) – учёный секретарь организационного комитета

ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

Акбаева Дина Наурызбаевна, д.х.н., доцент каф. физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. Аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

Бешта Севостьян Викторович, д.т.н., нач. Nuclear Power Safety KTH Royal Institute of Technology, Стокгольм, Швеция

Блохин Андрей Викторович, д.х.н., зав. каф. физической химии Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь

Боголицын Константин Григорьевич, д.х.н., зав. каф. теоретической и прикладной химии САФУ, Архангельск

Вуль Александр Яковлевич, д.ф.-м.н., зав. лаб. физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Гудилин Евгений Алексеевич, чл.-корр. РАН, д.х.н., зав. каф. наноматериалов МГУ, Москва

Зевацкий Юрий Эдуардович, д.х.н., ген. директор АО «Новбытхим», Санкт-Петербург

Иванов Владимир Константинович, чл.-корр. РАН, директор ИОНХ РАН, Москва

Николаев Анатолий Иванович, чл.-корр. РАН, зав. каф. химии и строительного материаловедения Апатитского филиала МГТУ, Апатиты

Ремпель Андрей Андреевич, академик РАН, директор ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург

Тананаев Иван Гундарович, чл.-корр. РАН, директор Департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов ДВФУ, Владивосток

Тойка Александр Матвеевич, д.х.н., зав. каф. химической термодинамики и кинетики СПбГУ, Санкт-Петербург

Уваров Николай Фавстович, д.х.н., зав. лаб. ионики твердого тела ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

Черепанов Владимир Александрович, д.х.н., зав. каф. физической и неорганической химии ИЕНиМ УрФУ, Екатеринбург

Шлыков Сергей Александрович, д.х.н., зав. каф. физической и коллоидной химии ИГХТУ, Иваново

Ярославцев Андрей Борисович, академик РАН, зав. лаб. ионики функциональных материалов ИОНХ РАН, Москва

Адрес: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Сайт конференции: <https://yakovkin.technolog.edu.ru>

e-mail: yakovkin@technolog.edu.ru

Конференция проводится при поддержке компании «НОВБЫТХИМ»

**162 ГОДА СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АЛЕКСАНДРА АЛЕКСАНДРОВИЧА
ЯКОВКИНА**



В архиве музея СПбГТИ(ТУ) хранится «Формулярный список о службе профессора Технологического института ИМПЕРАТОРА НИКОЛАЯ I Статского Советника Яковкина», в котором есть запись от 30 ноября 1896 года следующего содержания: «ВЫСОЧАЙШИМЪ приказомъ по гражданскому ведомству 30 ноября 1896 г. за №66 назначень адъюнкть-профессоромъ Технологического Института ИМПЕРАТОРА НИКОЛАЯ I, по химии».

В том же архиве есть интересный документ, касающийся жизни А.А.Яковкина. Это поздравительное послание от студентов Технологического института, сделанное ими 30 ноября 1921 года (13 декабря по новому стилю), т.е. 101 год назад, в честь 25-летия профессорской деятельности А.А.Яковкина в Технологическом институте.

Хочется привести фотографии этого послания целиком, поскольку это поздравление характеризует и А.А.Яковкина, и студентов Технологического института тех лет, и жизнь в нашей стране и в Технологическом институте, в частности.

Глубокоуважаемый
Александр Александрович!

Сегодняшний день является знаменательным в Вашей жизни и в жизни нашего Института. В такие даты человек невольно переносится мысленно в прошлое и перед его внутренним взором проходят вереницей события минувшего.

Мы, студенты II-го Общежития технологов, волею судьбы сделавшиеся участниками и свидетелями одного из последних эпизодов этого прошлого, не можем удержаться, чтобы не выразить свои чувства в день, когда Вы проводите эту инициативу.

Два года тому назад, осенью, безжалостная рука франатиков изгнала Вас из собственного дома, лишила крова и самых элементарных условий существования; ни научные заслуги, ни возраст не привлекли к Вам внимания. Ваш домашний очаг был разрушен и, оторванные от своей семьи, Вы были брошены на произвол судьбы. В эту трудную минуту жизни студентом предложили Вам лучшее и единственное что они могли сделать - это укрыться во II-е Общежитие. Торопливо было видно, как многолетняя, полная плодотворного труда жизнь была нарушена горькой неблагодарностью.

Ныне с чувством и глубокого удовлетворения мы можем уже отнести все это в

область прошлого и можем надеяться, что
черные дни прошли безвозвратно и что Вы,
глубокоуважаемый Александр Александрович,
еще увидите лучшие дни.

С другой стороны сов.истинная жизнь с
Вами не прошла безследно и для нас. То,
что прежде было, может быть, только ми-
лом. Истныи впечатлении. и, превратилось в
незыблемые чувства искреннего и глубокого
уважения и преданности.

Примите же в знак этих чувств скром-
ный подарок наш и пусть он будет в Вас
надеждоу на лучшие будущице.

А. Тендиль
И. Ситков
Н. Соколов
А. Иванов
С. Терехов
Л. Мухоморов

Г. Кривошеин
И. Мельников
И. Мельников
И. Мельников
А. Соболев



19 $\frac{13}{30}$ $\frac{XII}{XI}$ 21г.

Врио заведующего кафедрой физико-химического
конструирования функциональных материалов,
к.х.н., доцент О.В. Проскурина

XI Межвузовская конференция научных работ студентов
имени А. А. Яковкина (с международным участием)

**«Физическая химия –
основа новых технологий и материалов»**



Александр Александрович Яковкин (1860-1936)

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
Кафедра физико-химического конструирования
функциональных материалов
Кафедра физической химии



Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева



ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



СЕКЦИЯ 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО СПОСОБА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ НЕФТЕШЛАМА

Бариева С.И.

*ФГБОУ ВО «Тольяттинский Государственный университет»
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14Б,
ГБПОУ СО «Тольяттинский химико-технологический колледж»
445007, Россия, г. Тольятти, ул. Новозаводская, 39
e-mail: sanie@mail.com*

На территории Самарского региона хранится около 1,2 млрд тонн отходов нефтешлама, которые накапливаются с 40-х годов прошлого столетия.

Самым распространенным методом обезвреживания отходов нефти является биологический. Согласно статистике, более половины предприятий, занимающиеся добычей, транспортировкой, переработкой нефти и нефтепродуктов используют микроорганизмы для обезвреживания отходов III класса опасности, согласно данным ИТС НДТ [2]. При этом, для эффективного обезвреживания отходов нефти биологическим методом существует условие – температурный режим. То есть, для качественной работы микроорганизмов необходима температура в $+5$ — $+10^{\circ}\text{C}$, что в нашем климатическом поясе, но и в большинстве регионов России, составляет в среднем полгода [1]. Следовательно, для качественного обезвреживания отходов нефти необходимо потратить 3 года, что является весьма долгим сроком, так как с 1 января 2021 года экологические требования для предприятий изменились в сторону их ужесточения. В связи с этим возникла острая необходимость изыскивать новые эффективные способы обезвреживания отходов нефти.

Согласно существующей технологии, процесс обезвреживания отходов нефти заключается в смещении донных иловых отложений нефтесодержащих амбаров с плодородным грунтом, дальнейшей нейтрализации его рН и добавлении питательной среды – препарата «Гумиком». При этом, самым сложным и трудоемким процессом с точки зрения качественного выполнения работ по обезвреживанию можно считать процесс замеса донных иловых отложений нефтешламовых амбаров. Так, пастообразный неоднородный состав нефтешлама, постоянно изменяющий свои количественные характеристики содержит в себе много воды (таблица 1), что привело к поиску физико-химического способа его обезвоживания. Предложенную принципиальную схему можно условно разделить на три этапа:

1 этап – осуществить обезвоживание отходов нефтешлама, с применением эмульгаторов, позволит отделить углеводороды, воду содержащую углеводороды и твердые остаток содержащий углеводороды на три разные составляющие;

2 этап – дробление твердого обезвоженного остатка шнековой дробилкой и вмешивание в него грунта, либо отработанного ила с очистных сооружений, питательной среды и пивного жмыха;

3 этап – укладка и обезвреживания твердого остатка в гео-тубах.

Принципиальной разницей ранее существовавших физико-химических методах разделения нефтесодержащих отходов стало то, что в ней, помимо декантора с добавления диэмульгаторов установлена акустическая установка, которая позволит более эффективно разделить полученную смесь, и уменьшит прилипаемость твердых частиц нефтешлам к стенкам отстойника.

Таблица 1. Качественный состав отходов нефтешлама

Наименование	Методика	Количество 1	Количество 2
Содержание воды в нефтешламе, %	ГОСТ-2477-2014	8,61	28,35
Содержание мех. примесей, %	ГОСТ 6370-83	40,75	26,27
Органическая часть, в том числе:			
Асфальтены, %		7,7-8,9	8,1-9,3
Смолы, %		27,3-29,7	30,4-32,5
Парафиновые углеводороды, %		10,4-23,5	17,9-23,7
Нафтеновые углеводороды, %		9,7-18,9	9,3-22,9
Ароматические углеводороды, г, %		11,17г, 3,1-33,9%	2,7-29,4%
Pb, мг/кг	ПНДФ 16.3.24.	164	184
Mn, мг/к		495	358
Cr, мг/кг		211	192
Fe, мг/кг		5614	4879
Al, мг/кг		4119	3484
Cu, мг/кг		561	434
Содержание нефтепродуктов, %	ПНД Ф 16.1:2:2:2:2.3:3.64-10	38	39,89
Плотность нефтешлама при 20 ⁰ С, кг/м ³	ГОСТ 3900	891	917
Плотность обезвоженного нефтешлама, кг/м ³	ГОСТ 3900	1220	1305
Содержание хлористых солей, г	ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02	2,82	3,43

Очищенные углеводороды и воду, содержащую углеводороды, возможно направить на процессы получения вторичных продуктов из них, а твердые отходы содержащие углеводороды поступят на биологическое обезвреживание с применением пивного жмыха. Эффективность обезвреживания твердых отходов нефти пивным жмыхом была уже выполнена и экспериментально доказана, таблица 2.

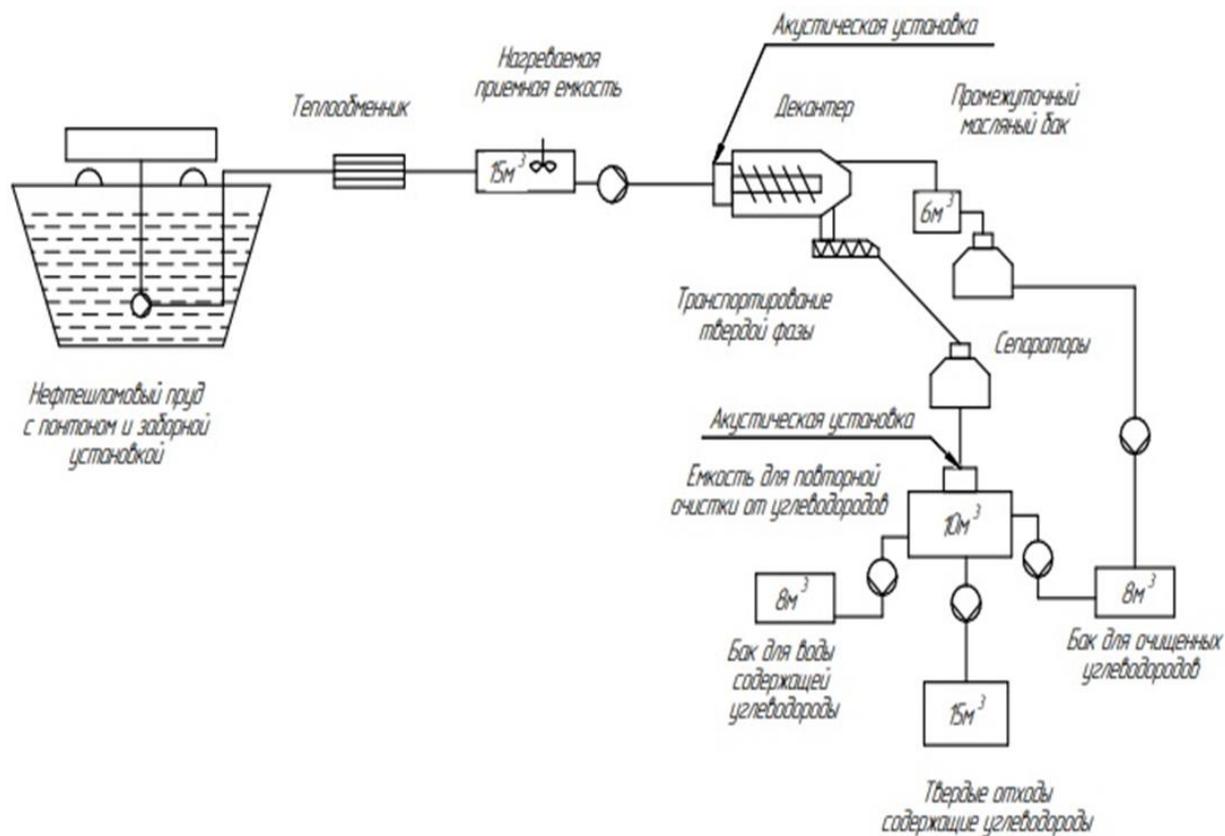


Рисунок 1. Принципиальная схема обезвоживания нефтешлама первого этапа физико-химического метода

Таблица 2. Обезвреживание нефтешлама биологическим методом

Наименование показателей в нефтешламе	Методика	Показатель исходного продукта	Результат после первого этапа обезвреживания нефтешлама						Результат после второго этапа обезвреживания нефтешлама					
			№№ пробы						№№ пробы					
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Содержание мехпримесей, %	ГОСТ 6370	43,34	≈44,00						≈46,50					
Содержание нефтепродукта, %	ПНД Ф16.1:2:2:2.3:3.64-10	39,89	22,97	21,43	24,64	24,46	24,95	27,38	9,89	9,13	11,45	12,37	13,58	15,74
Класс опасности	ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04; Т 16.1:2:2.3:3.7-04	3	3	3	3	3	3	3	4	4	3-4	3-4	3-4	3-4
Расход воды на технологический процесс, мл/кг	-	-	5	5	5	10	10	10	4	4	4	10	10	10

В образцы 1 и 4 добавили по 0,45 кг или 15% отработанного пивного жмыха. В образцы 2 и 5 добавили по 0,45 мл/кг или 15%, согласно инструкции по применению, препарат, применяемый в компостировании зеленой массы растений и выгребных ям.

Контрольные образцы 3 и 6 оставили без изменений.

Образцы 1,2,3 были накрыты полиэтиленовой крышкой, что создавало парниковый эффект. Образцы 4,5,6 находились без какого-либо укрытия, что полностью повторяло условия содержания обезвреживаемого нефтешлама на технологической площадке.

По истечению двух этапов, что равняется двум годам биоремедиации, данные исследования показаны выше, визуальное, образцы также изменились. Грунт стал более рыхлым, воздухопроницаемым, при «буртовании» исчез ранее ощущаемый запах нефтепродуктов, что также говорит о качественном изменении грунта. Из таблицы видно, что в процессе обезвреживания отходов нефтешла биологическим методом наиболее эффективными стали образцы 1,2, 4 и 5, в которые были внесены помимо аборигенных почвенных микроорганизмов дополнительные виды бактерий, применяемых для компостирования почв и выгребных ям, а также пивной жмых. Учитывая, что самыми эффективными в обезвреживании отходов нефтешлама стали образцы 1 и 2, которые обезвреживались в боксах создающие парниковый эффект – опытным путем была доказана эффективность использования гео-туб в качестве укрывного материала, способного удерживать в себе тепло даже при низких температурах. То есть предлагаемая технология может быть использована в регионах с коротким ремедиационным периодом.

Литература

- [1] Васильченко З.А., Ковалева В.И., Ляшенко А.В. «Критерии отнесения опасных отходов к классам опасности для окружающей природной среды: методическое пособие по применению /– М.». 2018. – С. 153 – 155.
- [2] Справочник ИТС НДТ 5-2016 [Электронный ресурс] URL: https://www.gost.ru/portal/gost/home/activity/NDT/sprav_NDT_2016 (Дата обращения 22.10.2022).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.п.н доценту, заведующей кафедрой «Химическая технология и ресурсосбережение» М.В.Кравцовой за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

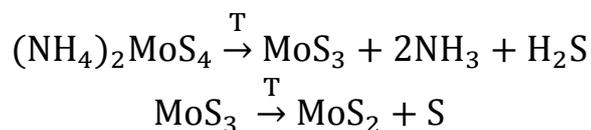
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ МЕДНОЕ ЯДРО – ОБОЛОЧКА ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Баршенин А.К.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»,
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29
e-mail: sci.akbarsh@gmail.com*

В последние десятилетия всё больше внимания исследователей направлено на композитные материалы, поскольку они позволяют нивелировать или снижать недостатки составляющих материалов, объединять и усиливать их свойства. Исходя из этого, новые методы получения композитных материалов являются важным направлением исследований. В данной работе предложен новый способ получения композитных наночастиц со структурой типа «ядро-оболочка» на примере частиц с медным ядром и оболочкой дисульфида молибдена. Способ направлен на быстрое формирование оболочки контролируемой толщины на уже полученных коллоидными методами простых наночастицах.

В качестве исходных наночастиц был приготовлен коллоидный раствор медных наночастиц в диметилформамиде согласно методу, описанному в [1], со средним диаметром 34 нм. Для получения композитных наночастиц в коллоидный раствор медных наночастиц добавляется тиомолибдат аммония до необходимой концентрации в растворе, после чего готовый раствор переводится в состояние аэрозоля при помощи ультразвукового небулайзера и переносится потоком инертного газа в вертикальный реактор, в горячую зону, нагретую до температуры 750°C. Где происходит испарение растворителя - диметилформамида, пиролиз тиомолибдата аммония с образованием дисульфида молибдена согласно реакциям [2]:



На рисунке 1 представлены изображения, полученные сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), композитных наночастиц с медным ядром и оболочкой дисульфида молибдена. В таблице 1 приведены условия получения образцов и параметры полученных композитных наночастиц, полученные при помощи обработки изображений сканирующей электронной микроскопии по не менее 50 частицам и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии.

Таблица 1. Параметры полученных композитных наночастиц и условия эксперимента.

Образец №	1	2	3	4	5	6
Молярность $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, моль/л	0.0005	0.001	0.002	0.003	0.005	0.01
Ср. толщина оболочки, нм	8.9	13.4	19.3	23.2	29.2	38
Массовая доля Cu, отн. ед.	0.5	0.24	0.13331	0.1054	0.0665	0.06

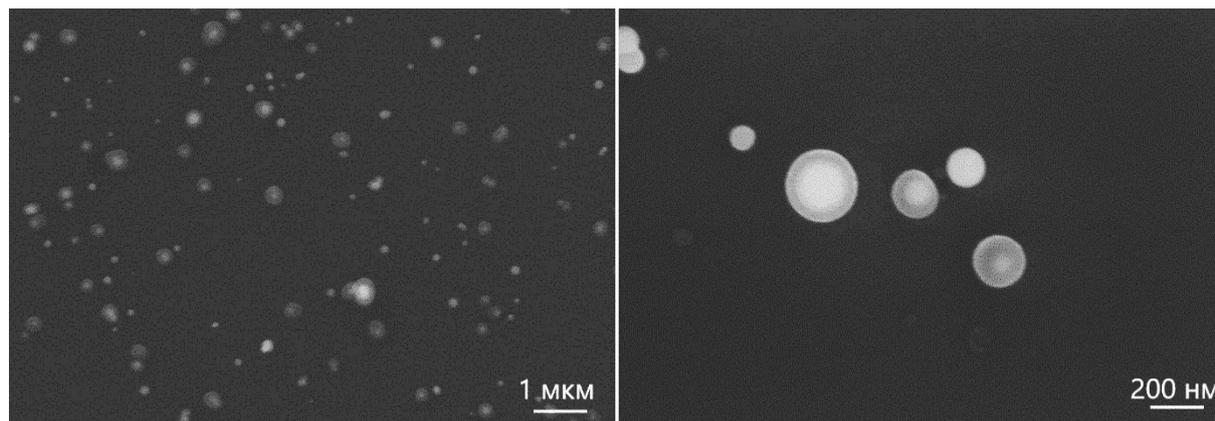


Рисунок 1. СЭМ-изображения композитных наночастиц образца №6

Экспериментальные данные показывают, что предложенный метод позволяет получать композитные наночастицы со структурой «ядро-оболочка» с возможностью контроля толщины оболочки путем изменения концентрации прекурсора в растворе на примере частиц с медным ядром и оболочкой дисульфида молибдена.

Литература

- [1] Kawasaki H., Yamamoto H., Fujimori H., Arakawa R., Iwasaki Y., Inada M. Surfactant-free single-nano-sized colloidal Cu nanoparticles for use as an active catalyst in Ullmann-coupling reaction // Chem. Commun. – 2012. – V. 48. – P. 3784–3786.
- [2] Prasad T.P., Diemann E., Müller A. Thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1973. – V. 35. – №. 6. – P. 1895-1904.

Автор доклада выражает свою благодарность научному руководителю Тюрикову К.С. за советы и замечания при выполнении работы и Спешиловой А.Б. за помощь в получении СЭМ изображений и спектров рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии.

КОНСИСТЕНТНЫЕ СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОЛЛОИДНЫМ ГРАФИТОМ

Истомин А.М., Рослякова В.И., Гончарова М.С.

*Тамбовский Государственный Технический Университет
Россия, 392000, Тамбовская область, г. Тамбов, ул. Советская, д.106/5, помещение2
email: andrewever@mail.ru*

Тамбовская область ежегодно увеличивает объемы производства сельскохозяйственной продукции, что невозможно без применения современной специализированной техники. Однако, для функционирования сложных сельскохозяйственных машин требуется большое количество технологических жидкостей: моторное топливо и масло, трансмиссионные масла, охлаждающие жидкости и, в том числе, консистентные смазки. При том последние применяются в больших количествах, особенно в прицепных устройствах. К сожалению, перечисленные технологические жидкости не производятся в Тамбовской области, что ставит ее в зависимость от других регионов. В то же время имеет место экологическая проблема накопления отработанных моторных масел, особенно на фоне постоянного увеличения автомобильного парка. Эти масла, например, можно перерабатывать с получением консистентных смазочных материалов [2,4]. Для развития аграрного региона, которым является Тамбовская область, важно иметь собственное производство консистентных смазочных материалов, с применением местного растительного сырья.

В связи с этим задача разработки методов синтеза таких составов видится весьма актуальной. Вследствие особенностей отработанных масел, как правило, затруднительно получение консистентных смазок высокого качества. Наиболее целесообразно их применение для получения продуктов с загустителями на основе кальциевых мыл – солидолов. Хотя солидолы и обладают существенным недостатком – низкая несущая способность и склонность к задирам. Устранение данных недостатков смазок возможно через их модификацию коллоидным графитом, обладающим высокой дисперсностью. В то же время, как показала практика, наиболее производительным и экологически безопасным способом получения суспензии коллоидного графита является электрохимический способ [1].

Авторами настоящей работы проведено исследование влияния условий синтеза коллоидного графита на его дисперсные характеристики и получен новый материал с минимальным размером частиц в исследуемом диапазоне. С использованием данного материала получены опытные образцы консистентных смазок, на основе отработанного масла, загущенные кальциевыми мылами ненасыщенных жирных кислот.

Для получения суспензии коллоидного графита использовалась разработанная на кафедре «Химия и химические технологии» Тамбовского государственного технического университета лабораторная исследовательская установка, реализующая метод электрохимической эксфолиации графита под действием переменного электрического тока в растворе гидроксида натрия. Как известно, такая технология, в последнее время привлекла внимание ученых по всему миру, как простой и эффективный способ синтеза коллоидного графита с количеством графеновых слоев не более 150. В работах российских и зарубежных авторов представлены способы синтеза коллоидного графита в различных электролитах и режимах проведения электролиза. В большей части работ предлагается проводить синтез в нестационарных режимах, когда имеет место чередование катодных и анодных импульсов различной длительности. В этом случае процесс можно описать двумя стадиями – интеркаляция ионов в межслойное пространство графита и непосредственно расщепление материала. В представленной работе синтез коллоидного графита проводился в водном растворе гидроксида натрия. Процесс вели в двухэлектродной термостатированной электрохимической ячейке, в качестве электродов использовали графитовую фольгу марки «Графлекс». На электроды попеременно подавались последовательные прямоугольные импульсы с частотой 0,1 Гц, при этом плотность тока составляла 0,11 А/см². В процессе синтеза осуществлялось постоянное перемешивание. В результате получалась суспензия наноматериала в растворе гидроксида натрия [1,3].

Известно, что пластичные смазки — это коллоидные системы, в состав которых входит дисперсионная среда (базовое масло), дисперсная фаза (вода), а также присадки и добавки (загуститель и т.д.). Структурный каркас кальциевой смазки образован волокнистыми кристаллитами мыла. Почти во всех солидольных смазках в качестве модификатора структуры применяется вода, действие которой заключается в повышении растворимости мыла, а также поглощении кристаллитами мыла, что вызывает их набухание и приводит к облегчению кристаллизации, стабилизации образованной структуры за счет полярных сил межмолекулярного взаимодействия (индукционные силы Ван-дер-Ваальса).

В литературных источниках описаны примеры синтеза пластичных смазок с введением в них графеновых структур. Количество вводимого материала начинается от 750 ppm, при этом графеновые структуры в данном случае являются функциональной добавкой, уменьшающей трение. В данной работе в синтезируемый авторами солидол вводилось менее 750 ppm графеновых нанопластинок. Такая добавка, по всей видимости, является структурообразующей, а не функциональной. Влияя на структуру нитей кальциевого мыла, введенный коллоидный графит определяет свойства получаемой смазки.

Образцы солидола готовились на основе очищенного отработанного моторного масла, подсолнечного масла и гидроксида кальция. При этом в опытные образцы полученной консистентной смазки вводилась суспензия коллоидного графита, готовился также контрольный образец. Как выяснилось, графеновые нанопластины, полученные электрохимическим способом, при значении концентрации менее 750 ppm оказывают влияние на реологические и трибологические свойства пластичных смазок. Минимальное пятно износа и максимальная температура каплепадения наблюдается при концентрации графеновых нанопластинок 150 ppm. При этом содержание воды возрастает, а величина пенетрации уменьшается с повышением концентрации нанопластинок. Данные факты позволяют сделать вывод, что частицы коллоидного графита, возможно, оказывают структурирующее действие на разветвленный нитевидный каркас кальциевых мыл и создают физические связи между отдельными их цепочками.

Литература

- [1] Bakunin E.S., Obrazcova E. Yu., Ruhov A.V., Istomin A.M. XIIth
- [2] International scientific and innovative youth conference, 2020, Tambov, 205.
- [3] Рухов А.В., Бакунин Е.С., Образцова Е.Ю., Жабкина И.А., Рухов А.В., Корнев А.Ю., Истомина А.М. Патент РФ 2764085, 2022.
- [4] Рухов А.В., Бакунин Е.С., Образцова Е.Ю., Рухов А.В., Балашова Е.А., Истомина А.М. Патент РФ 2763535, 2021.
- [5] Рухов А.В., Бакунин Е.С., Образцова Е.Ю., Жабкина И.А., Рухов А.В., Аль-Амери Саджа Нафеа Мохсин, Истомина А.М. Патент РФ 2769605, 2022.

Работа выполнена при поддержке Управления образования и науки и Совета молодых ученых и специалистов Тамбовской области, проект № 5-МУ-20 (02). Автор выражает благодарность своим научным руководителям А.В. Рухову и Е.С. Бакунину за постоянное внимание к работе и ценные замечания. Автор благодарит ТГТУ за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ СПОСОБОМ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

Корнеев Д.В., Мартьянов Д.Э., Хвостиков И.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Россия, 191186, Санкт-Петербург, Дворцовая наб., 18
e-mail: dikorn2000@gmail.com*

Карбиды весьма распространены в современном мире, а наибольшее применение имеют карбиды тугоплавких металлов, в том числе карбид вольфрама.

Благодаря уникальным механическим свойствам карбида вольфрама, существует несколько областей его практического использования. Его используют для выпуска деталей большой коррозионной и износостойчивости, а также твердости, таких как фрез [1], абразивных материалов, резцов, свёрл, долот и т. д. Данное соединение применяют для газотермического напыления [2] и наплавки с целью повышения износостойкости благодаря созданию твердой поверхности. Также карбид вольфрама служит материалом для пулевых и снарядных сердечников, ювелирных изделий и т. д.

Существует много способов получения карбида вольфрама.

Одним из способов получения карбида вольфрама является восстановление водородом галогенидов вольфрама в присутствии углеводородов при 900-1200°C. Недостатками такого метода синтеза карбидов вольфрама являются высокая энергоёмкость и сложность конструктивного выполнения аппаратуры, обусловленные высокими температурами осаждения, а также длительностью процесса и возможностью загрязнения конечного продукта примесями. Кроме того, указанный способ не позволяет получать карбиды вольфрама с другим содержанием углерода, например W_8C [3].

Способ получения карбида вольфрама путем восстановления гексафторида вольфрама водородом в присутствии продуктов крекинга пропана при 400-900 C° позволяет получать чистые карбиды вольфрама при невысоких температурах в виде компактных осадков с плотностью, близкой к теоретической и различного стехиометрического и фазового составов

Также существует метод получения карбида вольфрама в виде порошка, содержащего нанокристаллический кубический карбид вольфрама [4]. Способ включает предварительное вакуумирование камеры, наполнение ее аргоном при нормальном атмосферном давлении и комнатной температуре. Вольфрам и углеродсодержащую электроразрядную плазму получают с помощью

коаксиального магнитоплазменного ускорителя, который состоит из графитового ствола и с составного центрального электрода из наконечника. Электрод выполнен из графита и хвостовика из стали, с электрически плавкой перемычкой из прессованной смеси металлического вольфрама и технического углерода, который размещен между графитовым стволом и наконечником с зарядного напряжения 3,0 кВ и конденсаторной батареи емкостью 6 мФ.

Преимуществом такого типа синтеза является синтез порошка с желаемым маленьким размером частиц, содержащего нанокристаллический кубический карбид вольфрама, что обеспечивает его более эффективное использование в процессах электрокатализа, например, при получении водорода [5].

Самым передовым способом синтеза карбида вольфрама является его получение, основанное на плазменных системах, в которых вещества обрабатываются электродуговым разрядом, что и является целью изучения данной работы.

Методика получения заключается в следующем:

Измельченный оксид вольфрама WO_3 подается в поток горячего метана CH_4 нагретого с помощью электрической дуги температура, которой может достигать до 10000К. При этом брутто-уравнение будет выглядеть следующим образом:



Синтез карбида вольфрама выполнялся на установке подробно описанной в [6] и представленной на рисунке 1. Она состоит из следующих элементов: 1 – однофазный плазмотрон переменного тока; 2 – входное устройство; 3 – сопло; 4 – реакционная камера; 5 – сепаратор; 6 – выходной патрубок; 7 – закалочное устройство; 8 – емкость для приема продукта.

Для нагрева газовой среды могут быть использованы плазмотроны различных типов, каждый из которых имеет свои особенности [7]. Традиционно плазмотроны постоянного тока наиболее широко распространены в плазменном синтезе материалов [8]. Однако стоимость устройств высокой мощности сопряжен с технологическими и экономическими трудностями. СВЧ-плазмотроны не обладают достаточной надежностью и устойчивостью работы для создания промышленных образцов, работающих продолжительное время. Плазмотроны переменного тока, в зависимости от их конструкции, могут иметь широкий диапазон мощностей, высокий КПД и срок службы. Среди существующих конструкций плазмотронов переменного тока, однофазные плазмотроны наиболее подходящие для создания лабораторной установки. Эти плазмотроны способны работать не только на инертных и бескислородных (восстановительных) газах, но и на окислительных средах с электрической мощностью от 5 до 50 кВт и расходом плазмообразующего газа от 0,5 до 30

г/с. При этом срок службы электродов таких устройств составляет более 200 часов, а КПД составляет около 90% [9].

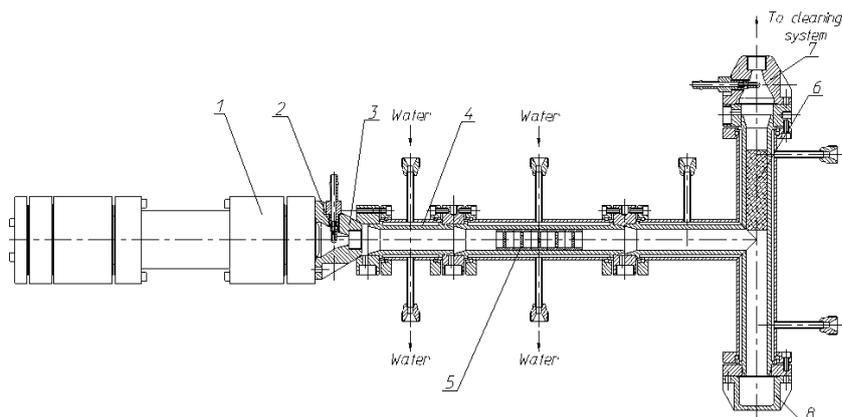


Рисунок 1. Схема плазмохимической установки для получения порошковых материалов

Литература

- [1] Devan, D.J., Almaskari, F., Sheikh-Ahmad, J. *et al.* A study on tool wear of tungsten carbide cutters in edge trimming of CFRP. *J Mech Sci Technol* 36
- [2] Esteve J., Zambrano G., Rincon C., Martinez E., and others Mechanical and tribological properties of tungsten carbide sputtered coatings.(2000) *Thin Solid Films*, 373 (1-2) , pp. 282-286.
- [3] Авторское свидетельство № 413753 А1 СССР, МПК С01В 31/34. Способ получения карбидов вольфрама : № 1496016 : заявл. 26.11.1970 : опубл. 25.06.1977 / А. И. Красовский, И. Л. Синани, И. В. Кириллов [и др.] ; заявитель Ордена Трудового Красного Знамени Институт Физической Химии АН СССР. – EDN AQSNAQ.
- [4] Патент № 2747329 С1 Российская Федерация, МПК С01В 32/949, В82У 30/00. Способ получения порошка, содержащего нанокристаллический кубический карбид вольфрама : № 2020137954 : заявл. 19.11.2020 : опубл. 04.05.2021 / А. А. Сивков, А. Р. Насырбаев, Д. С. Никитин, И. И. Шаненков ; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – EDN DSACHG.
- [5] Yoshinori Hara, Noriko Minami, Hiroaki Itagaki. Synthesis and characterization of high-surface area tungsten carbides and application to electrocatalytic hydrogen oxidation.(2007) *Applied Catalysis A: General*, 323 , pp. 86-93.
- [6] A A Safronov, V E Kuznetsov, Yu D Dudnik, V N Shiryayev and O B Vasilieva Institute for Electrophysics and Electric Power, Russian Academy of Sciences, 191186, St. Petersburg, Russia
- [7] Venkatramani, N. “Industrial Plasma Torches and Applications.” *Current Science*, vol. 83, no. 3, 2002, pp. 254–62. *JSTOR*. Accessed 5 Nov. 2022.
- [8] Jun-Ho Seo and Bong-Guen Hong. Thermal plasma synthesis of nano-sized powders. High Enthalpy Plasma Research Center, Chonbuk National University Jeonbuk, 561-756, Korea.1738-5733(pISSN)
- [9] Ф. Г. Рутберг, А. В. Павлов, С. Д. Попов, А. И. Саков, Е. О. Серба, В. А. Сподобин, А. В. Суров, “Спектральные измерения газовой и электронной температур в факеле однофазного плазмотрона переменного тока”, *ТВТ*, 47:2 (2009), 193–199; *High Temperature*, 47:2 (2009), 175–180

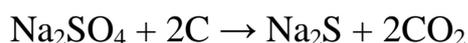
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА НАТРИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НЕОРГАНИЧЕСКОГО ЦИКЛА

Мешков Д.Д., Николаева А.Д.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,
e-mail: meshkov_den@bk.ru*

Сульфид натрия используется во многих областях химической промышленности: в кожевенной промышленности, в производстве красителей, целлюлозы, полисульфидных каучуков, в качестве реагента для отделения цветных металлов, при производстве тиосульфата, гидросульфида, полисульфида натрия, в качестве фунгицида, для очистки воды от вредных бактерий [1]. Сульфид натрия - порошок белого цвета с резким специфичным запахом, при стоянии на воздухе желтеет и мутнеет, хорошо растворим в воде (12,4 г/100 мл н.у.).

Сульфид натрия получают взаимодействием сульфата натрия с твердым углем по реакции:



или с газообразными восстановителями (оксид углерода, водород) [2]. Известны способы получения поглощением сероводорода гидроксидом натрия, выщелачиванием сульфида бария солями натрия и электролитическим методом, что позволяет получать более чистый сульфид натрия [1,4]. Способ восстановления является наиболее востребованным для версификации сульфата натрия как отхода производства веществ неорганического цикла, в том числе при производстве цинка.

Например, данные по качеству сульфата натрия, получаемого на очистных сооружениях одного из действующих производств, в соответствии с ГОСТ 6318-77, марки А, сорт 2: порошок или гранулы белого цвета, допускается сероватый оттенок; массовая доля серно-кислого натрия - не менее 97%; нерастворимого в воде остатка - не более 1,2%; хлоридов в пересчете на хлористый натрий - не более 1,2%; ионов магния - не более 0,2%; железа, в пересчете на Fe_2O_3 , - не более 0,03%; воды - не более 4%.

Требуемое качество получаемого товарного сульфида натрия должно отвечать требованиям, в соответствии с ГОСТ 596-89, марка А: монолитная масса, чешуйки, гранулы от светло-коричневого до темно-коричневого цвета; массовая доля сернистого натрия - не менее 63-67%; нерастворимого в воде остатка - не более 0,1%; железа (Fe) - не более 0,03%. При этом разрабатываемые технологические решения должны быть ориентированы на переработку сульфата натрия, с получением товарного сульфида натрия, в количестве – 3 000,00 т/год.

В ходе исследований проводились опыты по взаимодействию технического сульфата натрия с различными типами углеродсодержащего сырья при варьировании времени и температуры термообработки, структуры шихты. В каждой серии шихта формировалась по-разному: с размещением сульфата натрия над углем, под углем или в виде однородной смеси. При расположении сульфата под углем процесс сопровождался выгоранием угля без образования сульфида. В обратном варианте наблюдался главным образом процесс окислительного обжига. Наиболее существенное образование сульфида натрия происходило при термообработке однородной шихты, поскольку при этом обеспечивалась наибольшая площадь взаимодействия исходных компонентов. Углеродсодержащее сырье при этом тонко измельчалось в фарфоровой ступке курантом.

Температура плавления сульфата натрия составляет 883°C . Опыты проводились при температурах 800 и 900°C в течении 15 , 60 и 120 минут с различными видами угля: каменный, графит, активированный, кокосовый, древесный, при разном соотношении компонентов $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{C}$ ($1:1$, $1:2$, $2:1$) Полученные массы растворялись в воде, в растворах определялась степень окисления серы путем аналитических реакций. По результатам экспериментов построены графики зависимости степени окисления серы от температуры, времени превращения и мольного соотношения реагентов, рис. 1.

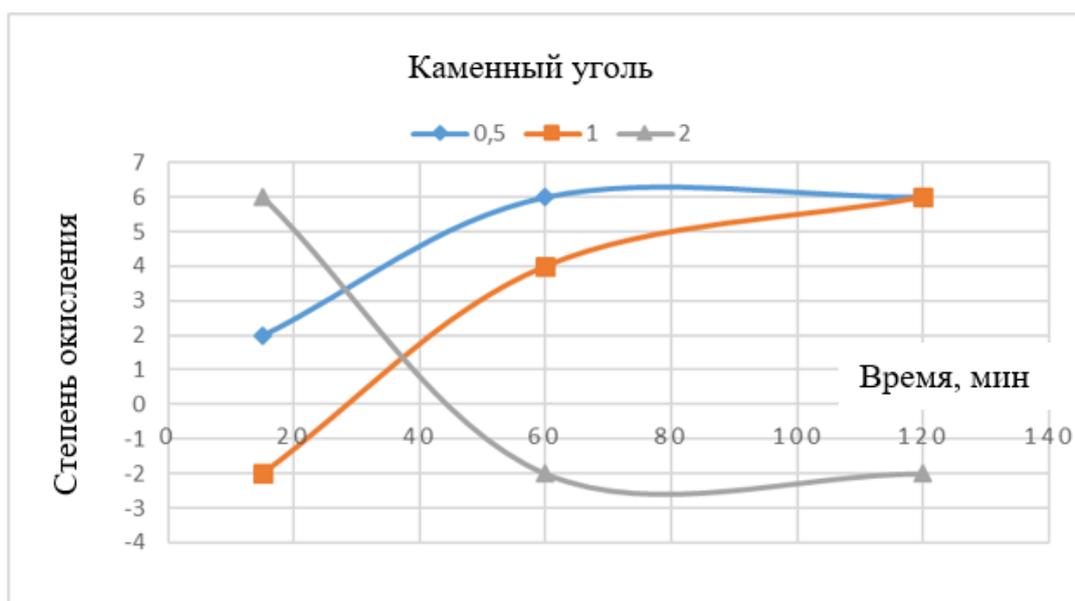
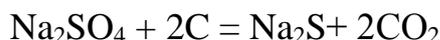
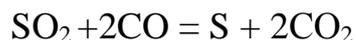
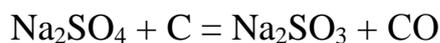


Рисунок 1. Зависимость степени окисления серы от времени реакции при 800°C и различных соотношениях исходных компонентов

Установлено, что при различных параметрах значительная степень превращения сульфата натрия наиболее характерна для температуры 800°C и времени контакта при термообработке около 15 минут, что вероятно связано с реакциями диспропорционирования, подтверждающимися наличием примесей осадков с различными степенями окисления серы.

При термообработке предположительно протекают следующие реакции:



Для удаления нерастворимых примесей полученные пеки растворялись в дистиллированной воде, раствор отфильтровывался, после чего упаривался в сушильном шкафу до получения желтого осадка полисульфида натрия.

В настоящее время к анализам исходных материалов и получаемых продуктов термообработки привлекаются такие методы, как ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгено-флюоресцентный анализ химического состава, термогравиметрия, что позволит повысить объективность выводов по специфике переработки отходов цинкового производства, содержащих сульфат натрия.

Литература

- [1] Хошимов И.Э., Сайдазимов М.С. Производство сульфида натрия из местного сырья.: The Scientific Heritage, 2021, 80(3), 31.
- [2] Евсеев О.Д., Волков А.Д., Тараканчиков Л.Г. Патент 1546419, 1990.
- [3] Бусыгин В.М., Ткачев К.В., Гайсин Л.Г., Прохоров А.Г. Патент 2142907, 1999.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю С.В. Логинову за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА В ПЛАЗМЕННОМ СИНТЕЗЕ

Обрывалин М.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: maxim.obryvalin2@gmail.com*

Карбид Вольфрама (WC) - химическое вещество, которое имеет множество особенных физических и химических свойств. Отличается невероятной твердостью (9 по шкале Мооса) и в то же время очень хрупок. Химически является стойким соединением: не реагирует при комнатной температуре с большинством органическими и неорганическими кислотами, не растворяется в разбавленных растворах щелочей. Для его растворения используются кипящие серные, соляные, азотные кислоты или царская водка. Благодаря своей износостойкости и химической стойкости карбид вольфрама используется в технике для изготовления инструментов, требующих высокой твердости и коррозионной стойкости, таких как сверла, фрезы, резцы и т.д.

Одним из способов получения карбида вольфрама является реакция (1):



В результате этой реакции также получается синтез-газ, который очень важен для химической технологии и является одним из компонентов для промышленного синтеза органических веществ. В данной работе было исследованы термодинамические условия реакции (1) и как они влияют на продукты.

Плазменные методы синтеза

Эта группа синтеза материалов с особыми физическими свойствами основывается на использовании низкотемпературной плазмы для синтеза веществ, требующих при получении высокую температуру реакции. Низкотемпературной плазмой называют плазму с температурой в интервале: $(10^3 - 10^5)\text{K}$, и энергий электронов не более 10эВ [1]. Плазму в этом диапазоне получают с помощью электродуговых и СВЧ плазмотронах. Для использования низкотемпературной плазмы к реактору необходимо выполнение следующих требований: прекурсоры в реакторе должны быстро и полностью смешиваться, в системе должен быть эффективный массо- и теплообмен и теплопотери должны быть минимальными.

Создание плазменных устройств для химической технологии связано с значительными трудностями при расчете газодинамических и химических процессов, протекающих в химической установке. Поэтому в большинстве случаев они создаются эмпирическим путем с учетом предыдущих экспериментальных данных. Поэтому на первом этапе создания любой

плазмохимической технологии требуется оценка основных параметров: температура, состав реакционной смеси и т.д. При высокой температуре большинство химических реакции протекают относительно быстро и, отчасти, кинетическим фактором можно пренебречь и оценить ход реакции по термодинамическому расчету в условиях состояния, близкого к равновесному. Следует отметить, что в гетерофазных плазменных потоках в ходе химических превращений, в большинстве случаев, лимитирующей стадией будет нагрев твердых частиц до необходимой температуры химической реакции.

Расчет выполнялся с помощью программы ChemicalWorkBench (version 3.5). Для расчетов использовался термодинамический равновесный реактор РТ, который принимает химическую реакцию как термодинамическую закрытую систему, находящуюся в состоянии химического и механического равновесия. Для расчетов термохимических постоянных используется принцип максимума энтропии:

$$S = S_{\max} ; \text{ где } M_j = \text{const}, U = \text{const}, V = \text{const} \quad (2)$$

Где S ; S_{\max} - Энтропия, M_j - масса элемента, U - функция внутренней энергии, V - заданный объем.

Энтропия многокомпонентной системы состоит из энтропии трех разных систем в разных фазах: газовой фазе, веществ в чистой конденсированной фазе и конденсированных растворах.

Для конкретного реактора РТ, рассчитывается тепловое равновесие при постоянном давлении и температуре, которые можно задать. В данной работе все газы принимались как идеальные газы, поэтому для расчета энтропии газовых компонентов используется формула:

$$S_g = \sum_{i=1}^k (S_i^0 - R \cdot \ln \frac{R \cdot T}{V} \cdot M_i) \cdot M_i \quad (3.1)$$

Где: S_i^0 - абсолютная энтропия, V - заданный объем системы, $P = R T M_i / V$ - давление i -того компонента системы.

Для нахождения энтропии компонентов, которые формируют чистую конденсированную фазу, используют формулу:

$$S_{co} = \sum_{r=1}^R S_r^0 M_r \quad (3.2)$$

Зависимость истинной изобарной теплоемкости от температуры записывалась в полиномиальном виде.

Для нахождения равновесного состава и общей энергии системы используется метод множителей Лагранжа.

Для него необходимы дополнительные условия, которые показывают существования системы.

$$-U \sum_{i=1}^k (M_i \cdot U_i) + \sum_{r=1}^R (M_r \cdot U_r) + \sum_{n1=1}^{N1} (M_{n1} \cdot U_{n1}) + \sum_{n2=1}^{N2} (M_{n2} \cdot U_{n2}) \equiv 0 \quad (3.3)$$

Также, в связи с законом сохранения массы количества веществ каждого элемента в системе должно оставаться постоянным:

$$\sum_{r=1}^R (M_r \cdot n_{rj}) + \sum_{i=1}^k (M_i \cdot n_{ij}) + \sum_{n1=1}^{N1} (M_{n1} \cdot n_{n1j}) + \sum_{n2=1}^{N2} (M_{n2} \cdot n_{n2j}) \equiv n_j; \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (3.4)$$

Где, n_{ij} - стехиометрические коэффициенты в реакции.

Все химические превращения должны удовлетворять условию сохранения зарядов

$$\sum_{i=1}^k (M_i \cdot n_{ei}) \equiv 0 \quad (3.5)$$

Где n_{ei} - знак заряда и значение заряда.

Состояние газовой фазы вычисляется по уравнению Менделеева-Клапейрона

$$pV - RT \sum_{i=1}^k M_i = 0 \quad (3.6)$$

Следует учесть, что элементарный состав растворов S1 и S2 остается постоянным

$$M_{S1} - \sum_{n1=1}^{N1} M_{n1} = 0; \quad M_{S2} - \sum_{n2=1}^{N2} M_{n2} = 0 \quad (3.7)$$

Таким образом, проблема расчета энергии и остальных термодинамических состояний системы сводится к поиску максимума энтропии системы с учетом описанных выше ограничений.

Для этого используется метод множителей Лагранжа, для которого составляется функция Лагранжа L:

$$\begin{aligned} L = & \sum_{i=1}^k (S_i^0 - R \cdot \ln \frac{RT}{V} \cdot M_i) \cdot M_i + \sum_{r=1}^R S_r^0 \cdot M_r + \sum_{n1=1}^{N1} S_{n1}^0 \cdot M_{n1} - \\ & \sum_{n1=1}^{N1} R \cdot M_{n1} \cdot \ln \frac{M_{n1}}{M_{S1}} + \sum_{n2=1}^{N2} S_{n2}^0 \cdot M_{n2} - \sum_{n2=1}^{N2} R \cdot M_{n2} \cdot \ln \frac{M_{n2}}{M_{S2}} - \\ & (-U \sum_{i=1}^k (M_i \cdot U_i) + \sum_{r=1}^R (M_r \cdot U_r) + \sum_{n1=1}^{N1} (M_{n1} \cdot U_{n1}) + \sum_{n2=1}^{N2} (M_{n2} \cdot U_{n2})) \cdot \\ & \lambda_U + (pV - RT \sum_{i=1}^k M_i) \cdot \lambda_{pV} + (\sum_{i=1}^k (M_i \cdot n_{ei})) \cdot \lambda_e + \sum_{j=1}^m (\sum_{r=1}^R (M_r \cdot \\ & n_{rj}) + \sum_{i=1}^k (M_i \cdot n_{ij}) + \sum_{n1=1}^{N1} (M_{n1} \cdot n_{n1j}) + \sum_{n2=1}^{N2} (M_{n2} \cdot n_{n2j})) \cdot \lambda_j + (M_{S1} - \\ & \sum_{n1=1}^{N1} M_{n1}) \cdot \lambda_{S1} + (M_{S2} - \sum_{n2=1}^{N2} M_{n2}) \cdot \lambda_{S2} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Где: λ_j ($j = 1, 2, \dots, m$); $\lambda_e, \lambda_U, \lambda_{pV}, \lambda_{S1}, \lambda_{S2}$ - множители Лагранжа. [2]

Для поиска основных параметров плазмохимического процесса (температуры и удельного расхода метана) расчет выполнялся методом итераций с целью оптимизации этих параметров. На рисунках 1-3 представлены результаты расчета на последнем этапе. Дополнительным оптимизированным параметром было условие отсутствия в составе продуктов графита, загрязняющего карбид вольфрама.

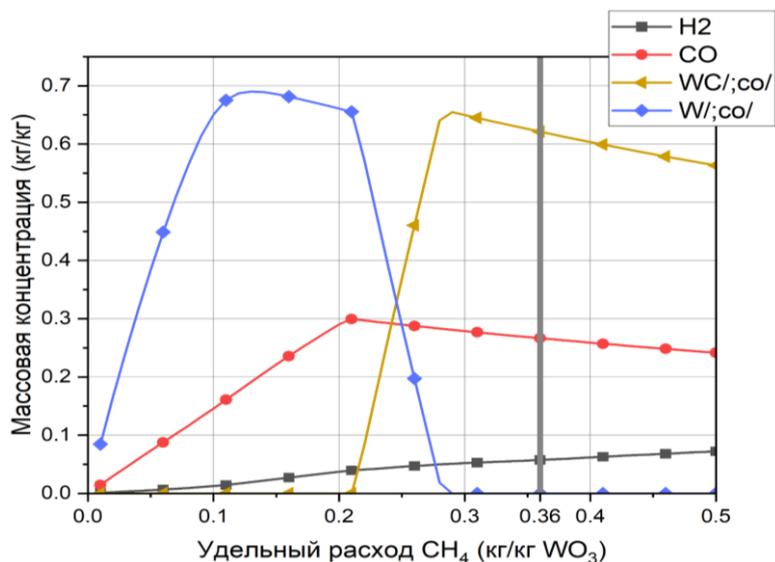


Рисунок 1. Зависимость концентрации основных продуктов реакции от удельного расхода метана при $T=2990\text{K}$

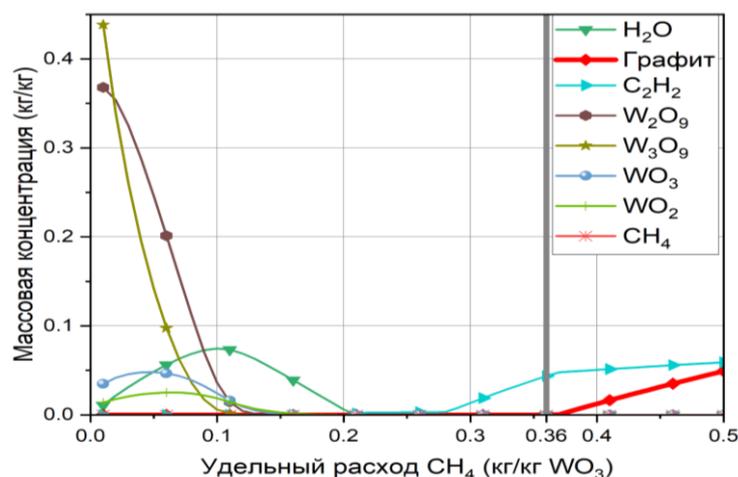


Рисунок 2. Зависимость концентрации примесных продуктов реакции от удельного расхода метана при $T=2990\text{K}$

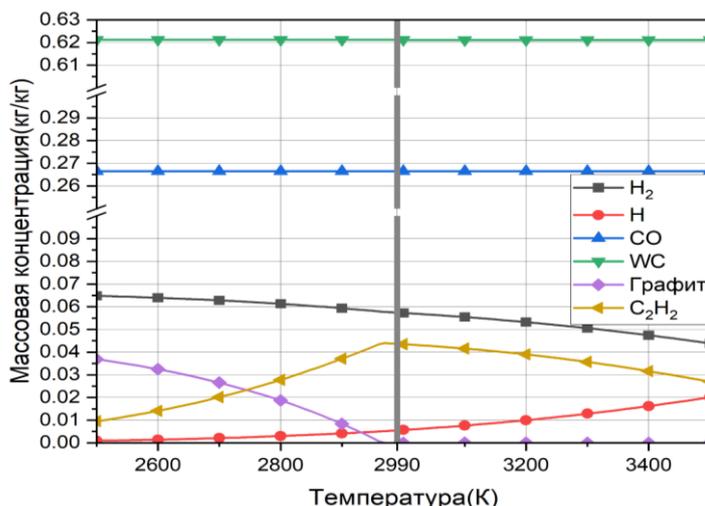


Рисунок 3. Зависимость концентрации продуктов реакции от температуры при удельном расходе метана $0,36 \text{ кг/кг}$ оксида вольфрама

Как можно видеть из рисунков, образование графита прекращается при температуре 2990K и удельном расходе метана $0,36 \text{ кг/кг}$ оксида вольфрама.

Столь высокие температуры в восстановительной среде в отсутствии сжигания топлива такие условия могут быть получены только при использовании плазменных устройств. Для данного процесса также были проведены расчеты энергетических параметров. В таблице 1 представлены основные энергетические параметры плазмохимического получения карбида вольфрама из оксида вольфрама и метана.

Таблица 1. Материальный баланс и энергетические параметры получения 1 кг карбида вольфрама

Параметр		Ед. изм.	Значение
Вход	Оксид вольфрама	кг	1
	Метан	кг	0,36
Выход	Карбид вольфрама	кг	0,845
	Монооксид углерода	кг	0,362
	Водород	кг	$7,81 \cdot 10^{-2}$
	Ацетилен	кг	$5,94 \cdot 10^{-2}$
	Прочие	кг	$1,53 \cdot 10^{-2}$
Выход карбида вольфрама из оксида вольфрама		кг/кг	0,457
Энергозатраты на получение карбида вольфрама		кДж/моль	763
		МДж/кг	2,42
		кВт·ч/кг	0,672

Литература

- [1] Zhukov, M.F., Zasytkin I.M Thermal Plasma Torches : Design, Characteristics, Applications Cambridge : Cambridge International Science Publishing, 2007. 593p.
- [2] Chemical Workbench (version 3.5) : Description of Reactor Models / Kinetic Technologies, 2007. - 61p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА АДИПИНАТА КАЛЬЦИЯ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

Орлова Д.Д., Кондратьева А.А.

*Тольяттинский государственный университет, 445020, Россия, г. Тольятти,
ул. Белорусская, 14Б.
e-mail: orlova2001.d@yandex.ru*

Ранее в [1] работе была показана возможность получения циклопентанона из побочных продуктов производства капролактама пиролизом кальциевых солей адипиновой кислоты в атмосфере воздуха с использованием реактора периодического действия. Был проведен пиролиз адипината кальция в присутствии катализаторов на основе оксидов и солей металлов. Установлено, что наибольший выход продукта достигается на катализаторе дегидрирования марки «К-16у».

По результатам пиролиза в присутствии оксидов и солей металлов были приготовлены катализаторы на основе алюминатов хрома, а также исследованы их структуры [2].

Таблица 1. Результаты пиролиза

Катализатор	Температура процесса, °С	Выход циклопентанона, %
«К-16у» Fe ₂ O ₃ x Cr ₂ O ₃ x ZnO	500	34,14
	600	51,61
Al ₂ O ₃ :Cr ₂ O ₃ (1:1) 1/1400°С (Индукционная печь)	500	31,60
Al ₂ O ₃ :Cr ₂ O ₃ (1:1) 2/2000°С (Дуга)	500	37,87
Al ₂ O ₃ :Cr ₂ O ₃ (3:1) 3/900°С (Муфельная печь)	500	41,57
	600	46,33
Без катализатора	600	10,18

В данной работе изучен процесс пиролиза адипината кальция в атмосфере инертного газа (азота) в присутствии катализатора «К-16у». Выбор катализатора обусловлен наилучшими показателями в процессе.

Пиролиз проводили в электрической печи с использованием кварцевого реактора проточного действия при температуре 500 и 600 °С и времени контакта 2-4 часа. Загрузка адипината кальция и катализатора составляли 3,0 г и 0,03 г соответственно. Для сбора полученного продукта использовали коническую колбу. Со временем в колбе происходило образование жидкого продукта светло-желтого цвета, имеющего характерный запах.

Анализ состава полученных жидкостей проводился с помощью газового хроматографа Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором. Хроматограммы, полученных в ходе исследования образцов в проточной системе, представлены на рисунках 1, 2, 3, 4, 5 и 6.

Сравнение полученных результатов пиролиза адипината кальция в воздушно-углеводородной атмосфере и атмосфере азота в проточной системе представлено в таблице 2.

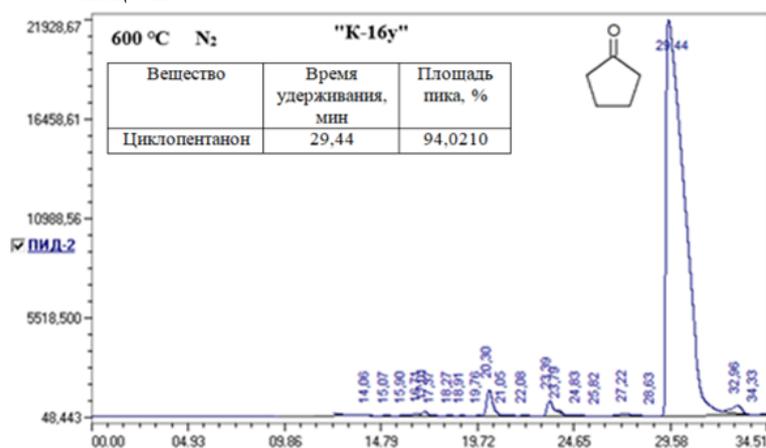


Рисунок 1. Хроматограмма продукта, полученного при 600 °С в воздушно-углеводородной атмосфере

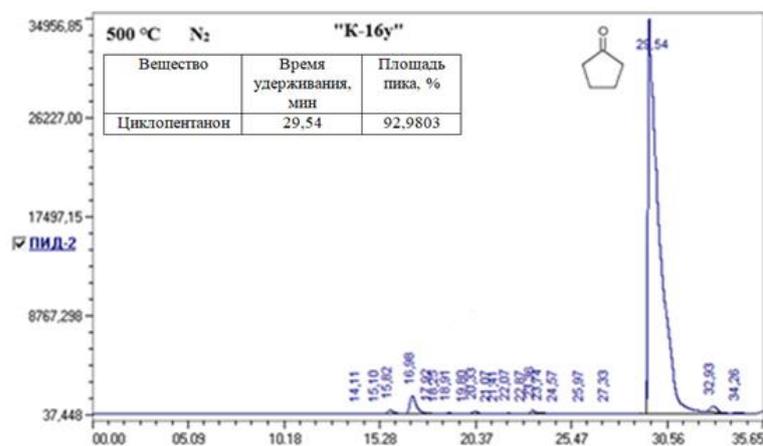


Рисунок 2. Хроматограмма продукта, полученного при 500 °С в воздушно-углеводородной атмосфере

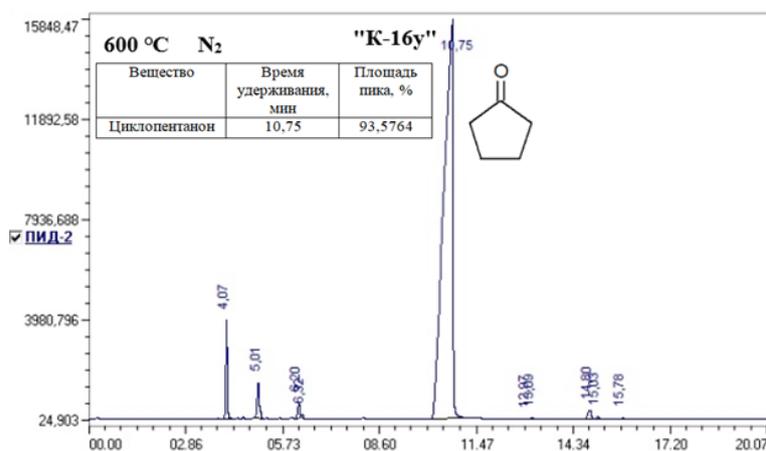


Рисунок 3. Хроматограмма продукта, полученного при 600 °С в атмосфере азота (2 часа)

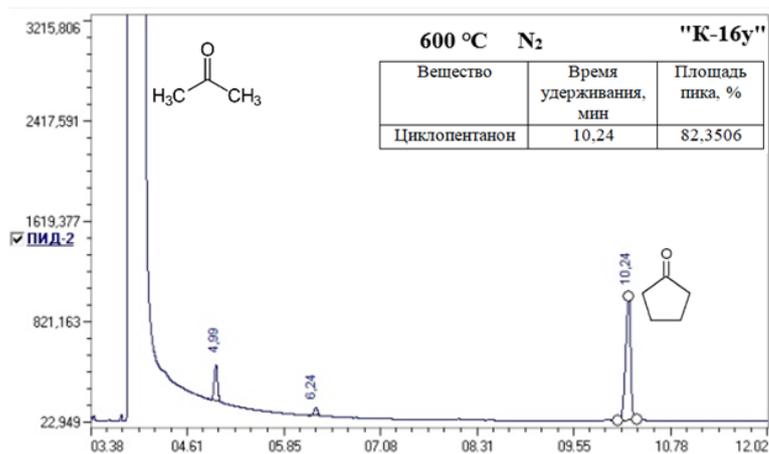


Рисунок 4. Хроматограмма продукта, полученного при 600 °С в атмосфере азота (4 часа)

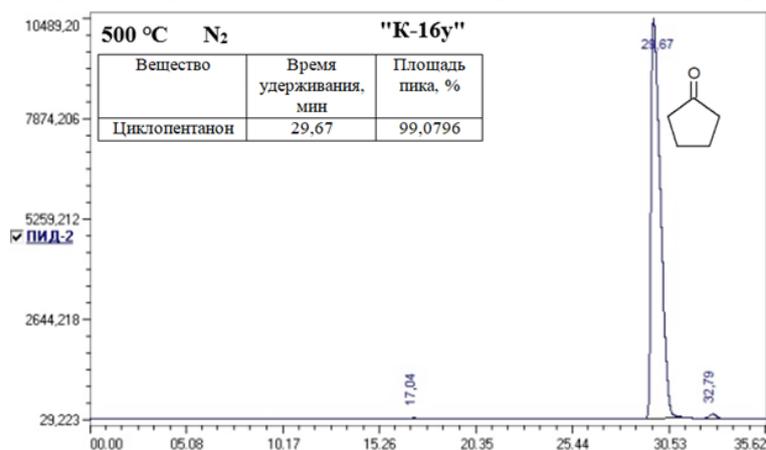


Рисунок 5. Хроматограмма продукта, полученного при 500 °С в атмосфере азота (4 часа)

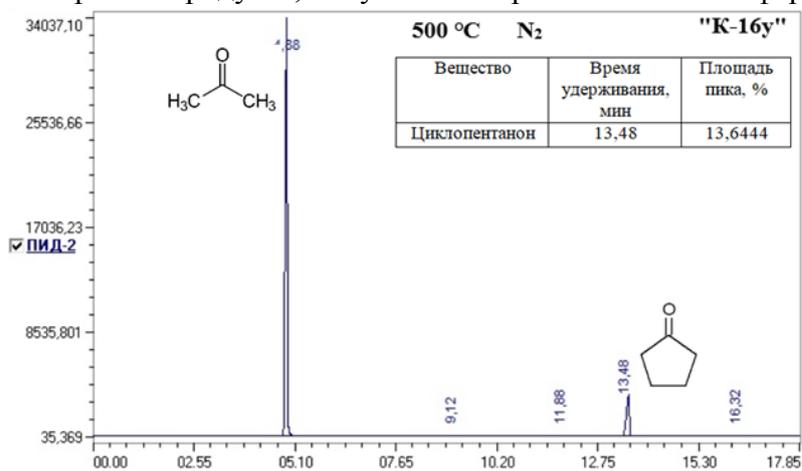


Рисунок 6. Хроматограмма продукта, полученного при 500 °С в атмосфере азота (4 часа)

Таблица 2. Сравнение результатов пиролиза в атмосфере азота

Атмосфера	Установка	Катализатор (1 % масс.)	Температура процесса, °С	Масса полученного ж/п, г	Выход циклопентанона от теор., %
Воздушно-углеводородная	Периодическая	«К-16у»	600	0,73	51,61
			500	0,50	34,14
600	0,10		4,37		
	0,12		3,64		
Среднее	0,11		4,01		
500	0,17		12,28		
	0,20		17,91		
Среднее	0,19		15,09		
Азот	Проточная				

Как следует из представленных данных, проведение процесса пиролиза в атмосфере азота приводит к снижению выхода циклопентанона при сравнении с данными, полученными в воздушно-углеводородной атмосфере. Активность катализатора снижается в среде инертного газа по сравнению воздушно-углеводородной средой, что по-видимому связано с образованием активных центров в присутствии кислорода. Также отмечено снижение выхода циклопентанона с ростом температуры в интервале от 500 до 600 °С в инертной среде.

Литература

- [1] Obtaining cyclopentanone in the presence of metal oxides / I.V. Tsvetkova, A.A. Golovanov, A.A. Kondrateva, N.V. Chirkunova [et al.] // *Chimica Techno Acta.* – 2021. – Vol. 8(4). – № 20218410.
- [2] Кондратьева А.А., Лезина Е.Ю. Пиролиз адипината кальция в присутствии катализаторов дегидрирования // «Химия и химическая технология в XXI веке»: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2 томах. Том 1 (г. Томск, 16–19 мая 2022 г.). / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – 472 с.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю И.В. Цветковой за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОЭПОКСИДНЫХ ПОРОПЛАСТОВ

Родин А.С., Сторожек Г.О.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: andrearodin@mail.ru*

Газонаполненные пластмассы и эластомеры представляют собой одну из наиболее широко распространенных в самых разных областях человеческой деятельности и активно развивающихся групп полимерных материалов и изделий, в которых дисперсной фазой является газ, а основу сплошной фазы составляет полимер. Распространенность и перспективность рассматриваемой группы полимерных композиционных материалов объясняется сочетанием теплоизоляционных свойств с другими характеристиками, которые зависят от состава, структуры и технологии получения материала [1].

Эпоксидные смолы используются в качестве связующего для получения высокопрочных композиционных материалов, заливочных и пропиточных компаундов, покрытий и клеев, для изготовления стеклопластиков и пресс-материалов, применяемых в автомобильной, электронной, аэрокосмической и морской промышленности [2,3]

В данной работе представлен способ получения газонаполненных пеноэпоксидов (таблица 1) на основе композиций содержащих измельченный полиакриламид (ПАА) серии АК-631, марки Н-150, эпоксидную смолу марки ЭД-20 и триэтилентетрамин (ТЭТА).

Таблица 1. Свойства и состав пеноэпоксидных композиций

Наименование	Номер образца		
	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Соотношение компонентов смеси ПАА: ЭД-20: ТЭТА, грамм	2,5:5:1,5	2,5:5:2	2,5:5:2,5
Кажущаяся плотность, кг/м ³	108	149	255
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	0,108	0,317	0,029

Пеноматериал был получен путем смешения измельченного и просеянного полиакриламида (0,25 мм) и эпоксидной смолы. Полученную смесь нагревали в термостате при 60 °С на протяжении 60 минут, с последующим добавлением триэтилентетрамина. После чего смесь активно перемешивалась в течение 3-х минут. По истечению 10–15 минут начиналось активное газовыделение, вспенивание и отверждение композиции.

Кажущаяся плотность (ρ , кг/м³) полученных пенополимеров была определена по ГОСТ 409–77. Разрушающее напряжение при сжатии (σ , МПа) было изучено согласно ГОСТ 23206–78 на универсальной разрывной машине Shimadzu AG-X Plus 50 kN.

Разрушающее напряжение при сжатии материала, содержащего в качестве вспенивающего агента измельченный полиакриламид, 0,108–0,317 МПа при кажущейся плотности 100–150 кг/м³.

Полученные поропласты (таблица 1) имеют упругие свойства и обладают низким объёмным весом, что позволяет их использовать в автомобильной и авиационной промышленности.

Литература

- [1] Колосова А. С., Современные газонаполненные полимерные материалы и изделия / А.С. Колосова., Е.С. Пикалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2020. – №. 10. – С. 54-67.
- [2] Аликин М.Б., Зависимость свойств пеноэпоксидов от состава композиции. / М. Б. Аликин, Ю.В. Полякова, Д.А. Панфилов, И.М. Дворко // *Пластические массы*. 2021;(7-8):8-10.
- [3] Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов / Под общей редакцией Н.А. Лаврова — СПб.: Профессия, 2011. – 344 с.

Авторы благодарят сотрудников кафедры химической технологии полимеров Санкт-Петербургского государственного технологического института за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов. Авторы выражают благодарность Панфилову Д. А. за постоянное внимание к работе и ценные замечания

**ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАТАЛАЗЫ,
ИНКАПСУЛИРОВАННОЙ В МАКРОПОРИСТУЮ МАТРИЦУ
ПОЛИАМФОЛИТИЧЕСКОГО КРИОГЕЛЯ, В ОКИСЛЕНИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ
СПИРТОВ**

Тасболатова Н.А., Жолдаскалиева К.А., Жантуриева Ж.М.

*НАО «Казахский национальный университет им. аль-Фараби»,
пр. аль-Фараби, 71, г. Алматы, 050040, Республика Казахстан
e-mail: nurlytasbolatovaa@gmail.com*

Идея создания проточного каталитического реактора с помощью криогелей, в матрицу которых иммобилизованы наночастицы металлов, была развита казахстанскими учеными [1]. Возможность применения макропористых криогелей в качестве проточного реактора без проведения пробных экспериментов была описана в работе [2]. Результаты исследований в области криогелей в мировой научной литературе уже опубликованы в ряде работ по использованию макропористых криогелей на основе поли(акриловой кислоты) [3], поли(4-винилпиридина) [4] и поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты) [5], содержащих в своей матрице наночастицы меди, золота, никеля и кобальта. В этих исследованиях криогели анионного или катионного характера служили в качестве матрицы и суперпористого реактора для генерации водорода путём гидролиза боргидрида натрия, который, в свою очередь, служил субстратом.

В данной работе были синтезированы криогели АПТАХ-АМПС (АПТАХ – 3-акриламидопропилтриметиламмоний хлорид, АМПС – 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат натрия), содержащие 10 мг каталазы, при начальном молярном соотношении мономеров [АПТАХ]: [АМПС] = 75:25 моль/моль в присутствии 10 мол.% МВАА (МВАА – метилен-бис-акриламид), персульфата аммония в качестве инициатора и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТЕМЕД) в качестве ускорителя в криокондиционерах (-12 °С) с выходом 95,3%. Стабилизация каталазы в матрице амфотерного криогеля происходит за счет электростатического притяжения между отрицательно заряженным белком при рН 7,0 и избытком катионных групп [1]. Согласно данным метода СЭМ средний размер пор в образце криогеля АПТАХ-АМПС варьируется от 10 до 50 мкм. Большой размер пор обеспечивает свободный поток жидкого субстрата и окислителя под действием силы тяжести и гидростатического давления. Окислителем служит атомарный кислород, который образуется в результате разложения перекиси водорода каталазой.

Активность каталазы была определена перманганатометрическим методом и для этого использовали перманганат калия (KMnO_4 , > 99%), водный раствор пероксида водорода (H_2O_2 , 0,07М), H_2SO_4 (20 масс.%) и фосфатный

буфер с рН 7,0. В качестве субстратов использовали этанол, изопропанол и н-пропанол марки х.ч. (99,5-99,9%), Sigma-Aldrich (США). Хроматографический анализ проводили на газожидкостном хроматографе DANI Master GC (Италия). Для идентификации продуктов использовали хромато-масс-спектрометр Agilent 6890N/5973N (США). Морфологию криогелей определяли с помощью SEM JSM-6390 LV (JEOL, Япония).

Эксперименты по изучению каталитической активности криогель-иммобилизованных наночастиц каталазы проводили при 20°C в каталитическом реакторе проточного типа, который представлял собой стеклянную трубку высотой более 40 см и диаметром 10 мм. Для поддержания постоянной температуры реактор был снабжён термостатированной рубашкой. В начале опыта помещали сухой образец геля и пропускали через него 1-2 мл дистиллированной воды для предварительного набухания криогеля и его плотного прилегания к стенке проточного реактора. Затем через предварительно набухший в дистиллированной воде образец криогеля пропускали спирт и окисляющий агент (раствор 0,06М H₂O₂) в объёмных соотношениях (в мл) 3:7, 5:7, 7:7 и 9:7. Общий объём раствора (10, 12, 14 и 16 мл), налитый в реактор, создает достаточное гидростатическое давление жидкости для протекания через криогель [6].

Активность инкапсулированной в криогель каталазы в разложении пероксида водорода была определена перманганатометрическим методом по титрованию остатка перекиси после ее разложения. Начальные активности каталазы, инкапсулированной в образцы криогелей диаметром 10 мм и высотой 10 мм, равнялись 89,6, 200 и 221 Ед/мл⁻¹, что соответствовало выходам иммобилизации равным 40, 32, 90 и 99,5%. Наибольшую каталитическую активность проявляла каталаза с выходом иммобилизации 99,5%, поскольку она инактивируется только после разложения 50 мл перекиси водорода.

Хроматографический анализ продуктов проводили на газожидкостном хроматографе Master GC 2013 с помощью пламенно-ионизационного детектора в программном режиме при температуре колонки от 40-70 °С до 190-220 °С по расходу газа-носителя (Н₂) 30 мл·мин⁻¹ и температура испарителя 280-300 °С. На рис. 1 представлены результаты хроматографического анализа продуктов после 1-2 добавок смеси алифатических спиртов и пероксида водорода через проточный реактор. Было установлено, что избыток спирта (75:25 об.%) или перекиси водорода (25:75 об.%) приводил к незначительным выходам продукта (30-40%). Оптимальное соотношение смеси спирт-пероксид водорода, прошедшей через образец монолитного криогеля со скоростью потока 3 мл·мин⁻¹, составляло 50:50 об.%. В этих условиях выходы этаноля (98,5%), пропаноля (98,4%) и ацетона (81%) были высокими и приближались к 100%.

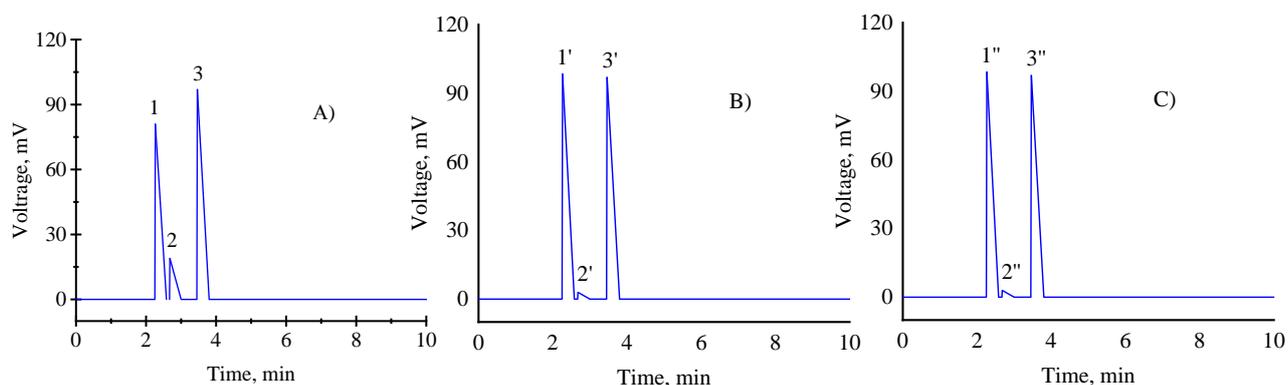


Рисунок 1. Хроматограммы реакционных растворов после окисления изопропанола (А), пропанола (В) и этанола (С)

На хроматограммах имеются пики, относящиеся ацетону, пропаналу и этаналу. Было установлено, что окисление смеси изопропанол-пероксид водорода приводит к образованию 81% ацетона. В случае окисления смеси н-пропанол-пероксид водорода количество бутилового альдегида составило 98,5%, а смеси этанол-пероксид водорода - 98,4% соответственно. Было установлено, что инкапсулированная в криогель каталаза после промывания может проводить окисление 4 новых порций смеси спирт/перекись без видимого снижения активности.

На рис. 2 представлены СЭМ изображения образцов инкапсулированной криогелем каталазы (размер пор 45,34 нм) до и после окисления изопропилового спирта. Видно, что после проведения 1-2 последовательных процессов окисления спиртов одной и той же инкапсулированной в криогель каталазой морфология поверхности криогеля полностью меняется, поры становятся нерегулярными и крупнее, а также наблюдаются зоны утолщения пор и их роста. Вероятно, это связано с окислением сшивающего агента связей -CONH и боковых цепей макромолекул атомами кислорода и гидроксильными радикалами, высвобождающимися в результате разложения пероксида водорода каталазой.

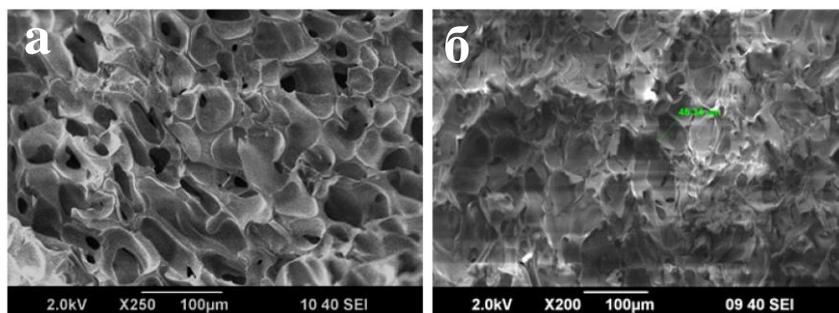


Рисунок 2. СЭМ изображения инкапсулированной криогелем каталазы до (а) и после (б) окисления изопропилового спирта

На основе полученных экспериментальных данных был предложен гипотетический радикальный механизм окисления алифатических спиртов.

Таким образом, каталаза, инкапсулированная в амфотерный криогель АПТАХ-АМПС, эффективна в процессе окисления первичных и вторичных алифатических спиртов перекисью водорода в мягких условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении). Методом ГХ анализа установлено, что продуктами окисления этанола, пропанола и изопропанола являются этаналь, пропаналь и ацетон, соответственно с 30-98,5% выходами. Найдено оптимальное соотношение смеси спирт-пероксид водорода (50:50 об.%), приводящее к высоким выходам продуктов окисления.

Преимущество проточного каталитического реактора на основе криогеля заключается в простоте настройки, минимальном количестве использованного фермента, высоком отношении поверхности к объему, взаимосвязанности пор, длительных контактах между ферментом и реакционной смесью, непрерывном образовании целевого продукта, а также в экологичности, рентабельности и устойчивости. Использование иммобилизованных в криогеле ферментов в реакциях окисления различных субстратов может быть перспективным для развития концепции «зеленой химии» и может вызвать значительный интерес для разработки экологически чистых и устойчивых биокатализаторов. Недостатками криогелевых микрореакторов являются слабые механические свойства, низкая стабильность по отношению к окислителю и способность к разложению, которую можно преодолеть за счет встраивания глинистых минералов в сетку геля, что приводит к улучшению их стабильности и физико-механических характеристик.

Литература

- [1] Kudaibergenov S.E., Dzhardimalieva G.I. A low-through catalytic reactors based on metal nanoparticles immobilized within porous polymeric gels and surfaces/hollows of polymeric membranes // *Polymers*, 2020, **12**, 572.
- [2] Berillo D., Mattiasson B., Kirsebom H.. Cryogelation of chitosan using noble-metal ions: In situ formation of nanoparticles // *Biomacromolecules*, 2014, **15**(6), 2246.
- [3] Sahiner N., Seven F. The use of superporous p(AAc (acrylic acid)) cryogels as support for Co and Ni nanoparticle preparation and as reactor in H₂ production from sodium borohydride hydrolysis // *Energy*, 2014, **71**, 170.
- [4] Sahiner N., Yildiz S. Preparation of superporous poly(4-vinyl pyridine) cryogel and their templated metal nanoparticle composites for H₂ production via hydrolysis reactions // *Fuel Processing Technology*, 2014, **126**, 324.
- [5] Sahiner N., Seven F. Energy and environmental usage of super porous poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propan sulfonic acid) cryogel support // *RSC Advances*, 2014, **4**, 23886.
- [6] Grigoras A.G. Catalase immobilization – A review // *Biochem. Eng. J.*, 2017, **117**, 1.

Авторы выражают благодарность своим научным руководителям д.х.н., профессору Кудайбергенову С.Е. и д.х.н., ассоциированному профессору Акбаевой Д.Н., за постоянное внимание к работе и ценные замечания. Авторы благодарят коллектив ЧУ «Институт полимерных материалов и технологий» за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИОННОГО ФОРМОВАНИЯ

Тетерина Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: katya.teterina58@mail.ru*

Оксиды алюминия широко применяются в химической и нефтехимической промышленности в качестве носителей, адсорбентов и катализаторов. Использование оксидов алюминия в качестве носителей обусловлено непосредственно их физико-химическими характеристиками. Такое свойство, как амфотерность позволяет изготавливать каталитические системы с нанесенным активным компонентом, путем использования кислых или щелочных пропиточных растворов. Во многих каталитических процессах зарекомендовали себя носители с мезопористой структурой, преимущественно γ - Al_2O_3 .

Распространенным способом получения гранулированных носителей является экструзионное формование. Возможность получения установленной фильерой формы экструдата, а также заданных текстурных и прочностных характеристик продукта будет определяться реологическими свойствами формовочной пасты. Поэтому, неотъемлемой частью создания носителей и катализаторов является изучение реологических характеристик формовочных паст в зависимости от условий их изготовления и формирования [1].

В данном исследовании приготовление формовочных паст осуществлялось методом сухого смешения порошка гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного переосаждением гиббсита по нитратной технологии (ПГА), с последующей пептизацией раствором азотной кислоты и увлажнением водой до полной пластификации. Формование готовых паст выполняли на плунжерном экструдере. Сформованные образцы подвергали ступенчатой термообработке, включающей стадии сушки при $(120 \pm 10)^\circ\text{C}$ ($4,0 \pm 0,1$) часов; прокаливания при $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$ ($4,0 \pm 0,1$) часов, а затем при $(550 \pm 10)^\circ\text{C}$ ($4,0 \pm 0,1$) часов, при котором завершается формирование γ - Al_2O_3 .

Реологические характеристики (кажущиеся напряжение сдвига, скорость сдвига и вязкость) формовочных паст в процессе экструзии определяли с помощью приспособления для продавливания паст, снабженного гидравлическим прессом. Проводили измерения манометрического давления (P_m , кг/см²), времени от начала течения пасты до полного опустошения цилиндра ($t_{\text{теч}}$, с) и массу сформованной через фильеру с диаметром капилляра 1,5 мм при данном давлении пасты ($m_{\text{пасты}}$, г).

В ходе работы выполнялось варьирование влажности паст (Φ , %масс. по п.п.п.) и пептизационного эквивалента ($n.э.$, моль HNO_3 /моль Al_2O_3 из ПГА). Установлены оптимальные значения влажности паст – $\Phi_{опт.$ при различных коэффициентах пептизации. Значения $\Phi_{опт.}$: для ПГА-0,05 HNO_3 – 59 %масс.; для ПГА-0,075 HNO_3 – 58 %масс.; для ПГА-0,1 HNO_3 – 57 %масс. Получены текстурно-прочностные характеристики гранул носителей в форме трилистника с диаметром описанной окружности $d_{о.ок} = 2,0$ мм, представлены в таблице 1.

Для определения прочности гранул сложных сечений усилие на раздавливание прикладывалось к горизонтально расположенным гранулам. Прочность P_0 рассчитывалась в кг, отнесенных к длине гранулы.

Таблица 1. Текстурно-прочностные характеристики гранул носителей при оптимальной влажности формовочных паст

Образец	Φ по п.п.п, %масс.	$d_{о.ок.}$, мм	Δ , г/см ³	P_0 , кг/мм	V_{Σ}	$V_{ма}$	$S_{уд}$, м ² /Г
					см ³ /Г		
ПГА-0,05 HNO_3	59	1,7	0,58	2,1	0,62	0,15	281
ПГА-0,075 HNO_3	58	1,7	0,56	3,6	0,60	0,20	253
ПГА-0,1 HNO_3	57	1,9	0,59	3,4	0,54	0,18	214

Установлено, что удельная поверхность $S_{уд}$ и суммарный объем пор V_{Σ} носителей снижаются, тогда как увеличивается механическая прочность гранул P_0 при увеличении $n.э.$ до 0,1 моль HNO_3 /моль Al_2O_3 .

Изменение параметров пористой структуры выполнялось путем введения в процессе приготовления формовочных паст активного оксида алюминия, полученного из продуктов переработки отходов производства катализаторов. В результате удалось увеличить суммарный объем пор V_{Σ} и объем макропор $V_{ма}$.

В дальнейшем планируется проведение исследований реологических характеристик при изменении количества введенных инертных гетерогенных добавок и дисперсности частиц твердой фазы.

Литература

- [1] Прокофьев, В. Ю. Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов : учебное пособие для вузов / В. Ю. Прокофьев, П. Б. Разговоров, А. П. Ильин. – Иваново : Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2013. – 320 с.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 21-79-30029. Автор выражает благодарность своему научному руководителю Н.В. Мальцевой и инженеру кафедры Общей химической технологии и катализа Т.А. Вишневской.

ПРИНЦИПЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Хвостиков И.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Россия, 191186, Санкт-Петербург, Дворцовая наб., 18
e-mail: ivanvanvan2000@mail.ru*

Оптическим и спектральным методам исследования выделено особое место среди принципов диагностики и метрологии плазменных процессов, поскольку колоссально высокие температуры изучаемой среды сулят развитие огромного числа различных способов получения экспериментальных данных, основанных на тех или иных видах регистрируемого излучения [1]. Ввиду наличия в низкотемпературной плазме атомов, ионов, нейтральных молекул и, как следствие, многочисленных протекающих процессов расшифровка и математический анализ получаемых спектров нередко являются основной и самой трудоемкой частью исследования. Тем не менее, работа с результатами измерений и конечные выводы основываются на входных данных, а именно на выборе определенного типа генератора плазмы, состава исходного газа и характерных условиях, в которых работает плазмотрон.

Генераторы плазмы можно разделить на две категории: плазмотроны постоянного (DC) тока и плазмотроны переменного (AC) тока. Основные отличия заключаются в способе генерации плазменной дуги.

DC-плазмотроны обычно имеют катод в виде наконечника, расположенного на оси анода, представляющего из себя узкое цилиндрическое сопло. Плазмообразующий газ протекает через межэлектродное пространство, образуя плазменную струю за счет рассеяния подводимой электроэнергии. Несмотря на большое количество разработок и исследований DC-плазмотроны имеют ряд недостатков, а именно небольшой срок службы из-за эрозии электродов и дополнительные энергетические затраты на создание постоянного тока [2].

AC-плазмотроны решают основные проблемы генераторов плазмы постоянного тока тем, что в них используется несколько стержневых электродов, которые попеременно играют роль катода и анода. Использование переменного тока повышает эффективность и мощность за счет возможности создания не только однофазных, но и трехфазных систем. Как в плазмотронах постоянного тока, так в плазмотронах переменного тока для повышения их работоспособности и предотвращения перегрева используются специальные системы водяного охлаждения.

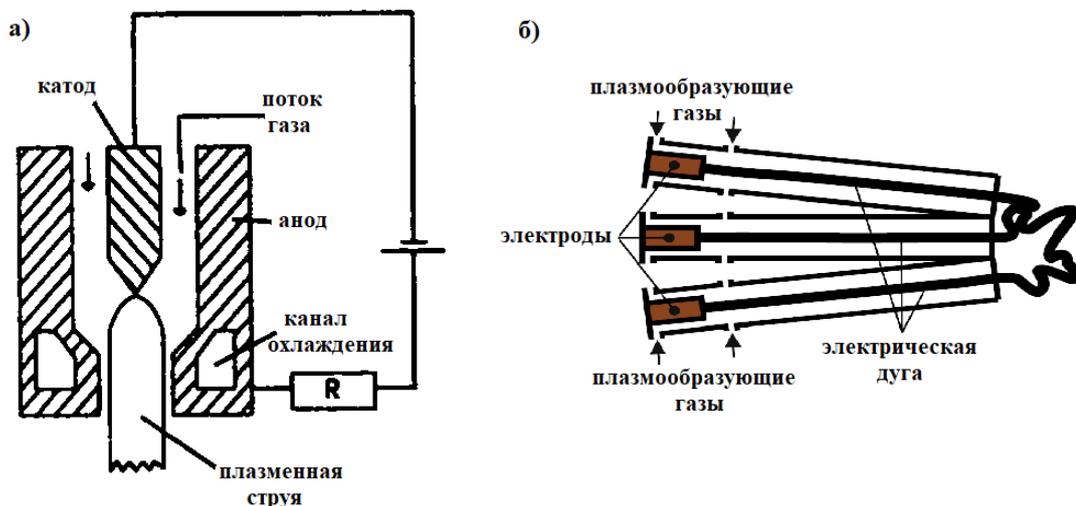


Рисунок 1. Схема устройства плазмотрона: а) постоянного тока [3]; б) переменного тока [4]

Выбор плазмообразующего газа основывается на тепловых характеристиках, реакционной способности и стоимости. Поэтому наиболее часто используемыми газами являются аргон, гелий, азот, водород и др. Двухатомные молекулы позволяют иметь выигрыш энергии за счет диссоциации, а применение благородных газов позволяет создавать инертную атмосферу. Расход газа регулируется и фиксируется таким образом, чтобы задать ламинарный режим течения и стабилизировать пламя плазмотрона [3]. Поскольку разрабатываемые в последнее время трехфазные системы переменного тока во многом превосходят генераторы плазмы постоянного тока и имеют ресурс более 1000 часов [5] (что в дальнейшем позволит внедрять плазменные технологии в промышленность), то основной интерес в данной работе представляет применение спектральных методов исследования именно к этой категории плазмотронов.

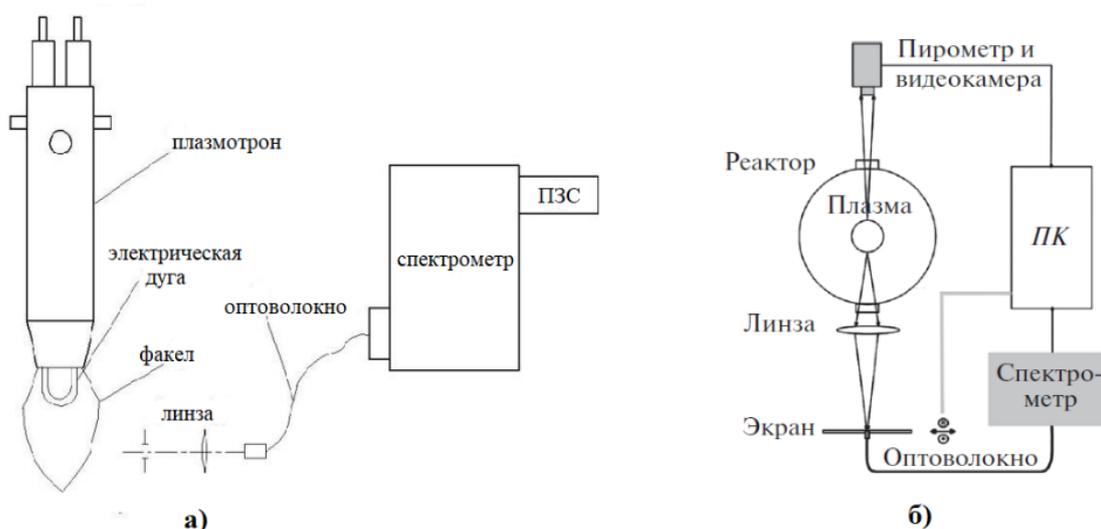


Рисунок 2. Схемы установок спектроскопических измерений: а) с подвижной линзой [6]; б) с подвижным экраном [7]

Излучение, попадая на кварцевую линзу, фокусируется на экране. Получаемое изображение плазменного факела передается по оптоволоконному световоду на входную щель спектрометра. Для регистрации излучения с различных участков плазмы система оптимизируется подвижными элементами (линзой или экраном), перемещение которых задается и программируется с определенным шагом. С прикладной точки зрения исследования низкотемпературной плазмы связаны с определением основных параметров – температуры и концентрации компонентов, однако изучение ее свойств имеет значение и для фундаментального понимания природных и космических явлений.

Если перед исследователем стоит цель измерить температуру плазмы, то, как правило, задача сводится к сравнению полученных спектров с известными (молекулярные полосы циана, полосы Свана, спектральные линии серии Бальмера и т. д. [8]). Однако расшифровка и анализ усложняется множеством факторов, связанными как с составом изучаемой среды, так и с протекающими в ней процессами. Тормозное излучение и поглощение, томсоновское рассеяние света изменяют регистрируемое излучение, а лоренцево и доплеровское уширения деформируют контуры спектральных линий.

Тем не менее, решение данного вопроса осуществляется как уже разработанными математическими методиками и подходами, так и новыми современными разработками. Например, численные решения преобразований Радона и Абеля позволяют восстановить локальные значения интенсивностей с погрешностью в 10-15% [8], а обучение нейронных сетей на основании нескольких входных данных предотвращает решение дифференциальных уравнений с огромным количеством переменных [7, 9].

Более того, в будущих исследованиях возможна оптимизация установок для регистрации спектров не только использованием одного перемещающегося элемента, но и созданием целой системы подвижных линз, позволяющих получать спектры по трем координатным осям и в дальнейшем получать пространственные карты распределений параметров.

Литература

- [1] Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводные тома I-IV / Под ред. В. Е. Фортова. – М.: Наука, 2000.
- [2] Fulcheri, L. Three-phase AC arc plasma systems: a review / L. Fulcheri, F. Fabry, S. Takali [et al] // Plasma chemistry and plasma processing. – 2015. – V. 35, № 2. P. 1-21.
- [3] Venkatramani, N. Industrial plasma torches and applications / N. Venkatramani // Current science. – 2002. – V. 83, № 3. P. 254-262.
- [4] Rutberg, P. G. Novel three-phase steam-air plasma torch for gasification of high-caloric waste / P. G. Rutberg, V. A. Kuznetsov, E. O. Serba [et al] // Applied energy. – 2013. № 108. P. 505-514.

- [5] Surov, A. V. Multi-gas AC plasma torches for gasification of organic substances / A. V. Surov, S. D. Popov, V. E. Popov [et al] // Fuel. – 2017. – № 203. P. 1007-1014.
- [6] Субботин, Д. И. Конверсия метана в электродуговой плазме водяного пара и углекислого газа: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук (02.00.04) – СПб, 2021 г. – 149 с.
- [7] Анализ низкотемпературной плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии с пространственным сканированием / Р. Р. Исмагилов, А. Б. Логинов, С. А. Малыхин [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2021. – № 5. – С. 67-72.
- [8] Очкин, В. Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы / В. Н. Очкин. – М.: Физматлит, 2010. – 592 с.
- [9] Samuell, C. M. Measuring the electron temperature and identifying plasma detachment using machine learning and spectroscopy / C. M. Samuell, A. G. Mclean, C. A. Johnson, F. Glass [et al] // Review of scientific instruments. – 2021. – № 92. – P. 1-15.

Автор выражает благодарность Субботину Д. И. и Сурову А. В. за постоянное внимание и интерес к работе и весомую помощь в ее выполнении.

СЕКЦИЯ 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В КОНСТРУИРОВАНИИ И СИНТЕЗЕ МАТЕРИАЛОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

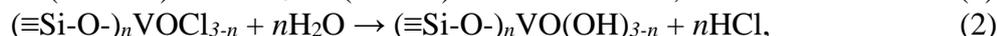
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАНТОВОЙ ХИМИИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ВАНАДИЙ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

Бузина Д.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: dasha_99.09@mail.ru*

Ванадийсодержащие соединения, нанесенные на высокопористые кремнеземные носители, применяются в качестве индикаторов влажности, адсорбентов различных газов и паров [1], а также широко апробируются в реализации многих видов каталитических процессов, таких как реакции окисления спиртов, алканов и алкенов, гидроксילирования и ароматических соединений и дегидрирования алканов, окислительного галогенирования, фотокатализа [2-3]. Перспективным методом синтеза подобных материалов является метод молекулярного наслаивания (МН, ALD). На состав и строение продуктов синтеза комплексно влияет ряд факторов, такие как температура на различных стадиях процесса и концентрация реагента в газовой фазе. Применение квантовохимических подходов возможно благодаря низкой размерности рассматриваемых систем и позволяет получать дополнительную информацию, касающуюся особенностей протекания процессов МН, обеспечивая возможность их прогнозирования [1].

Формирование ванадийоксидных структур методом МН может осуществляться путем попеременной обработки поверхности кремнезема парами VOCl_3 и воды [1]. Реакции поверхностных гидроксидов с оксохлоридом ванадия могут быть представлены схемами (1-4), где стехиометрические коэффициенты « n » и « k » соответствуют числу связей X-O-V (X = Si в случае первого цикла (реакции (1, 2)) и V в случае второго цикла (реакции (3, 4)) МН) и характеризуют дентантность ванадийсодержащих структур с матрицей, принимающую значение от 1 до 3 [4].



После завершения взаимодействия функциональных групп поверхности и низкомолекулярных реагентов по каждой из схем (1-4) из реактора удаляют избыток непрореагировавших паров VOCl_3 и образовавшегося хлороводорода.

Целью работы является проведение сопоставительного анализа экспериментальных данных и результатов квантовохимического моделирования для проверки возможных вторичных превращений

ванадийгидроксилсодержащих центров на поверхности кремнезема, приводящих к изменению характера формирующихся элементоксидных структур в процессе их синтеза методом молекулярного наслаивания.

Очевидно, что характер протекания второго и последующих циклов МН в значительной степени будет определяться стехиометрией получаемых на первом цикле ванадийгидроксидных структур. В то же время, экспериментально наблюдаемые результаты не всегда могут быть объяснены с точки зрения исключительно гипотетических схем (1-4).

В частности, формирование ванадийоксидного покрытия на поверхности кремнезема КСС-4 (таблица 1), исходя из величины отношения $[Cl]/[V]$, близкой к единице, характеризуется, преимущественно, формированием поверхностных групп вида $=VOCl$ на первом и втором циклах. Можно было ожидать, что, после проведения второго цикла МН, имеющиеся в составе образца хлор-ионы в процессе последующего парофазного гидролиза, должны замещаться на реакционноспособные OH -группы. Однако при дальнейшей обработке образца парами $VOCl_3$ и H_2O на третьем цикле МН прирост содержания ванадия существенно снижается на силикагеле ШСКГ либо вообще не наблюдается на силикагеле КСС-4 (таблица 1).

Таблица 1. Химический состав образцов ванадийсодержащих кремнезёмов КСС-4 и ШСКГ после проведения 1-3 циклов молекулярного наслаивания

Кремнезем	Номер цикла	[V], ммоль/г SiO ₂		[Cl], ммоль/г	[Cl]/[V]	[OH] _{обр.} , ммоль/г
		Общее	За цикл			
КСС-4	1	1,99	1,99	2,47	1,24	2,47
	2	3,79	1,80	1,71	0,95	1,71
	3	3,79	0	0	0	0
ШСКГ	1	1,27	1,27	1,68	1,32	1,68
	2	1,98	0,71	1,35	1,90	1,35
	3	2,24	0,26	0,53	2,05	0,53

С одной стороны, наблюдаемое прекращение образования ванадийсодержащих групп может быть обусловлено недоступностью для молекул $VOCl_3$ сформированных на втором цикле МН $V-OH$ -групп в микропорах кремнезема КСС-4, средний диаметр которых составляет 4,8 нм. Однако результаты синтеза ванадийкислородных структур на кремнеземе ШСКГ, обладающем более крупными порами, характеризующимися средним диаметром 14 нм, также демонстрируют (таблица 1) затухание процесса молекулярного наслаивания после второго цикла обработки поверхности парами $VOCl_3$ и H_2O . Соответственно, влияние пористой структуры твердофазной матрицы не может являться единственным объяснением наблюдаемого эффекта.

Также, известно, что соединения ванадия склонны к формированию поливанадатов. Например, авторы работы [5] в процессе синтеза нанесенных ванадийсодержащих катализаторов методом пропитки наблюдали образование на поверхности подложки олигомеров, содержащих V-O-V связи. Подобные превращения, вероятно, могут протекать и с участием близкорасположенных ванадийгидроксильных структур в результате конденсации V-OH-групп с выделением молекул H₂O и формированием связей V-O-V (рисунок 1). При этом будет происходить уменьшение количества или даже полное удаление реакционноспособных гидроксильных групп.

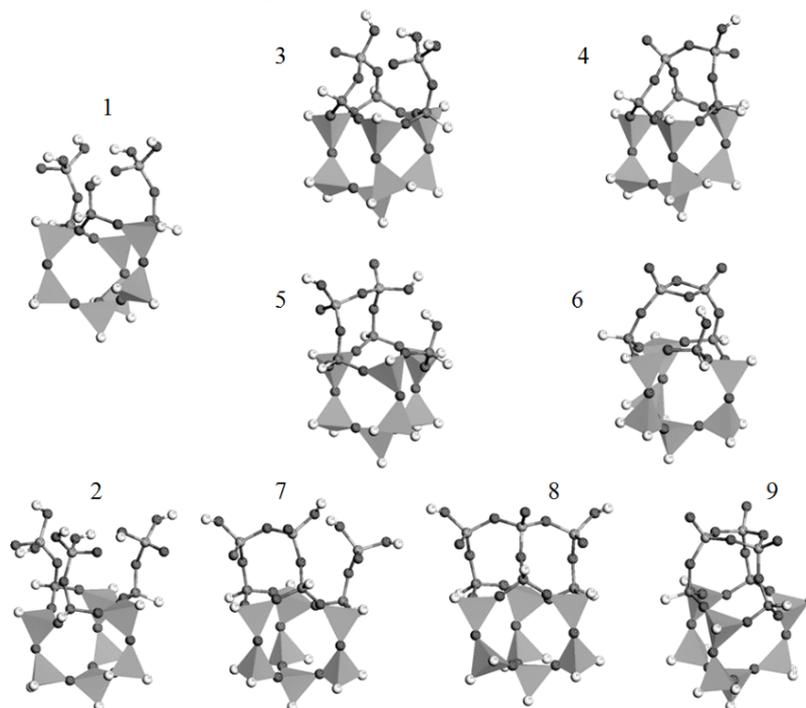


Рисунок 1. Кластерные модели поверхности кремнезема с двумя (1) либо тремя (2) изолированными монофункциональными ванадийгидроксидными группами и возможные продукты их конденсации при протекании вторичных химических превращений (3-9)

В данной работе для оценки вероятности протекания подобных превращений и влияния температурных и концентрационных факторов на протекающие процессы, и, соответственно, на состав поверхностных структур было осуществлено квантовохимическое моделирование продуктов конденсации ванадийгидроксильных групп.

Квантово-химические расчеты выполнялись с использованием программного пакета Gaussian®09 на уровне теории B3LYP/6-31G(d,p) [1]. Моделирование поверхностных ванадийсодержащих центров осуществляли в рамках кластерного подхода [1]. Расчетный анализ состава рассматриваемых систем осуществляли при мольной доле паров воды 0,03, что соответствует типичным условиям проведения процесса МН в установке проточного типа [1].

Для осуществления квантовохимического моделирования продуктов подобных превращений, изображение которых приведено на рисунке 1, были выбраны две исходных конфигурации поверхности кремнезема, описываемые кластерными моделями, содержащими либо две близкорасположенные монофункциональные ванадийгидроксилсодержащие структуры и свободную силанольную группу (1), либо три соседних ванадийоксидных монодентатных центра (2).

В качестве возможных процессов, протекающих с участием групп V-OH, были рассмотрены варианты их конденсации с близкорасположенным свободным силанолом с образованием дополнительной связи Si-O-V (1 → 3), взаимодействие двух соседних V-OH центров с образованием двухзвенной (1 → 5; 3 → 4; 2 → 6) и трехзвенной (7 → 8) цепочек, формирование замкнутых структур (5 → 6; 8 → 9). Предложенный набор продуктов вторичных превращений позволяет также из предложенного набора учитывать возможность конденсации V-OH-группы и незадействованного близлежащего гидроксила поверхности кремнезема в модели 5 поликонденсированных структур с переходом в конфигурацию 4 (рисунок 4).

Согласно расчетам равновесного состава продуктов взаимодействия ожидается конденсация соседних монофункциональных структур во всем рассматриваемом температурном диапазоне. Повышение температуры приводит к повышению степени конденсации соседних элементсодержащих структур. Также отмечается высокая термодинамическая вероятность повышения функциональности уже сформированного центра.

В случае начальной конфигурации 2 (рисунок 2, б), повышение температуры выше 450 К может приводить к постепенной их олигомеризации вплоть до образования замкнутых структур (рисунок 1, 9), характеризующихся отсутствием реакционноспособных OH-групп. При этом необходимо отметить, что поликонденсация может приводить к повышению гидролитической устойчивости ванадийоксидных структур, а также к снижению прироста ванадия на последующих циклах.

Таким образом, на основании анализа экспериментальных данных предложены схемы взаимодействия образующихся на стадии парофазного гидролиза OH-групп, связанных с атомами ванадия. С использованием результатов квантовохимического моделирования подтверждена высокая термодинамическая вероятность конденсации соседних ванадийгидроксильных структур на поверхности кремнезема и проведена оценка влияния температуры и присутствия паров воды в системе на рассматриваемый процесс, являющийся одним из объяснений отклонения наблюдаемого снижения прироста содержания ванадия после первого цикла МН по сравнению с ожидаемыми величинами. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации режимов синтеза и конструирования функциональных материалов (катализаторов, сорбентов).

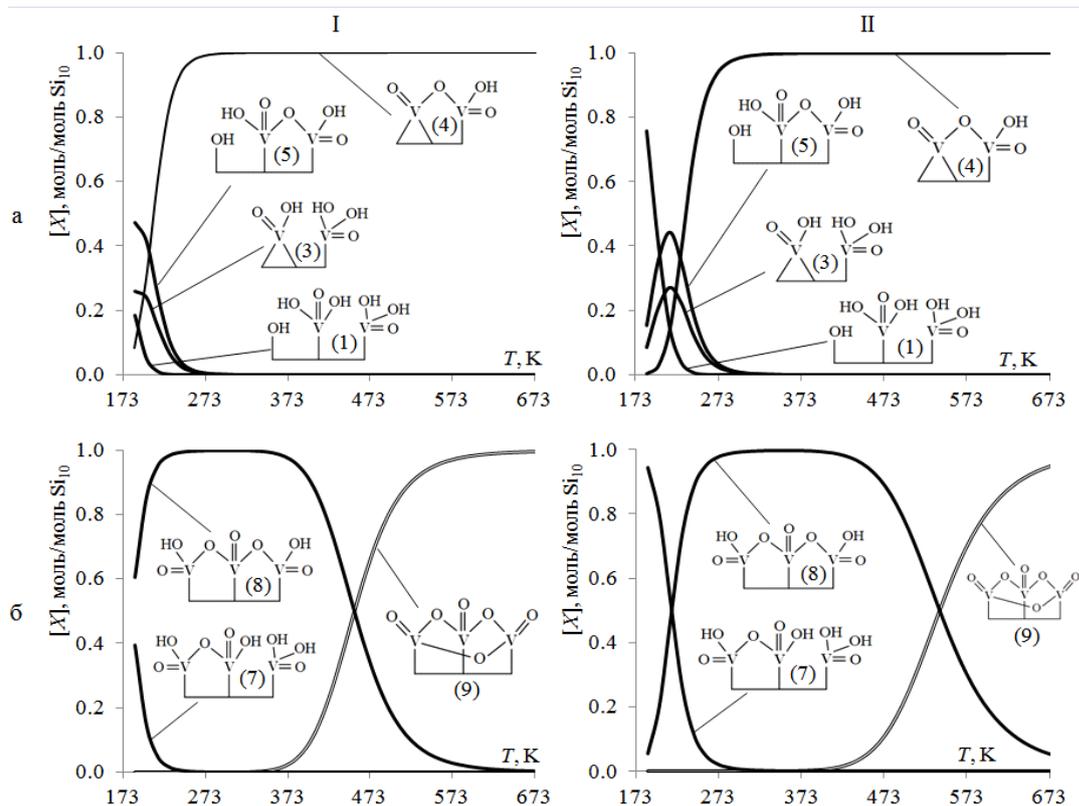


Рисунок 2. Расчетный прогноз состава продуктов взаимодействий между OH-группами, связанными с атомами ванадия в структурах исходной конфигурации 1 (а) и 2 (б) в отсутствие (I) и в присутствии (II) паров воды (парциальное давление 23.77 кПа) в системе в начальном состоянии. Числа в скобках соответствуют номеру конфигурации поверхностных центров на рисунке 1.

Литература

- [1] Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А. *ЖОХ*, 2020, 90(5), 795.
- [2] Gervasinia A., Carnitia P., Keranen J., Niinisto L., Aurouxb A. // *Catal. Today*, 2004, 96, 187
- [3] Hu P., Chen Y., Yan X., Lang W.-Z., Guo Y.-J. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, 58(10), 4065.
- [4] Малыгин А.А., Дубровенский С.Д. // *Рос. хим. журнал*, 2009, 53 (2), 98.
- [5] Gao X., Wachs I.E. // *Topics in Catalysis*, 2002, 18, 243.

Работа выполнена при поддержке Первого всероссийского инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) (Соглашение Минобрнауки России № 075-15-2021-028). Автор выражает благодарность своему научному руководителю Е.О. Дроздову за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

МЕТОДИКИ ВЫБОРА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Захматова П.Д.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», Россия, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18
e-mail: polina.zakhmatova@mail.ru*

Спектрофотометрический метод анализа позволяет определять количественное содержание компонентов смеси без их предварительного разделения и осуществлять контроль исходного сырья в технологических процессах.

Задача спектрофотометрического определения не вызывает затруднений, когда в точности известны отдельные спектры компонентов смесей [1,2]. Анализируя спектр каждого компонента, можно выбрать оптимальную длину волны, на которой данное соединение будет максимально поглощать электромагнитное излучение. Используя закон Бугера-Ламберта-Бера и закон аддитивности оптических плотностей можно определить концентрацию любого компонента. Однако данный метод применим только для систем, где компоненты не взаимодействуют между собой.

На практике некоторые составляющие смеси оказываются с неизвестными характеристиками, нет информации о спектре какого-либо из компонентов или спектры веществ перекрываются и невозможно определить оптимальные длины волн, что усложняет решение задачи. Когда компоненты смеси реакционной массы взаимодействуют друг с другом и находятся в равновесии, возникает проблема выбора аналитической длины волны и интерпретации полученных спектрофотометрических данных.

В данной работе представлен новый концентрационный метод выбора аналитической длины волны для спектрофотометрического анализа, который до сих пор не имел широкого применения. Метод разработан в Санкт-Петербургском университете промышленных технологий и дизайна в последнее десятилетие и показал хорошие результаты, что подтверждено в публикациях в академических изданиях [3]. Представление новой концепции выбора аналитической длины волны будет осуществляться на модели технологического процесса, в котором содержание более чем одного из компонентов смеси изменяется.

Суть метода заключается в выборе той аналитической длины волны, при которой наблюдается максимальная разность молярных коэффициентов поглощения растворов с минимальной и максимальной концентрацией исследуемого вещества. В качестве объекта исследования выбрали слабую органическую кислоту 4-нитрофенол. В водном растворе 4-нитрофенол существует в нейтральной и анионной формах (рисунок 1).

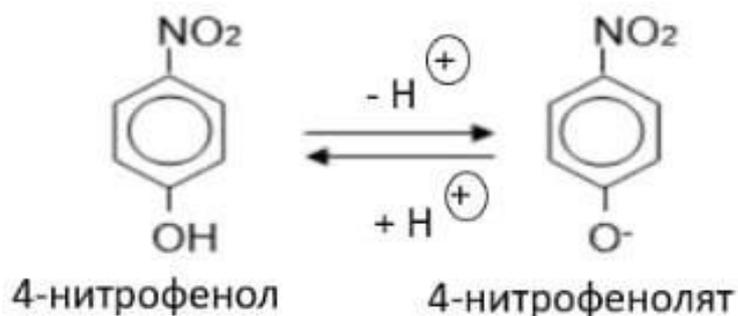


Рисунок 1. Нейтральная и анионная формы 4-нитрофенола, находящиеся в равновесии

Для выбора аналитической длины волны по традиционному способу необходимо приготовить растворы крайних прототропных форм и снять их электронные спектры поглощения. Один раствор с сильноокислой средой, чтобы получить исключительно нейтральную форму исследуемой слабой кислоты. Второй раствор с сильнощелочной средой, чтобы получить анионную форму вещества. В качестве оптимальной длины волны выбирают ту, на которой оптическая плотность данных растворов будет иметь максимальную разность. Таким образом, в качестве аналитической длины волны выбрали $\lambda = 400,5$ нм (рисунок 2).

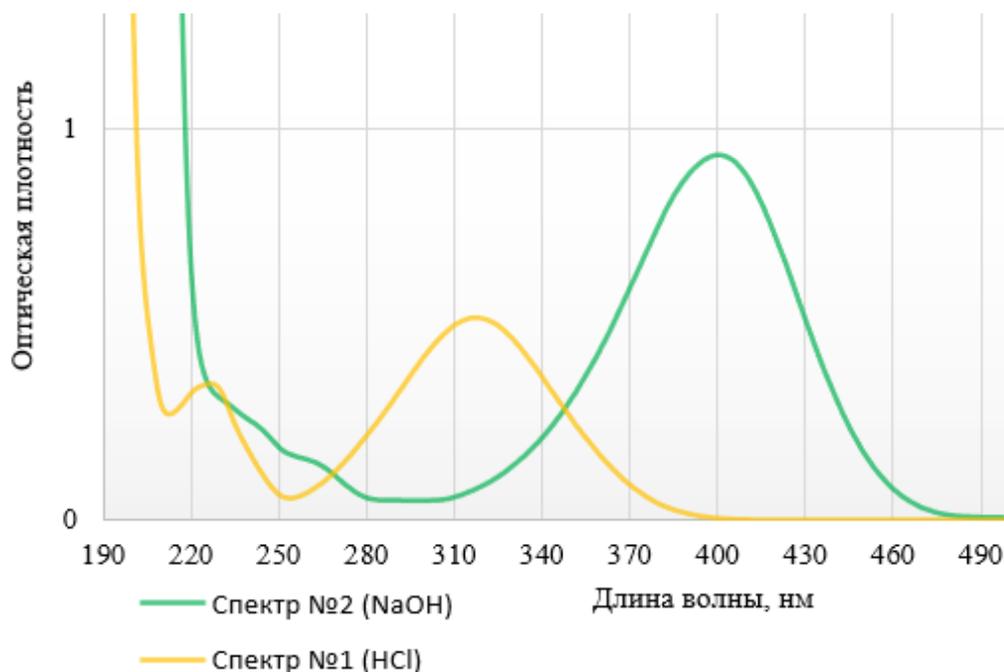


Рисунок 2. Электронные спектры поглощения водных растворов крайних прототропных форм 4 - нитрофенола

Однако получить отдельные спектры поглощения нейтральной и диссоциированной формы не всегда представляется возможным или является трудозатратным. В таком случае эффективен метод концентрационной спектрофотометрии.

Для выбора аналитической длины волны по концентрационной спектрофотометрии необходимо в рабочем диапазоне оптической плотности

снять спектры исследуемой кислоты при двух разных концентрациях C_{\min} и C_{\max} (рисунок 3).

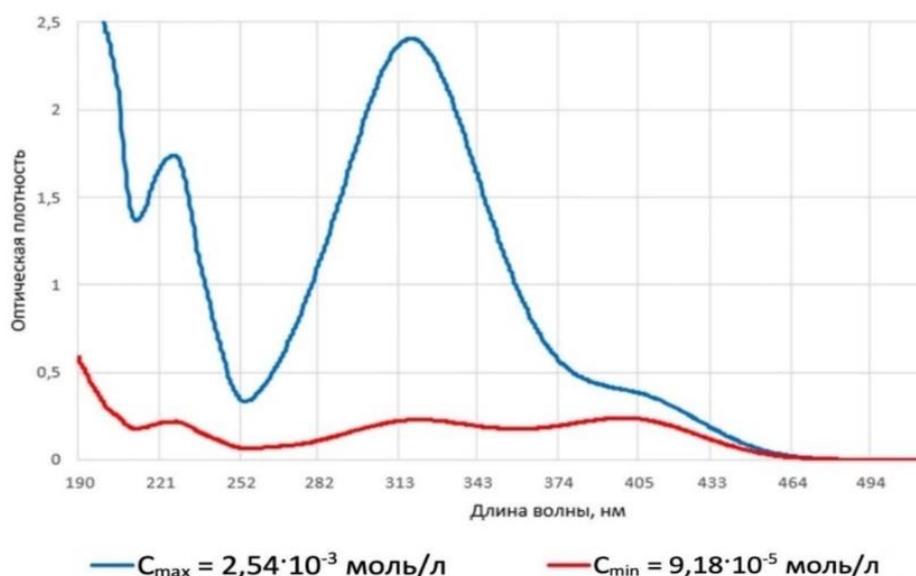


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения водных растворов 4 – нитрофенола при максимальной и минимальной концентрациях с добавлением NaOH с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Далее рассчитывают молярные коэффициенты поглощения при C_{\min} и C_{\max} на всех длинах волн. Оптимальной аналитической длиной волны $\lambda_{\text{опт}}$ будет та, при которой максимально различаются молярные коэффициенты поглощения при C_{\min} и C_{\max} . По итогам расчетов получен график, представленный на рисунке 4.

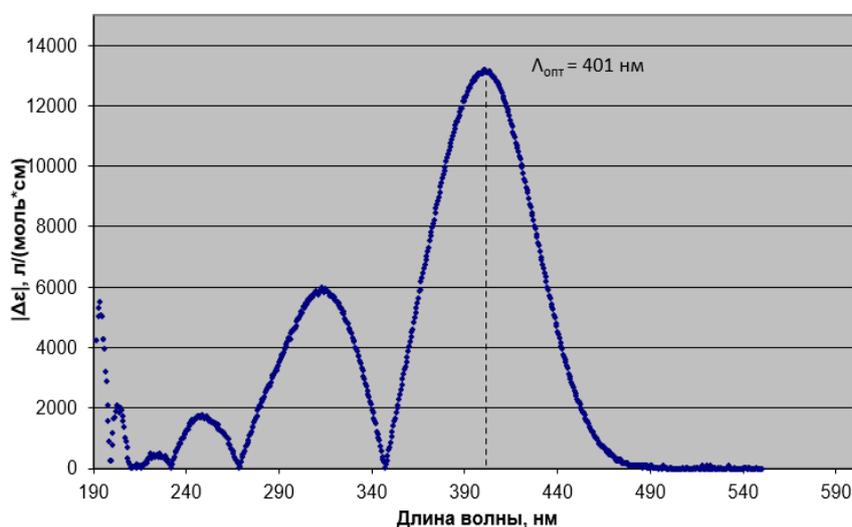


Рисунок 4. Выбор оптимальной длины волны $\lambda_{\text{опт}}$ по разности молярных коэффициентов поглощения водных растворов 4-нитрофенола при концентрациях $C_{\max} = 2,54 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $C_{\min} = 9,18 \cdot 10^{-5}$ моль/л с добавлением NaOH с концентрацией $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

В данной работе была представлена новая концепция выбора аналитической длины волны при спектрофотометрическом анализе – метод концентрационной спектрофотометрии. В работе сравнивался метод концентрационной спектрофотометрии с традиционным методом выбора

аналитической длины волны в трудно решаемых задачах при исследовании равновесий в растворах слабых электролитов. По результатам эксперимента можно сделать вывод о том, что концентрационный метод имеет хорошую сходимость с классическим, следовательно он может быть применен и апробирован в дальнейшем для контроля состава смеси многих компонентов в технологических процессах в нефтехимии, органического и неорганического синтеза. По сравнению с классическим методом, концентрационный имеет ряд преимуществ, позволяющих повысить скорость и достоверность анализа, а следовательно, эффективность.

Литература

- [1] Bosch Ojeda C., Sanchez Rojas F. Recent applications in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2009–2011 A review. *Microchemical Journal*, 2013, **106**, 1.
- [2] Sanchez Rojas F., Bosch Ojeda C. Recent development in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2004–2008 A review. *Analytica Chimica Acta*, 2009, **635**, 22.
- [3] Лысова С.С., Скрипникова Т.А., Зевацкий Ю.Э. Алгоритм расчета констант протолитических равновесий органических кислот в изопропиловом спирте. *Журнал физической химии*, 2021, **95**, 1370.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ И ГИДРОГЕРМАНАТОВ ЖЕЛЕЗА (II)

Иванова А.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия, 194021, Санкт-Петербург,
Политехническая ул., 26
e-mail: ivanova.anastasia.0411@mail.ru*

Ряд слоистых гидросиликатных соединений с общей химической формулой $Me_3^{2+}Si_2O_5(OH)_4$ ($Me = Mg$) и структурой хризотила обладают способностью к изгибу и сворачиванию в нанотрубки и наносвитки благодаря размерному несоответствию между подслоями [1]. Замещение катионов Mg^{2+} на катионы d-элементов позволяет придать нанотубулярным гидросиликатным частицам новые магнитные и каталитические свойства [1–4]. Изоморфное замещение Si^{4+} на Ge^{4+} в тетраэдрическом подслое порождает новый класс соединений – гидрогерманатов, которые на сегодняшний день практически не исследован. В литературе встречаются лишь варианты синтеза гидрогерманатов никеля пластинчатой морфологии [5,6].

Хотя варианты замещений ионов Mg^{2+} на Ni^{2+} и Co^{2+} были реализованы достаточно успешно, случай замещения Mg^{2+} на Fe^{2+} существенно осложнён окислением катионов железа.

В данной работе предпринята попытка синтеза гидросиликатов состава $Fe^{2+}_3Si_2O_5(OH)_4$ и гидрогерманатов $Fe^{2+}_3Ge_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных средах различного состава и при различной температуре гидротермальной обработки.

Данные материалы могут быть применены на практике в качестве эффективных катализаторов, так как обладают большой удельной поверхностью, а в случае гидрогерманатов и потенциалом в образовании интерметаллидных включений после их термической обработки.

Синтез данных соединений проходил в два этапа: методом обратного осаждения («мягкая химия») и гидротермальную обработку (в автоклаве).

Синтез производился в бескислородной среде (перчаточном боксе) и с использованием (на всех этапах синтеза) деаэрированной воды, получаемой в боксе путём перегонки 5 масс.% раствора Na_2SO_3 в токе аргона, с последующим вакуумированием. Содержание кислорода внутри бокса контролировалось газоанализатором ПКГ-4 В и составляло $0.0 \pm 0,4$ об.%. Содержание растворенного кислорода в приготовленной воде контролировалось с помощью оксиметра WaterLiner WDO-74 и составляло $0.0 \pm 0,2$ мг/л. При синтезе гидрогерманатов железа (II) к перчаточному боксу был подключен баллон смеси аргон-водород. Приготовление исходной композиции и отмывка образцов производилась в восстановительной среде.

Подготовка исходной композиции происходила по следующей схеме: аморфный диоксид кремния SiO_2 («аэросил» марки А-300) или диоксид

германия GeO_2 диспергировали в 0,1 М растворе NaOH . Затем по каплям добавляли раствор одного из устойчивых к окислению на воздухе соединения железа (II) – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ до достижения расчётного стехиометрического соотношения $\text{Fe}:(\text{Si}/\text{Ge}) = 3:2$.

Полученную свежееосажденную суспензию помещали во фторопластовые тигли и добавляли растворы разного состава в целях исследования их влияния на морфологию, элементный и фазовые составы при проведении гидротермального синтеза. Все варианты гидротермальной обработки (ГТО) образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Матрица эксперимента

Система: $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Общее количество образцов = 12	
Температуры	130°C; 170°C; 200°C
Среды ГТО	H_2O ; 0,1 М NaOH ; 0,15 М Na_2SO_3 ; 0,1 М NaOH + 0,3 М Na_2SO_3
Система: $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Общее количество образцов = 9	
Температуры	100°C; 150°C; 200°C
Среды ГТО	H_2O ; 0,1 М NaOH ; 0,15 М Na_2SO_3

Анализ морфологии и состава полученных образцов производился с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM FEI Quanta 200 с рентгеноспектральным микроанализатором марки EDAX. Фазовый состав определялся с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab SE (геометрия Брэгга-Брентано, излучение $\text{Co K}\alpha_{1,2}$ с длинами волн 1,788965 Å и 1,792850 Å, соответственно). Рентгенофазовый анализ проводился с помощью базы данных ICDD PDF-2.

В результате анализа полученных данных об образцах гидрогерманатов железа (II) были сформулированы следующие выводы: повышение температуры гидротермальной обработки приводит к увеличению размеров частиц и формированию кристаллитов с пластинчатой морфологией; предполагается, что при низких температурах обработки (100°C) частицы обладают морфологией изогнутых пластин. При использовании NaOH в качестве среды гидротермальной обработки и температуры 200°C удалось получить ортогерманат железа Fe_2GeO_4 (рисунок 1).

Удалось получить гидросиликата железа (II) пластинчатой морфологии при использовании в качестве среды гидротермальной обработки смесь 0,1 М NaOH и 0,3 М Na_2SO_3 , однако частичного окисления двухвалентного железа не удалось избежать, о чем свидетельствует наличие в образцах примесной фазы – магнетита Fe_3O_4 .

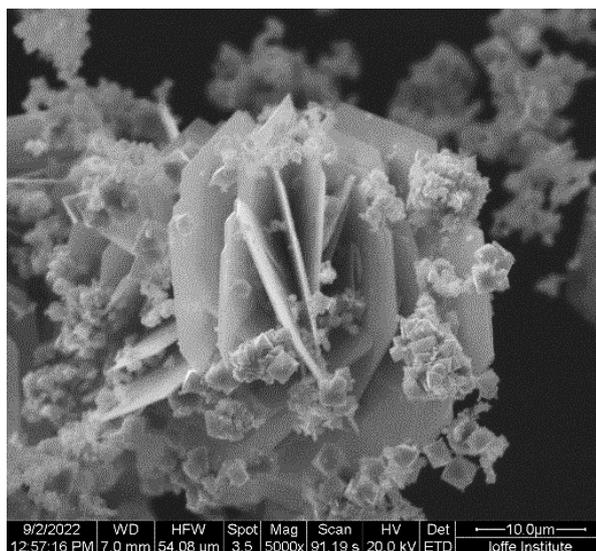


Рисунок 1. SEM микрофотография образца ортогерманата железа (II) Fe_2GeO_4 (условия синтеза: 200°C , среда – $0,1 \text{ M NaOH}$)

Литература

- [1] Krasilin, A.A.; Khrapova, E.K.; Maslennikova T.P. Cation Doping Approach for Nanotubular Hydrosilicates Curvature Control and Related Applications. *Crystals* 2020, 10, 654; doi:10.3390/cryst10080654.
- [2] Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg-Fe-гидросиликатов / Э. Н. Корыткова [и др.] // *Журнал неорганической химии*. - 2007. - Т. 52, N 3. - С. С. 388-394; doi:10.1134/S0036023607030084.
- [3] Корыткова, Э. Н. Формирование нанотрубок состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в гидротермальных условиях / Э. Н. Корыткова, А. В. Маслов, Л. Н. Пивоварова, И. А. Дроздова, В. В. Гусаров // *Физика и химия стекла*. — 2004. — Т. 30, вып. 1. — С. 72-78.
- [4] Richard A. Eggleton and David B. Tilley Hisingerite: a ferric kaolin mineral with curved morphology. *Clays and Clay Mineral* 1998, vol. 46, No. 4, 400-413.
- [5] Красилин А.А., Храпова Е.К. Влияние условий гидротермальной обработки на формирование гидрогерманата никеля с пластинчатой морфологией // *Журнал прикладной химии*. – год 2017. - №1. – Том 90. – с. 25-30.
- [6] Храпова Е.К., Красилин А.А. Образование пластинчатых частиц в системе $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях // *Материалы научной конференции «Традиции и Инновации» посвященной 188-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. – Санкт-Петербург, 2016. – с.34.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю А.А. Красилину и ассистенту Е.К. Храповой за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ СЕРНЫХ ПРИМЕСЕЙ НЕФТИ НА ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ, ЛЕГИРОВАННОМ МЕДЬЮ

Куликов К.С.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: kirill.kuliko@gmail.com*

Дизельное топливо — это нефтяная фракция, основу которой составляют углеводороды с температурами кипения 200-350 °С [1], в ее состав в основном входят ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды. Дизельное топливо используется в специальных двигателях, называемых дизельными. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с бензиновыми. В них топливо сгорает медленнее, за счет этого достигается ровный ход поршня, также крутящий момент гораздо выше у дизельного двигателя. Однако есть и существенный недостаток — в зимнее время суток возникает сложность запуска данного двигателя. По этой причине существуют летние, зимние и арктические виды дизельного топлива.

Работа дизельного двигателя напрямую зависит от того, какие свойства имеет топливо. Для успешной эксплуатации двигателя были введены технические требования для дизельного топлива по физико-химическим показателям: цетановое число, вязкость, плотность, фракционный состав, температура застывания, температура вспышки, зольность, серосодержание и т.д.

Содержание сернистых соединений в дизельном топливе ведет к тому, что возникает коррозионный износ составных частей двигателя, отравление катализаторов переработки топлива и электродов топливных элементов, а также происходят вредные выбросы в атмосферу. По этим причинам возникает потребность в глубокой десульфуризации дизельного топлива, при которой содержание сернистых соединений в топливе становится <1 ppm.

Одним из способов эффективного извлечения серы из дизельного топлива является фотокаталитическое окисление серосодержащих соединений, при котором ускорение реакции происходит благодаря тому, что катализатор облучается электромагнитным излучением. Вследствие этого электрон получает дополнительную энергию и при определенных длинах волн у электрона возникает возможность преодолеть так называемую ширину запрещенной зоны. Переход электрона происходит с валентного уровня до зоны проводимости (обычно такой переход осуществляется в том случае, когда катализатор подвергается УФ излучению). Таким образом катализатор должен быть полупроводником. Достаточное количество электронов в зоне проводимости позволяет генерировать кислородсодержащие нестабильные частицы, которые при взаимодействии с серосодержащими компонентами окисляют их до газообразных продуктов. Легирование катализатора различными соединениями позволяет сузить ширину запрещенной зоны, тем

самым становится возможным проводить процесс в видимой области спектра [2].

В данной работе исследуется процесс глубокой десульфуризации летнего дизельного топлива с использованием в качестве фотокатализатора ZrO_2 легированного CuO (легирование оксидом меди позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны [3]). ZrO_2 с различным содержанием легирующей добавки (CuO) был получен золь-гель методом. Синтезированные образцы содержали: 20, 40, 60, 80 (CuO , мол. %). Была определена ширина запрещенной зоны, и по методу БЭТ была рассчитана удельная поверхность катализатора для каждого образца.

В течение 1 часа реакционная смесь, в которой присутствовали дизельное топливо, катализатор и перекись водорода, энергично перемешивалась в темноте для достижения адсорбционного-десорбционного равновесия, затем реакцию проводили в течение 7 часов при перемешивании на магнитной мешалке, при этом облучая реакционную смесь светом с различными длинами волн ($\lambda=600$ нм, $\lambda=400$ нм, УФ излучение), также была определена температура реакционной смеси. Дизельное топливо перед началом реакции и после нее анализировалось с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Литература

- [1] Сырбаков А.П., Корчуганова М.А. Топливо и смазочные материалы: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 159 с.
- [2] Миннеханов А.А. Фотоэлектронные процессы в наноструктурированных материалах на основе диоксида титана с парамагнитными центрами: дис. ... канд. техн. наук: 01.04.10. -Моск. гос. университет, Москва, 2018 - 134 с.
- [3] Bining X., Xiaocai Y., Runqiang Y., Jiaqi L., Wanting Z., Siyao T., Liping W. *Journal of Environmental Science and Health*, 2020, **55**, P 1-9.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Павловой Е.А. за проявленный интерес к теме исследования и за полезные комментарии к работе.

ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Мальцева В.Е.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: varyamalceva@mail.ru*

Перспективной областью применения методов квантовой химии является выполнение с их помощью термодинамических расчётов. Практической значимостью обладают расчёты с термодинамической точностью, позволяющие рассчитать энтальпию образования веществ в газовой фазе, изменение энтальпии в ходе химической реакции и, с некоторыми осложнениями, энергию Гиббса образования веществ. Наибольший интерес вызывает возможность использования полученных результатов для расчёта констант равновесия химических реакций, в том числе в перспективе для водных растворов веществ. Из-за невозможности использовать прямые неэмпирические расчеты высокого уровня для расчета энтальпии образования больших молекул, используются композитные методы, такие как CBS, G_n, W_n и другие. В основе этих методов лежит аддитивность энергии молекулы. При этом расчет высокого уровня аппроксимируется серией расчетов более низкого уровня теории, выполняемых с меньшими затратами вычислительных мощностей. Например, в метод G4 представляет собой состоит из следующих этапов расчетов [1]:

1. Оптимизация геометрии методом теории функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP и базисным набором 6-31G(2df,p), расчет частоты колебаний в гармоническом приближении, поправок на энергию нулевых колебаний (*zero-point vibrational energy* – ZPvE).

2. Серия расчетов энергии корреляции без оптимизации геометрии – используется геометрия, полученная на первом этапе. К энергии, рассчитанной на уровне теории MP4/6-31G(d), как к основной, добавляются различные поправки, полученные из ряда расчетов энергии без оптимизации геометрии на разном уровне – поправки на базисные наборы ($\Delta E(+)$) – поправка на введение диффузных функций, $\Delta E(2df,p)$ – поправка на введение поляризационных функций более высоких порядков, $\Delta E(G3LargeXP)$ – поправка на расширение базисного набора и возможную неаддитивность первых двух поправок, $\Delta E(HF)$ – поправка на понижение энергии при использовании полного базисного набора). Также добавляются поправки $\Delta E(CC)$ для учета корреляционных эффектов на уровне теории связанных кластеров, $\Delta E(SO)$ – поправка на спин-орбитальные взаимодействия атомов, HLC – эмпирическая поправка, зависящая от числа α и β электронов.

$$E_0(G4) = E(MP4/6-31G(d)) + \Delta E(+) + \Delta E(2df,p) + \Delta E(G3LargeXP)$$

$$+\Delta E(HF) + \Delta E(CC) + \Delta E(SO) + HLC + ZPvE \approx E(CCSD(T)/G3LargeXP)$$

Так, метод G4 представляет собой аппроксимацию расчета CCSD(T)/G3LargeXP. Методы CBS имеют похожую структуру.

Для некоторых классов соединений, а также для больших молекул эти методы приводят к значительной ошибке, хотя для малых молекул позволяет добиться точности в 3,5 кДж/моль [1]. Недостатком этих методов является наличие в них двух эмпирических поправок, которые были рассчитаны с целью минимизации среднеквадратичного отклонения между экспериментальными данными и расчетными значениями для тестовых наборов, однако обе они численные и не зависят от геометрического строения соединения. Целью данной работы было изучение зависимости величины ошибки расчёта термодинамических параметров веществ от строения молекулы вещества. Исследовались преимущественно вещества, не входящие в список используемых молекул метода G4. В качестве параметров, отражающих строение молекулы, рассматриваются: количество атомов каждого из присутствующих в молекуле химических элементов, количество функциональных групп каждого типа, различные виды параметра степени разветвленности и т.п.

Энтальпии образования газовой фазы (298,15 К, 101,325 Па) аминов (первичных, вторичных, третичных, циклоалкиламинов и циклических), спиртов (первичных, вторичных, третичных одноатомных и многоатомных) и альдегидов были рассчитаны методами G4, G4MP2, CBS-QB3 с использованием метода атомизации по уравнениям:

$$\Delta_f H_0^\circ(\text{вещ.}) = \sum_i \Delta_f H_0^\circ(\text{атом}_i) - \sum_i \Delta E_0(\text{атом}_i)$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{вещ.}) = \Delta_f H_0^\circ(\text{вещ.}) + (H_{298}^\circ - H_0^\circ)_{\text{вещ.}} - \sum_i (H_{298}^\circ - H_0^\circ)_{\text{элемент}_i \text{ ст. сост.}}$$

где $\Delta_f H_0^\circ$, $\Delta_f H_{298}^\circ$ – энтальпия образования данного вещества из элементов в стандартных состояниях при 0 и 298.15 К, $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ – изменение энтальпии вещества при изменении температуры от 0 до 298.15 К, E_0 – нулевая энергия, Дж/моль.

Также были получены значения констант кислотности и основности на основе аналогичных расчетов с учетом влияния растворителя – воды – по модели континуума в двух версиях модели поляризованного континуума. В основе этих моделей лежит допущение о возможности замены отдельных «явных» молекул растворителя непрерывной средой.

Для большинства выбранных соединений были доступны экспериментальные значения энтальпии образования газовой фазы и константы кислотности или основности для водных растворов. Проанализированы отклонения экспериментальных значений от значений, полученных теоретическими методами.

Литература

- [1] L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, The Journal of chemical physics 126(8) (2007) 084108.

АГРОЦЕМЕНТЫ ФОСФАТНОГО ТВЕРДЕНИЯ - ОСНОВА КОМПЛЕКСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Мануйлова Э.С.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: manoilova2205@gmail.com*

В настоящее время особенно важную роль приобретает проблема повышения уровня экологической безопасности, в рамках ее решения актуальна разработка производства новых рационального использования природных ресурсов и отходов производств. С этой точки зрения безусловно интерес представляет исследование возможности получения агроцементов фосфатного твердения с использованием промышленных отходов и разработка таких технологий производства минеральных удобрений, которые обеспечивают комплексное использование всех составляющих исходного сырья. Кроме того, основная задача промышленности минеральных удобрений заключается в создании экономической и продовольственной безопасности России, на основе максимально возможного обеспечения потребностей внутреннего и внешнего рынка конкурентной продукцией отечественного производства.

В настоящее время разработаны технологические условия получения и определена область рационального применения фосфатных цементов на основе оксидов титана, меди, магния, цинка, железа, алюминия. Предложены также фосфатные цементы на основе природного сырья: хромитовой руды, песчаника, апатита, фосфорита, а также алюмосиликатных стекол.

В качестве затворителя фосфатных цементов наибольшее применение нашли растворы термической ортофосфорной кислоты 40-70% концентрации (ГОСТ 6552-80), соли ортофосфорной кислоты, а также алюмофосфатная, алюмохромфосфатная, магнийфосфатная, хромфосфатная связки.

Особые свойства фосфатных цементов в значительной мере объясняются полиминеральным характером их продуктов твердения. Для этих вяжущих специфическими свойствами являются высокая адгезия, способность к сцеплению с различными материалами, большая устойчивость к высоким температурам. Фосфатные цементы могут быть использованы в строительстве, для защиты конструкционных материалов, прежде всего металлов, от всевозможных воздействий (огнезащитные и антикоррозионные покрытия); для получения огнеупорных клеев, легких и теплоизоляционных жаростойких бетонов, фосфатодревесных плит; для получения листовых материалов на основе стеклотканей и волокон; для безобжиговых облицовочных плиток и других целей. Фосфатные вяжущие используют для изготовления огнеупорных бетонов и растворов, фосфатных красок, огнеупорного заполнителя, для создания прочных с высокой сопротивляемостью удару покрытий по металлам (алюминий, сталь). К

цементам фосфатного твердения относятся также зубные цементы. Производители и потребители минеральных удобрений также проявляют несомненный интерес к фосфатным цементам.

В настоящее время, в большинстве случаев в качестве фосфор-содержащих удобрений используются фосфорные руды и продукты их переработки. Синтез агроцементов, содержащих фосфор позволит расширить ассортимент минеральных удобрений.

Фосфатные цементы получают путем синтеза фосфатных соединений в результате кислотно-основного взаимодействия исходных твердых веществ основной природы (оксидов ZnO , FeO , CuO , MgO и др.) с затворителем высокой химической активности, содержащим фосфатные анионы. В качестве затворителя могут использоваться как водные растворы ортофосфорной кислоты, так и растворы кислых фосфатов ($CxHPOy$, KH_2PO_4 , $NH_4H_2PO_4$). Композиции оксид-фосфорная кислота (фосфаты) рассматриваются Н. Ф. Федоровым, как дисперсные системы типа твердое — жидкость, в которых происходят с определенной скоростью необратимые химические реакции по схеме кислотно-основного взаимодействия [1].

В зависимости от условий, необходимых для твердения, фосфатные цементы можно разделить на твердеющие при нормальной температуре и при нагревании до 373— 573 К.

Основным химическим процессом, инициирующим твердение фосфатных композиций, является кислотно-основное взаимодействие жидкости затворения и твердого вещества. Условия проявления вяжущих свойств зависят как от свойств фосфатного затворителя (степень нейтрализации, химический состав), так и химических особенностей порошковой части. Повышение основности порошкообразной составляющей фосфатной композиции приводит к увеличению его химической активности по отношению к фосфатному затворителю и переходу от фосфатных систем, отвердевающих только в условиях, стимулирующих химическое взаимодействие компонентов (нагрев, механохимическая активация), к системам, твердеющим при нормальных условиях, и далее к объектам, проявляющим вяжущие свойства только при снижении интенсивности взаимодействия порошка и затворителя.

Интенсивность проявления вяжущих свойств фосфатных цементов зависит, прежде всего, от ионного потенциала катиона, входящего в оксид. Оксиды с высоким ионным потенциалом катиона образуют вяжущие, твердеющие только при нагревании; с более низким значением потенциала образуют вяжущие, твердеющие в условиях комнатной температуры. Таким образом существует ряд закономерностей, определяющих характер твердения и технические свойства этих цементов: вяжущие свойства систем «оксид — фосфорная кислота» зависят от ионного потенциала, представляющего собой отношение электронного заряда иона к его эффективному радиусу. Оксиды с низким ионным потенциалом катиона в смеси с фосфатной кислотой дают вяжущие, мгновенно схватывающиеся.

И, наоборот, с увеличением ионного потенциала этот процесс замедляется. Наблюдаются случаи, когда реакция взаимодействия оксида с фосфорной кислотой протекает весьма бурно, и образование твердеющих структур практически невозможно, т.е. существует ряд оксидов, при взаимодействии которых с фосфорной кислотой практически невозможно получить твердеющие структуры. Именно поэтому, необходимо, чтобы эффект твердения был результатом оптимального сочетания скорости реакции химического взаимодействия между компонентами со скоростью процессов структурообразования.

Для обеспечения нормальных сроков схватывания фосфатных цементов, оксиды необходимо предварительно прокалить, в этом случае их заменяют фосфатами. Фосфорные удобрения, исходя из растворимости и усвояемости растениями, подразделяются на 3 группы [1,2]:

1) водорастворимые удобрения, в которых большая часть фосфорных соединений растворима в воде и, следовательно, легко усваиваются растениями (простой суперфосфат, двойной суперфосфат, сложные фосфорсодержащие удобрения – аммофос, нитроаммофоска, нитрофоска, карбоаммофоска);

2) цитратнорастворимые удобрения, в которых содержатся соединения фосфора, растворимые в аммиачном растворе лимоннокислого аммония (цитрата аммония). Из таких соединений фосфорная кислота обычно легко усваивается растениями в результате работы корневой системы. К цитратнорастворимым удобрениям относится преципитат (дикальцийфосфат);

3) лимоннорастворимые удобрения, нерастворимые в воде и аммиачном растворе цитрата аммония, но растворимые в 2 %-ном р-ре лимонной кислоты. К ним относятся обесфторенные фосфаты, томасшлак, фосфоритная мука. Фосфорные соединения этих удобрений медленно переходят в почвенный раствор и их действие длится ряд лет.

Водорастворимые удобрения практически универсальны и имеют высокую агрохимическую эффективность, особенно в начальной фазе роста растений. Однако хорошая растворимость фосфорных удобрений не всегда бывает преимуществом. Существенным недостатком водорастворимых форм является способность превращаться в труднорастворимые фосфаты при взаимодействии с кальцием, железом, алюминием и некоторыми другими элементами, содержащимися в почве. Кроме того, воздействуя медленнее, водонерастворимые фосфаты обладают длительным последствием и растения могут усваивать третичные фосфаты кальция[3].

Задачей химической переработки природных фосфатов в фосфорные удобрения является превращение исходного фосфорсодержащего сырья в такие соединения фосфора, которые легко усваиваются растениями и являются высококонцентрированными, то есть содержат возможно больше P_2O_5 в усвояемой форме при минимальном количестве вредных примесей. Синтезируя использовать их как основу для изготовления минеральных удобрений, как своеобразного агроцемента, содержащего одновременно два важных для технологии минеральных удобрений элемента – фосфор и калий.

Следует при этом особо подчеркнуть, что вполне возможно использовать этот вид вяжущих как основу для приготовления агробетонов [3,4], в которых в качестве заполнителей могут быть введены азотсодержащие заполнители, а также иные вещества содержащие требуемые микроэлементы для получения специальных видов удобрений. Можно прогнозировать успех такого подхода, поскольку фосфорная кислота и фосфаты являются многократно проверенной матрицей, в которую можно вводить металлы, оксиды простые и сложные, стекло и др. с получением самотвердеющих паст [5].

Была выполнена оценка вяжущих свойств композиций, полученных при затворении карбоната магния водными растворами фосфорной кислоты, измельченный до $S_{уд} = 3500 \text{ см}^2/\text{г}$. Анализ данных показал наличие вяжущих свойств у композиций MgO-фосфорная, причем не только у тех, в которых использован термообработанный серпентинит, но и что весьма важно, возможность изготовления достаточно прочных вяжущих композиций на основе исходного карбоната магния, что намного упрощает возможную технологию изготовления фосфатного агроцемента. Оценка содержания цитратно-растворимого P_2O_5 позволило установить его наличие в сопоставимых с классическими минеральными фосфатными удобрениями количествах.

Агрофосфатные цементы — это вяжущие вещества, где качество цементного камня определяет не порошковая составляющая, а затворитель, т.е. в рассматриваемых случаях последний является уже не только химически равноправным реагентом вяжущих композиций, но более значимым по сравнению с сореагентом – порошковой составляющей.

Таким образом, выяснено, что получение агроцементов фосфатного твердения позволит расширить ассортимент минеральных удобрений и получать комплексные удобрения с использованием промышленных отходов. Однако в каждом конкретном случае требуется выяснить соотношение ж\т, концентрацию и вид фосфатной составляющей, сроки твердения и схватывания, водорастворимость композиций

Литература

- [1] Федоров, Н.Ф. Введение в химию и технологию специальных вяжущих веществ: учебное пособие. - Л.: Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1976. 280 с.
- [2] Технология получения новых комплексных фосфорных удобрений // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. Сотиболдиев Б.С. [и др.]. 2020. № 6 (72). URL
- [3] Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы. - СПб: РИА «Квинтет», 2008, 260 с.
- [4] Jnyanendra Kumar Prusty, Sanjaya Kumar Patro. Properties of fresh and hardened concrete using agro-waste as partial replacement of coarse aggregate – A review. // Construction and Building Materials. 2015.82. P.101-113.
- [5] Jing He, Satoru Kawasaki, VarenyamAchal. The Utilization of Agricultural Waste as Agro-Cement in Concrete: A Review. // Sustainability. 2020. 12. 6971.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Е. А. Павловой за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЙ В СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Машукова Ю.А., Молотилова А.Ю.

*Санкт-Петербургский горный университет, Россия, Санкт-Петербург,
199106, 21-я линия В.О., д. 2
email: mya55@mail.ru*

Извлечение редкоземельных элементов (РЗЭ) из сложносолевых систем различного состава является актуальной задачей, что обусловлено непрерывным ростом их востребованности на сырьевом рынке. С целью решения данной проблемы, на практике широко применяются сорбционные процессы ввиду их высокой селективности по отношению к редкоземельным элементам [1, 2].

Важной задачей является подбор модели, хорошо согласующейся с экспериментальными данными, что позволит определить термодинамические характеристики и параметры сорбции, что позволит проводить моделирование промышленных ионообменных установок, а также прогнозировать извлечение редкоземельных металлов из технологических растворов и отделение их от примесных компонентов.

В настоящее время для описания сорбционных процессов применяются термодинамические модели, основанные на уравнении Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Темкина, Флори-Хаггинса [3, 4]. Каждая из указанных моделей имеет свои допущения и ограничения, что обуславливает возможность их применения исключительно для некоторого концентрационного диапазона и определённых параметров сорбции. По этой причине необходима разработка термодинамической модели, достоверно описывающей ионообменные процессы для любой концентрационной системы.

В данной работе в качестве универсальной термодинамической модели описания равновесий в процессах сорбционного извлечения редкоземельных элементов предложена модель, основанная на линеаризации закона действующих масс.

Сорбционное извлечение редкоземельных металлов проводили из нитратных, сульфатных и фосфорнокислых сред на ионообменных смолах и твердых экстрагентах. Из нитратных сред сорбционный процесс изучали на примере извлечения ионов церия в виде анионных комплексов с трилоном Б на анионите Cybber EV009; из сульфатных сред сорбционное извлечение РЗЭ в форме дисульфатных комплексов проводили на анионите АН-31. Извлечение РЗЭ в виде дигидрофосфатных катионных комплексов из растворов, моделирующих состав технологической фосфорной кислоты, проводили методом твердофазной экстракции на полимерных материалах,

импрегнированных (SIR) и иммобилизированных (ERE) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой.

Полученные экспериментальные формы изотерм сорбции РЗЭ из различных сред в виде анионных и катионных комплексов представлены на рисунках 1-3.

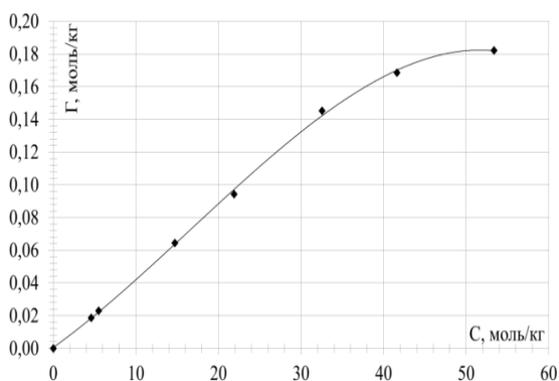


Рисунок 1. Экспериментальная изотерма сорбции церия на анионите Cybber EV009 из нитратных сред

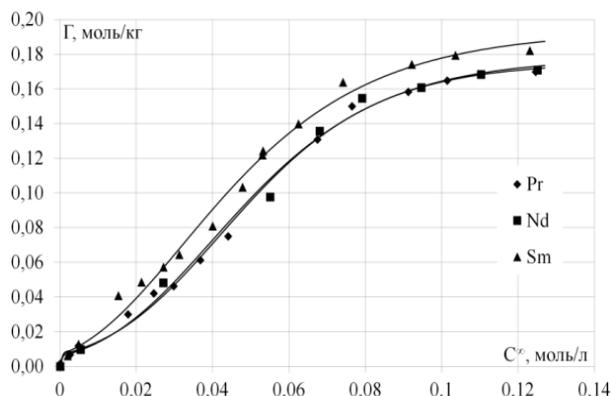


Рисунок 2. Экспериментальные формы изотерм сорбции празеодима, неодима и самария на анионите АН-31

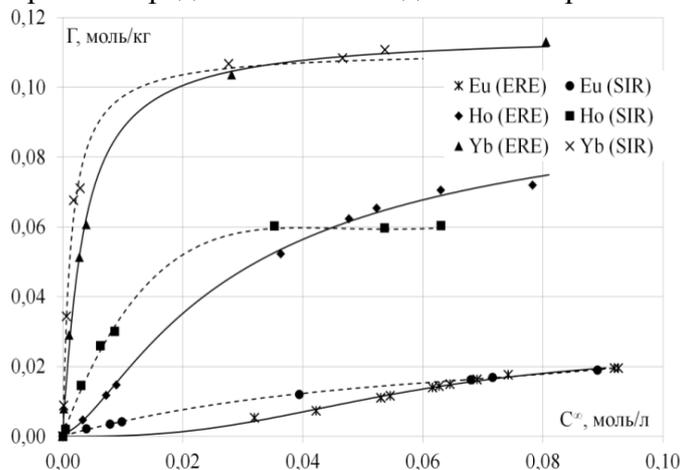


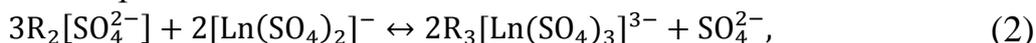
Рисунок 3. Экспериментальные формы изотерм сорбции европия, гольмия и иттербия на полимерных материалах, импрегнированных и иммобилизированных ди-2-этилгексилфосфорной кислотой

Таким образом, уравнения ионного обмена, протекающие в процессе сорбции комплексных ионов редкоземельных металлов, могут быть выражены следующим образом:

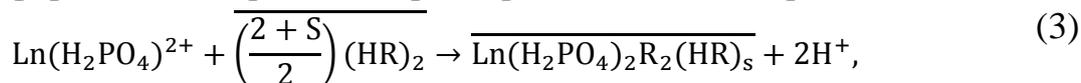
- нитратные среды



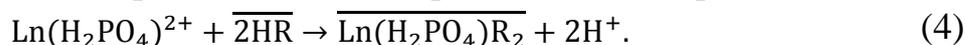
- сульфатные среды



- фосфорнокислые среды, импрегнированный полимер



- фосфорнокислые среды, иммобилизированный полимер



Для уравнений 1-4 были составлены выражения константы равновесия, путём математических преобразований которых получены линейные формы уравнения закона действующих масс:

- нитратные среды:

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{CeTr}^-}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot \gamma_{\pm\text{NaNO}_3}^2}{K \cdot \Gamma_{\infty} \cdot [\text{CeTr}^-] \cdot \gamma_{\pm\text{NaCeTr}}^2} \quad (5)$$

где K – константа равновесия; Γ_{CeTr^-} – значение концентрации комплексных ионов церия в твердой фазе; Γ_{∞} – величина предельной сорбции; $[\text{CeTr}^-]$, $[\text{NO}_3^-]$ – концентрации комплексных ионов церия и нитрат-ионов в растворе, моль/кг; $\gamma_{\pm\text{NaNO}_3}$, $\gamma_{\pm\text{NaCeTr}}$ – среднеионные коэффициенты активности электролитов.

- сульфатные среды:

$$\frac{1}{\Gamma_{[\text{Ln}(\text{SO}_4)_3]^{3-}}} = \frac{3}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K^{1/3}} \cdot \left(\frac{2[\text{SO}_4^{2-}]^{1/3} \cdot \gamma_{\pm\text{MgSO}_4}^{2/3}}{\Gamma_{[\text{Ln}(\text{SO}_4)_3]^{3-}}^{1/3} \cdot [\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-]^{2/3} \cdot \gamma_{\pm\text{Mg}[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2]_2}} \right) \quad (6)$$

где $\Gamma_{[\text{Ln}(\text{SO}_4)_3]^{3-}}$ – концентрация комплексных ионов РЗЭ (празеодима, неодима, самария) в твердой фазе, моль/кг; $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-]$ – концентрации сульфат-ионов и комплексных ионов РЗЭ (празеодима, неодима, самария) в растворе, моль/кг; $\gamma_{\pm\text{Mg}[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2]_2}$, γ_{MgSO_4} – среднеионные коэффициенты активности электролитов.

- фосфорнокислые среды, импрегнированный полимер:

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{HR})_s}} = \frac{1}{K^{1/(2+S)} \cdot \Gamma_{\infty}} \cdot \frac{a_{\text{H}^+}^{2/(2+S)} \cdot \Gamma_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{HR})_s}^{(2+S)}}{a_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}^{1/(2+S)}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \quad (7)$$

где $\Gamma_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{HR})_s}$ – концентрация комплексных ионов РЗЭ (гольмия, европия, иттербия) в твердой фазе, моль/кг; a_{H^+} , $a_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}$ – активности иона водорода и дигидрофосфатных комплексов лантаноидов (европия, гольмия, иттербия), моль/кг; s – число сольватирующих молекул органической кислоты [5].

- фосфорнокислые среды, иммобилизированный полимер:

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{R}_2}} = \frac{1}{K^{1/2} \cdot \Gamma_{\infty}} \cdot \frac{a_{\text{H}^+} \cdot \Gamma_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{R}_2}^{-1/2}}{a_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}^{1/2}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \quad (8)$$

где $\Gamma_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{R}_2}$ – концентрация комплексных ионов РЗЭ (гольмия, европия, иттербия) в твердой фазе, моль/кг.

Графические зависимости концентрационного аргумента от величины обратной сорбции, полученные по уравнениям 5-8, представлены на рисунках 4-7:

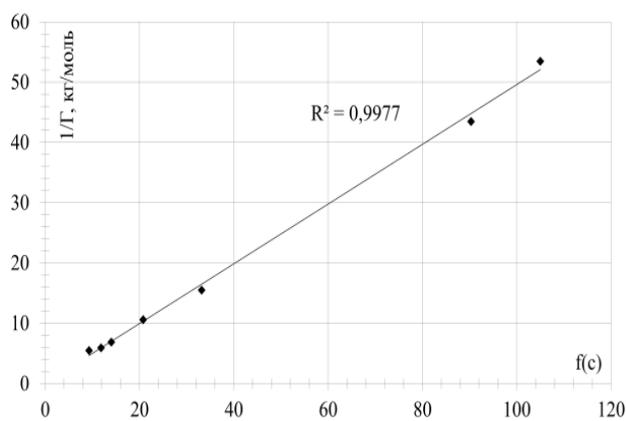


Рисунок 4. Линейная форма изотермы сорбции ионов церия из нитратных сред

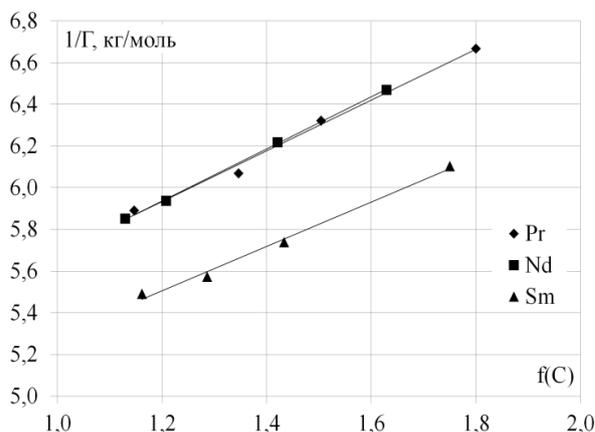


Рисунок 5. Линейные формы изотерм сорбции празеодима, неодима и самария из сульфатных сред

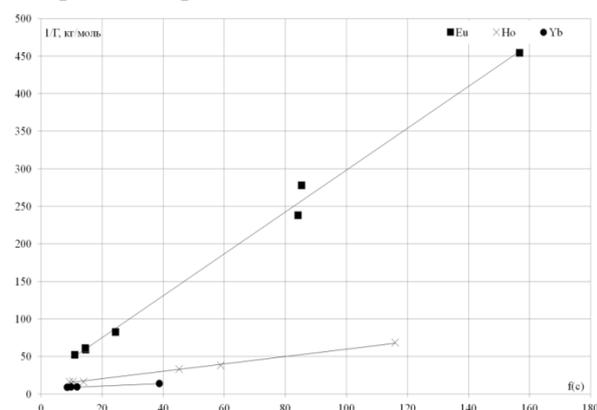


Рисунок 6. Линейные формы изотерм сорбции европия, гольмия и иттербия из фосфорнокислых сред на сорбенте, импрегнированном Д2ЭГФК

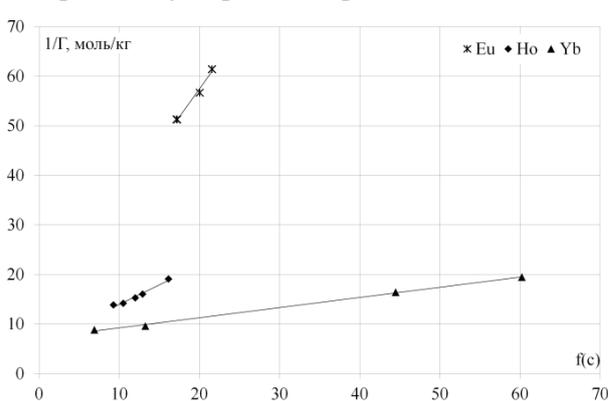


Рисунок 7. Линейные формы изотерм сорбции европия, гольмия и иттербия из фосфорнокислых сред на сорбенте, иммобилизованном Д2ЭГФК

По полученным линейным зависимостям были рассчитаны значения термодинамических параметров изучаемых процессов, представленные в таблице 1:

Таблица 1. Термодинамические параметры процессов сорбции и твердофазной экстракции

РЗЭ	Полимерная смола	К	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль·К	Γ_{∞} , моль/кг
Ce	Cybbcr EV009	$9,00 \pm 0,50$	$5,54 \pm 0,27$	$2,00 \pm 0,10$
Pr	АН-31	$1,84 \pm 0,09$	$1,51 \pm 0,08$	$0,67 \pm 0,03$
Nd		$1,66 \pm 0,08$	$1,26 \pm 0,06$	$0,68 \pm 0,034$
Sm		$2,32 \pm 0,12$	$2,08 \pm 0,10$	$0,71 \pm 0,04$
Eu	SIR	$(1,91 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$	$18,67 \pm 0,93$	$7,25 \pm 0,36$
Ho		$(6,04 \pm 0,30) \cdot 10^{-2}$	$104,41 \pm 5,07$	$11,52 \pm 0,58$
Yb		$(11,07 \pm 0,55) \cdot 10^{-2}$	$1968,64 \pm 98,43$	$18,79 \pm 0,94$
Eu	ERE	$(1,95 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$	$28,86 \pm 1,44$	$8,33 \pm 0,42$
Ho		$(7,20 \pm 0,36) \cdot 10^{-2}$	$60,93 \pm 3,05$	$10,18 \pm 0,51$
Yb		$(11,32 \pm 0,57) \cdot 10^{-2}$	$1129,07 \pm 56,45$	$17,42 \pm 0,87$

В результате расчётов, произведённых с использованием модели линеаризованного закона действующих масс получены основные термодинамические характеристики процесса сорбционного извлечения

редкоземельных элементов в виде в виде анионных комплексов с трилоном Б на анионите Cybber AV009 и сульфатных комплексов на анионите АН-31.

Установлено, что модель линеаризованного закона действующих масс может быть модифицирована для описания экстракционных равновесий: получены линейные формы изотерм экстракции редкоземельных элементов полимерными материалами, импрегнированными и иммобилизованными Д2ЭГФК, рассчитаны значения предельной ёмкости твердых экстрагентов, значения эффективной константы экстракционного равновесия и энергии Гиббса экстракционного процесса.

Литература

- [1] Botelho Junior A.B., Pinheiro É.F., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S., Baltazar M.D.P.G. *Separation Science and Technology*, 2021, 1-10.
- [2] Araucz K., Aurich A., Kołodyńska D. *Chemosphere*, 2020, 251, № 126331.
- [3] Kon'kova, T.V., Quynh, T.N. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, № 93 (12), 1868-1872.
- [4] José L.B., Ladeira A.C.Q. *Journal of Water Process Engineering*. 2021. № 41. № 102052.
- [5] Cheremisina O.V., Sergeev V.V., Fedorov A.T., Иiyна А.Р. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2019.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю заведующему кафедрой физической химии Санкт-Петербургского горного университета, д.т.н. Черемисиной Ольге Владимировне за оказанную поддержку в научно-исследовательской работе; а также Научный центр «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» за предоставление лабораторной базы для проведения экспериментальных исследований.

ГЛИЦИН-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Медведева А.Д.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(университет), Россия 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26
e-mail: alex-adm99@rambler.ru*

Создание новых функциональных материалов на основе оксидов металлов (катализаторов, противоэлектродов электрохромных устройств, твердооксидных топливных элементов, защитных покрытий солнечных батарей и пр.), является перспективной областью научных исследований, соответствующей приоритетным направлениям научно-технологического развития. Оксиды металлов широко используются в окружающей среде. Например, хром-оксидные катализаторы эффективны для дегидрирования легких алканов, гидроочистки и полимеризации этилена [1]. Оксид алюминия применяют в качестве катализатора в реакциях дегидратации спиртов, изомеризации олефинов, разложения H_2S [2]. С другой стороны, изучение фазовых равновесий и физико-химических свойств оксидных материалов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ представляет теоретический интерес.

В данной работе объектами исследования являются порошки оксидов алюминия и хрома, полученные методом самораспространяющегося горения из $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с добавлением стехиометрического по отношению к нитрат-группам (N) количества глицина (G) в качестве восстановителя (топлива). В реакционной смеси варьировали соотношение Al:Cr (1:1, 1:3, 3:1). Для синтезированных образцов измерены ИК-спектры (поглощения (Инфралюм ФТ-08, в таблетках KBr, в интервале $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$) и неполного внутреннего отражения (спектрометр Shimadzu IRTracer-100, $4000\text{-}500\text{ см}^{-1}$)), рентгенодифрактограммы (дифрактометр рентгеновский Rigaku Corporation SmartLab 3), СЭМ и элементный анализ (микроскоп сканирующий (растровый) электронный TESCAN VEGA 3 SBH).

Согласно рентгенодифракционным данным, синтезированные образцы при стехиометрическом соотношении N/G и соотношениях Al/Cr 1/0, 3/1 и 1/1 являются рентгеноаморфными и только при соотношениях Al/Cr 1/3, 0/1 на дифрактограммах появляются отчетливые пики, относящиеся к кристаллической структуре Cr_2O_3 (рис.1). Положение пиков незначительно смещается в сторону больших значений 2θ при увеличении содержания Al в реакционной смеси, что может быть следствием замещения некоторых атомов Cr в кристаллической решетке на атомы Al с образованием твердого раствора на базе оксида хрома.

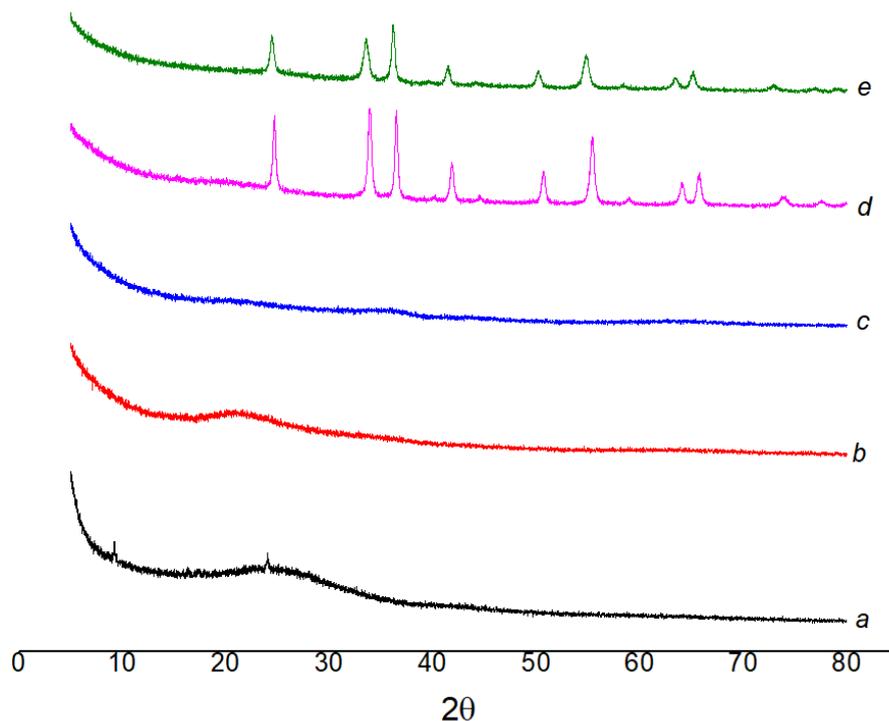


Рисунок 1. Рентгенодифрактограммы образцов, синтезированных при соотношении Al/Cr = 1/0 (a), 3/1 (b), 1/1 (c), 1/3 (d) и 0/1 (e) в реакционной смеси

На рисунке 2 представлены СЭМ синтезированных образцов. Более четкая сформированная структура наблюдается в образцах a и e. Морфология образцов b, c, d, по всей видимости, указывает на аморфность синтезированных оксидных порошков.

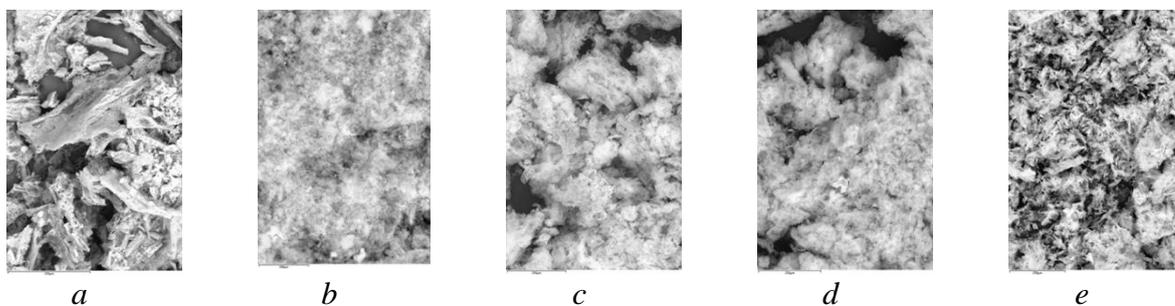


Рисунок 2. СЭМ образцов, синтезированных при N/G=1/1 и соотношениях Al/Cr: 1/0 (a), 3/1 (b), 1/1 (c), 1/3 (d) и 0/1 (e), полученные при увеличении 250 нм (a,c,d,e) и 100 нм

Анализ ИК-спектров образцов показывает наличие пиков колебаний для Al/Cr (3/1) 846, 1383, 1629 и 3442 см^{-1} ; для Al/Cr (1/1) 536, 833, 1384, 1627, 2207, и 3440 см^{-1} ; для Al/Cr (1/3) 424, 560, 632, 1384, 1638, и 3433 см^{-1} . Пик около 1600 см^{-1} и широкий пик около 3400 см^{-1} относятся к деформационному и валентным асимметричному и симметричному колебаниям адсорбированной воды, соответственно. Пики 833 и 846 см^{-1} – к деформационному симметричному, а пик 1384 см^{-1} — к валентному асимметричному колебанию непрореагировавшей группы NO_3^- . Пики 424,

560, 632 и 536 cm^{-1} связаны, скорее всего, с колебаниями связей металл-кислород в кристаллической решетке Cr_2O_3 или аморфной форме Al_2O_3 .

Литература

- [1] Сравнительное исследование строения и свойств $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, полученных методами осаждения и пропитки/ Ю.М. Шульга, Е.А. Скрылаев, А.В. Куликов [и др.]; Институт проблем химической физики РАН пр-т Акад. Семенова 1. – Черноголовка, Московская область: Изд-во Московский институт стали и сплавов, Ленинский пр-т, 1, - Москва.2007. – 8 с.
- [2] Инжиниринговый химико-технологический центр (ИХТЦ): официальный сайт. – Санкт-Петербург, 2016-2021. – URL: [http:// https://ect-center.com/blog/alumina-1](http://https://ect-center.com/blog/alumina-1) (дата обращения 31.10.2022).

КОНФОРМАЦИОННЫЙ СОСТАВ МОЛЕКУЛЫ 3,7,9-ТРИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)-3,7,9-ТРИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА

Мухина В.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,
153000, Иваново, Шереметьевский пр., 7
e-mail: lera.muhina2011@yandex.ru*

Задачами проведенного исследования является определение конформационного состава свободной молекулы 3,7,9-трис(трифторметилсульфонил)-3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонана (**1**, Рисунок 1) и геометрического строения наиболее энергетически выгодных конформеров при помощи квантово-химических методов. Для этих целей была использован метод теории функционала плотности DFT (функционалы B3LYP и M06-2X) с трехэкспонентным базисным набором Даннинга *cc-pVTZ*.

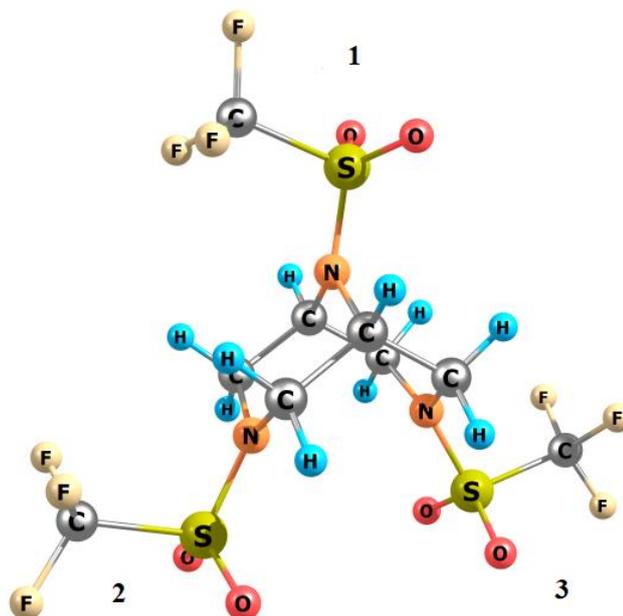


Рисунок 1. Общий вид молекулы **1**.

Первоначальный поиск возможных конформеров молекулы **1** был осуществлен при помощи программы CREST [1, 2] методом *gfn-2*. В результате было получено 14 различных пространственных форм, отличающихся друг от друга конформациями колец пиразиновых фрагментов («кресло» или «лодка»), а также ориентацией трифламидных групп.

В дальнейшем эти структуры были оптимизированы при помощи функционалов B3LYP и M06-2X с базисным набором *cc-pVTZ* с использованием программного пакета GAUSSIAN09. Основные конформеры (вклад которых более 3%) представлены на рисунке 2. Стоит отметить, что данные двух методов предсказывают существенное отличие в конформационном составе молекулы (таблица 1).

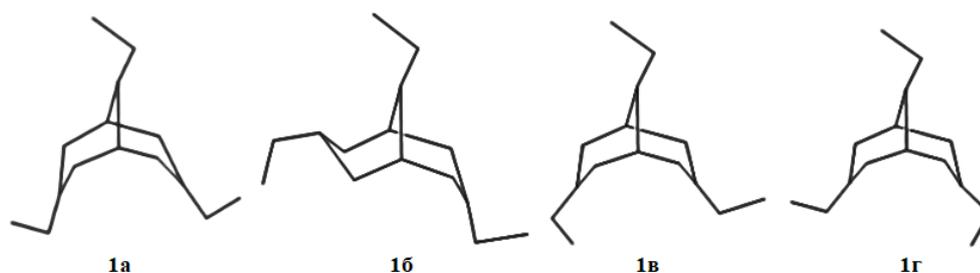


Рисунок 2. Возможные конформеры молекулы **1**.

Согласно результатам ВЗLYP расчета конформационный состав молекулы **1** практически полностью представлен конформером **1а** (82%), в котором пиразиновые фрагменты находятся в форме «кресла», а трифламидные заместители направлены «вбок». Вращение одной из трифламидных групп в данном конформере приводит к образованию форм **1в** и **1г**, вклад которых в равновесный состав не превышает 11%. Также стоит обратить внимание на заметное присутствие (~3%) при $T = 298\text{ K}$ формы **1б**, в которой один из циклов имеет форму «лодка».

Таблица 1. Относительная полная энергия ΔE , свободная энергия Гиббса $\Delta G(298\text{K})$ и конформационный состав молекулы **1**.

ВЗLYP/сс-pVTZ				
	1а	1б	1в	1г
ΔE , ккал/моль	0	1,80	1,21	1,39
ΔG , ккал/моль	0	1,90	1,19	1,64
x, %	82%	3%	10%	5%
M06-2X/сс-pVTZ				
	1а	1б	1в	1г
ΔE , ккал/моль	0	0,41	0,61	0,71
ΔG , ккал/моль	0	-0,18	-0,35	0,52
x, %	21%	30%	40%	9%

Однако результаты, полученные при использовании метода M06-2X, существенно отличаются. Основной вклад в конформационный состав вносит конформер **1в** (40%), также наблюдается увеличение доли конформера **1г** (9%). Удивительным является существенное увеличение вклада формы **1б** в равновесный состав, поскольку для шестичленных циклов наиболее предпочтительной является, как правило, форма «кресло». При этом доля конформера **1а**, который является наиболее предпочтительным при расчете ВЗLYP/сс-pVTZ, существенно понижается.

Геометрические параметры также существенно зависят от метода расчета. Для межъядерных расстояний M06-2X/сс-pVTZ дает более низкие значения в сравнении с использованием функционала ВЗLYP/сс-pVTZ (таблица 2).

Таблица 2. Теоретические геометрические параметры молекулы **1**, где (1), (2), (3) – номера трифламидных группировок на рисунке 1.

Параметр	B3LYP/cc-pVTZ				M06-2X/cc-pVTZ			
	1a	1б	1в	1г	1a	1б	1в	1г
Межъядерные расстояния, Å								
N–S (1)	1.6388	1.6416	1.6399	1.6389	1.6255	1.6227	1.6235	1.6228
C–S (1)	1.8815	1.8820	1.8817	1.8818	1.8468	1.8471	1.8471	1.8470
S–O (1)	1.4447	1.4451	1.4448	1.4444	1.4360	1.4350	1.4358	1.4354
N–S (2)	1.6463	1.6428	1.6628	1.6469	1.6247	1.6289	1.6343	1.6330
C–S (2)	1.8870	1.8837	1.8813	1.8880	1.8493	1.8503	1.8462	1.8547
S–O (2)	1.4424	1.4436	1.4455	1.4431	1.4331	1.4340	1.4362	1.4334
N–S (3)	1.6445	1.6437	1.6468	1.6628	1.6235	1.6211	1.6322	1.6330
C–S (3)	1.8855	1.8847	1.8881	1.8812	1.8484	1.8478	1.8532	1.8460
S–O (3)	1.4428	1.4443	1.4434	1.4452	1.4338	1.4360	1.4340	1.4359

Наибольшие геометрические различия при сравнении результатов B3LYP и M06-2X наблюдаются для межъядерных расстояний в трифламидных группировках до $\sim 0.03 \text{ \AA}$, при этом значения расстояний в пиразиновых циклах отличаются незначительно. В случае принудительного фиксирования симметрии C_s для конформеров **1a**, **1в** и **1г** в расчетах M06-2X наблюдалось появление мнимой частоты от $i15$ до $i26 \text{ см}^{-1}$.

При сравнении конформеров друг с другом стоит отметить существенное различие для данных пространственных форм в межъядерном расстоянии N–S, при этом наибольшее расстояние (1.66 \AA) наблюдается при ориентации трифламидной группировки «вниз». Различия в расстояниях S–O и C–F не превышают 0.01 \AA . Кроме того, добавление диффузных функций на тяжелые атомы, как следует из частично завершенных расчетов с базисным набором aug-cc-pVTZ, приводит к укорачиванию связей S–O и S–N.

Было проведено сканирование вращения трифламидных групп (B3LYP/cc-pVTZ) вокруг связи N–S. Барьеры вращения для каждой из групп составили около 11 ккал/моль . При повороте трифламидной группировки №2 (рисунок 1), конформер **1a** переходит в пространственную форму **1в**, а при вращении группировки №3 – в конформер **1г**.

Литература

- [1] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme, PCCP, 2020, **22**, 7169-7192.
 [2] S. Grimme, JCTC, 2019, **15**, 2847-2862.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю С.А. Шлыкову за внимание к работе и ценные замечания.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{MnO}_3$ (M – ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ)

Пермякова А.Е.

Уральский федеральный университет, Россия, 620014,

Екатеринбург, ул. Малышева, 3

e-mail: nastia2605permiakova@yandex.ru

Сложнооксидные материалы со структурой перовскита используются в различных отраслях науки и техники благодаря своим уникальным магнитным, оптическим, электрическим, каталитическим и др. свойствам. Например, применяются в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов, терموкаталитических устройств для защиты атмосферы от техногенных выбросов. Манганиты лантана, допированные ионами щелочных металлов, являются перспективными каталитическими материалами для окисления углеродсодержащих веществ. Благодаря высокой каталитической активности данных материалов их можно рассматривать в качестве альтернативы катализаторам, содержащим металлы платиновой группы, что позволит значительно снизить содержание драгоценных металлов в реальных каталитических устройствах, что в свою очередь снизит их стоимость. Для таких каталитических материалов важно, чтобы они проявляли максимальную каталитическую активность в заданных эксплуатационных условиях, поэтому необходимо изучить влияние условий синтеза и условий эксплуатации каталитических материалов на их каталитическую активность.

Для синтеза сложных оксидов $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm y}$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs) использовали метод пиролиза полимерно-солевых композиций (вариант метода Solution Combustion Synthesis), основанный на введении в раствор термически разлагающихся солей соответствующих металлов и водорастворимого полимера. В качестве солей обычно использовали нитраты соответствующих металлов, а в качестве полимеров – поливиниловый спирт (ПВС) или поливинилпирролидон (ПВП). Были приготовлены композиции, содержащие нитраты соответствующих металлов и органический компонент в стехиометрическом соотношении ($\varphi=1$) или при двукратном ($\varphi=2$) или четырехкратном ($\varphi=4$) избытке последнего. Стехиометрическое соотношение компонентов было рассчитано по реакции горения с образованием воды, азота и диоксида углерода в качестве газообразных продуктов реакции. Окислительно-восстановительное взаимодействие нитрат-ионов с поливиниловым спиртом дает экзотермический эффект, что приводит к саморазогреву смеси. Дополнительное каталитическое воздействие на окислительно-восстановительные реакции оказывает возникающий сложный оксид [1, 2]. Для характеристики процессов горения и выявления влияния состава исходной полимерно-солевой композиции (ПСК) на процесс горения

были определены максимальные температуры пиролиза, состав пиролитических газов, интенсивность образования термохимического заряда.

Максимальную температуру пиролиза определяли с помощью инфракрасного пирометра Testo835-T2, располагая его на расстоянии 15 см от чашки, в которой происходил процесс горения. Измерения проводили в трех параллелях и рассчитывали среднее значение. Значения максимальной температуры пиролиза коррелируют с количеством органического компонента в составе ПСК.

Состав и концентрацию газов, выделяющихся в ходе горения, определяли с помощью газоанализатора TESTO 350XL.

В процессе горения измеряли разность потенциалов между прекурсором и землей при помощи измерителя параметров электростатических полей ИПЭП-1. Показания снимали со специального металлического экрана, связанного с термостойким электродом, помещенным в реакционную среду. В реакциях горения органо-неорганических композиций при получении сложных оксидов обнаружено генерирование зарядов высокой плотности с достижением разности потенциалов прекурсор – земля до десятков и сотен вольт. Величина измеренной разности потенциалов коррелировала с величиной накапливаемых прекурсорами зарядов. Проранжировав возможные причины появления таких зарядов [3, 4], в качестве одного из главных факторов, определяющих их возникновение в данном случае, можно указать на возможность выделения в газовую среду заряженных молекулярных частиц, образующихся в результате ионизации молекул выделяющихся газов. При этом электростатический заряд сохраняется на прекурсор в течение более длительного времени, он способствует минимизации контактов получаемых наноразмерных частиц и их активному спеканию в случае дальнейшего использования порошков для получения керамики. Генерированию зарядов способствует склонность ионов металлов, входящих в состав сложного оксида, к достаточно легкому изменению степени окисления. По этим причинам в круг рассматриваемых в настоящей работе аспектов включено изучение термохимического генерирования зарядов в композициях в ходе их горения (пиролиза). Обнаружено, что величина разности потенциалов, возникающей при пиролизе, коррелирует с концентрацией выделяющихся газов.

Была отработана методика синтеза сложных оксидов на пеноникелевом носителе (высокопористом ячеистом материале с диаметром пор 2-3 мм). Перед нанесением сложного оксида на его поверхность сам носитель был подвержен термической обработке, для получения слоя оксида никеля, что было необходимо для лучшей адгезии при нанесении каталитического слоя. Для этого образцы прокаливали в высокотемпературной печи при 650 °С в течение 4 часов, при этом контролировали изменение массы. После этого на подготовленный носитель с подслоем оксида никеля наносили полимерно-солевую композицию.

Окончательный отжиг образцов, в том числе и нанесенных, проводили в высокотемпературной печи в течение 48 часов при температуре 650 °С.

Были изучены фазовый состав, морфология поверхности, каталитическая активность и устойчивость к процессам старения, определена удельная поверхность полученных образцов.

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгеновской порошковой дифракции (Bruker D8 ADVANCE, $\text{CuK}\alpha$), проводили расчет параметров элементарной ячейки и ее объема (пр.гр. R-3c), морфологию – электронным микроскопом AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), удельную поверхность – анализатором TRISTAR 3020 (Micromeritics).

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в ходе синтеза был получен манганит лантана, обладающий структурой перовскита. Введение щелочных металлов приводит к образованию твердых растворов на основе манганита лантана, что подтверждается отсутствием посторонних пиков на рентгенограммах.

Были рассчитаны параметры элементарной ячейки и её объем, уточнение параметров проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Результат находится в зависимости от соотношения радиусов ионов лантана и замещающего иона.

Удельная поверхность полученных материалов, определенная методом низкотемпературной сорбции азота, находится в диапазоне 10-40 м²/г. Можно отметить, что у образцов, для синтеза которых использовался поливинилпирролидон (за исключением $\text{La}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_3$), удельная поверхность выше, чем у образцов, для синтеза которых использовался поливиниловый спирт в стехиометрическом соотношении. Также при увеличении количества поливинилового спирта в исходной полимерно-солевой композиции происходило увеличение удельной поверхности образца. Зависимости измеренной разности потенциалов и удельной поверхности образцов от кристаллографического радиуса имеют сходный вид. Симбатная зависимость этих параметров связана с тем, что при склонности органо-неорганических систем, в которых реализуется синтез сложных оксидов, к генерированию зарядов происходит взаимное отталкивание получаемых наночастиц с минимизацией их контакта, что способно увеличивать удельную поверхность.

Каталитическая активность полученных образцов в реакции окисления сажи из турбодвигателей кислородом воздуха оценена гравиметрическим методом по степени превращения сажи. Для этого готовили смесь сажи с катализатором в соотношении 1/4, тщательно перетирали в ступке, обеспечивая тем самым плотный контакт сажистых частиц с частицами катализатора. Измерения проводили при температурах 200 – 450 °С с шагом 50 °С. Установлено, что каталитическая активность при введении в структуру манганита лантана щелочного металла повышается. По зависимости энергии активации процесса окисления сажи от ионного радиуса было показано, что окисление сажи протекает преимущественно по механизму образования промежуточных неустойчивых карбонатоподобных комплексов, при этом максимум каталитической активности наблюдали для металла с наиболее низкой устойчивостью карбонатов. Изучено влияние органического

компонента и его количества в составе исходной ПСК на каталитическую активность получаемых образцов. Каталитическая активность образцов, нанесенных на пеноникель, оказалась выше вследствие увеличения площади контакта сажа/каталитический материал и обеспечения доступа кислорода за счет пористой структуры носителя.

При окислении сажи в присутствии катализатора и без него был изучен состав газовой среды. Анализ газовой среды проводили при помощи электронного газоанализатора Testo 350 XL, который помещался в трубчатый реактор рядом с лодочкой, в которой находилась смесь сажи с катализатором. В присутствии катализатора происходит более полное окисление сажи до диоксида углерода, то есть наблюдается меньшая концентрация монооксида углерода. Кроме того, выделение монооксида углерода в присутствии катализатора фиксируется в течение 10-15 минут, тогда как при окислении сажи в присутствии инертной добавки (кварц) происходило выделение монооксида углерода в течение 30 минут.

Проведены циклические испытания и ускоренное температурное старение катализаторов для оценки их устойчивости и износостойкости.

Литература

- [1] Анциферов В. Н., Остроушко А. А., Макаров А. М. Синтез, свойства и применение катализаторов окисления сажи на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов, модифицированных сложнооксидными композициями. – Пермь. : Изд-во Перм. гос. тех. ун-та, 2008. – 204 с.
- [2] Остроушко А.А. Физико-химические основы получения сложных оксидов из полимерно-солевых композиций : дисс... докт. хим. наук. – М., 1996. – 205 с.
- [3] Ostroushko A. A., Sennikov M. Yu. Thermochemical charge generation in polymersalt films // Rus. J. of Inorg. Chem. – 2005. – V. 50, № 6. – P. 933–936.
- [4] Ostroushko A. A., Russkikh O.V. Oxide material synthesis by combustion of organic-inorganic compositions // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2017. – V. 8, № 4. – P. 476–502.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 22-23-00718.

СИНТЕЗ АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ АНИЛИНФУЛЛЕРЕНОВ

Соколов. А., Ростокин. А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: aleksander.rostokin@yandex.ru*

В настоящее время одной из перспективных областей развития химической науки является химия фуллеренов, с начала 1990-х годов являющаяся объектом пристального внимания мирового химического и физического сообщества. Эти полиэдрические кластерные молекулы своим многообразием удивительны - границы их применения обширны, а используемый в настоящей работе фуллерен C₆₀ отличается самой симметричной из всех возможных трехмерных структур - стереометрически он выглядит, как усеченный икосаэдр. Фуллерены можно рассматривать не только как неорганический материал в качестве недавно открытой новой аллотропной модификации углерода, но и как материал для обширных исследований в области органической химии ввиду схожести многих свойств с непредельными углеводородами, что обуславливает предсказуемость их поведения при наличии целого спектра еще неописанных и неизученных их областей применения.

К настоящему времени в литературе фуллеренам посвящено более 20 тысяч работ, что, однако, не ограничивает дальнейшие исследования в этом направлении. Так, авторами был изучен обширный спектр тематической литературы, но трудов в области синтеза наноматериалов на основе фуллеренов C₆₀ и аминокромоароматических соединений насчитывается удивительно мало. Ввиду структурных и качественных особенностей таких соединений, в будущем вероятно их применение в медицине и биотехнологии, так как таковые отличаются биологической активностью. Более того, данное вещество может быть использовано в дальнейшем для поликонденсации.

Целью работы был синтез наноматериала на основе фуллерена C₆₀ и диаминобензола.

Для достижения цели была подобрана и доработана методика синтеза различных нитрозамин-производных фуллеренов [1] и предложен комплексный анализ физико-химических свойств синтезированного вещества. Схема синтеза представлена на рисунке 1.

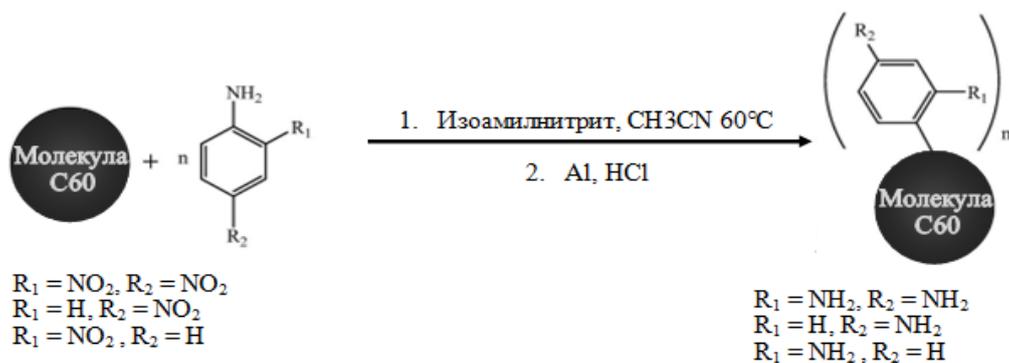


Рисунок 1. Схема синтеза

Ход синтеза

1) 0,06 граммов фуллерена C₆₀ (чистота 99,9% масс.) растворяют/диспергируют в 10 мл ацетонитрила с использованием ультразвуковой ванны.

2) Полученный раствор переносят в круглодонную колбу добавляют 2,50 граммов нитроанилина, после чего по каплям был приливают 1 мл изоамиламин нитрита.

3) Реакционную смесь нагревают до 60°C при перемешивании в течение 48 ч.

4) Полученный продукт промывают на фильтре Шота смесью растворителей (ацетонитрил, метанол) до обесцвечивания.

5) Полученный продукт высушивают в течение суток при комнатной температуре [1].

6) Кристаллы, полученные на предыдущей стадии, растворяют в тетрахлоруглероде, после чего в реакционную смесь добавляют избыток алюминиевой пудры.

7) К полученной смеси приливают раствор соляной кислоты для получения активного водорода.

Таким образом, авторами были изучены различные методики синтеза нитрозаминпроизводных фуллеренов фуллерена C₆₀ и предложена методика синтеза нового наноматериала на основе аддукта фуллерена C₆₀, который в дальнейшем может быть использован для поликонденсации с дикарбоновыми кислотами (терефталевой кислотой). Важно отметить и фундаментальный интерес с точки зрения биотехнологии и фармацевтики к исследованиям такого рода. Биологическая активность описанного материала может найти обширное применение в этих областях науки.

Литература

- [1] Synthesis and characterization of new potential high-energy materials based on fullerene soot nanoparticles and nitroaryl diazonium ions Maryam Manafi Moghadam , Mehdi Zamani

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ ОБЩЕГО СОСТАВА
 $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1-0.9$)**

Трушников А.А., Головачев И.Б., Волкова Н.Е.

*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
andreaan200023@mail.ru*

Исследование перовскитоподобных фаз состава $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ (где А – лантаноид, частично замещенный щелочноземельным металлом А', а В и В' – атомы 3d-металла) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Данные сложные оксиды могут использоваться в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов и т.д. Поэтому, целью данной работы является исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств перовскитоподобных оксидов общего состава $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1 - 0.9$ при $\Delta x=0.2$) в зависимости от температуры на воздухе.

Образцы общего состава $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1 - 0.9$) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводился при температуре 1100°C на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетирами в присутствии этилового спирта с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что кобальт замещенные твердые растворы являются однофазными в интервале $x=0.1 - 0.5$. Кристаллическая структура всех однофазных оксидов была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. $R\bar{3}m$).

Значение абсолютной кислородной нестехиометрии в оксидах $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0 - 0.5$) определяли термогравиметрически. Показано, что обмен кислородом с газовой фазой начинается при температуре 300-350°C. Увеличение содержания кобальта приводит уменьшению содержания кислорода.

Для образцов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1 - 0.5$) была получена зависимость относительного линейного расширения от температуры, рассчитан коэффициент термического расширения.

Зависимости общей электропроводности от температуры и парциального давления кислорода были получены 4-х контактным методом для $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. Температурная зависимость проводимости, полученная на воздухе, имеет экстремальный характер, с максимумом при температуре 400°C. Уменьшение парциального давления

кислорода при фиксированной температуре приводит к снижению электропроводности, вследствие увеличения концентрации вакансий кислорода, что, в свою очередь, приводит к уменьшению концентрации основных носителей заряда – электронных дырок, локализованных на атоме 3d-металла.

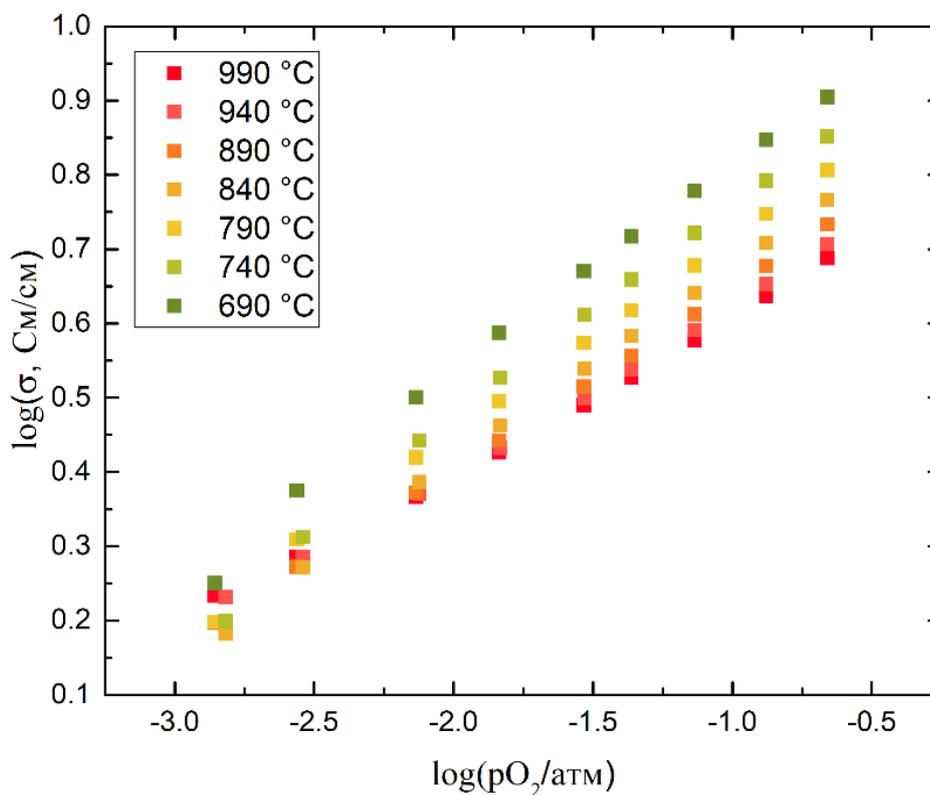


Рисунок 1. изотермические зависимости общей электропроводности сложного оксида $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода

ВЛИЯНИЕ ПОРЯДКА И БЕСПОРЯДКА В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ НА СКОРОСТЬ ВНЕШНЕСФЕРНОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

Тузов Д.А.

*Казанский национальный технологический университет, Россия, 420015, Республика Татарстан, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68
e-mail: mr.hulkbuster@gmail.com*

I. Введение

Во многих отраслях используются сплавы и композиты, в зависимости от требуемых задач они могут быть использованы как катализаторы, защитные покрытия или электроды. В зависимости от поставленной задачи к материалу предъявляется ряд требований, одним из них является реакционная способность. Как известно из литературы, переход от упорядоченной структуры твёрдого тела к неупорядоченной приводит к заметным изменениям в его электронной структуре [1, 2]. Ранее в работе [3] на основе модельных квантово-химических расчетов было показано, что упорядоченное строение сплава PtCo обнаруживает более существенную активность в процессе электрохимического восстановления кислорода. Исследования влияния порядка и беспорядка в структуре биметаллического электрода на константу скорости реакции внешнесферного переноса электрона с использованием современной квантово-механической теории ранее не проводились. Разработка соответствующей модели и её апробация и являются основной целью работы.

II. Описание модели

Биметаллический электрод моделировался моноатомной цепочкой; рассматривалось три различных соотношения между атомами (см. рис.1). Для определенности подразумевался сплав CuAu. Реагент описывался водородоподобным ионом с зарядом +1.

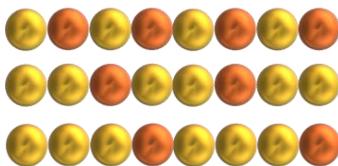


Рисунок 1. Фрагменты упорядоченного биметаллического сплава золота и меди с соотношением атомов 1:1 1:2 1:3, соответственно

Константу скорости переноса электрона (k , в атомных единицах) в неадиабатическом пределе (слабое орбитальное перекрытие) при данном расстоянии между реагентами можно представить следующим образом [4]:

$$k = k_e \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

где k_e — электронный трансмиссионный коэффициент; ΔE_a — энергия активации. Для неадиабатического гетерогенного переноса электронов имеем [4]:

$$k_e \approx \frac{1}{\hbar \omega_{eff}} \rho(E_F) k_B T |V_{if}|^2 \sqrt{\frac{4\pi^3}{\lambda k_B T}} \quad (2)$$

где λ - энергия реорганизации растворителя (основной вклад в активационный барьер); $\rho(E_F)$ - плотность электронных состояний в металле (вблизи уровня Ферми, E_F), нормированная на объём; ω_{eff} - эффективная частота растворителя; V_{if} - резонансный интеграл; \hbar - приведённая постоянная планка.

Поскольку электронное строение металлического электрода не влияет на величину λ , отношение констант скоростей переноса электрона в случае порядка (*order*) и беспорядка (*disorder*) сводится к отношению соответствующих трансмиссионных коэффициентов:

$$\frac{k_e^{order}}{k_e^{disorder}} = \frac{\frac{1}{\hbar \omega_{eff}} \rho^{order}(E_F) k_B T |V_{if}^{order}|^2 \sqrt{\frac{4\pi^3}{\lambda k_B T}}}{\frac{1}{\hbar \omega_{eff}} \rho^{disorder}(E_F) k_B T |V_{if}^{disorder}|^2 \sqrt{\frac{4\pi^3}{\lambda k_B T}}} = \frac{\rho^{order}(E_F) |V_{if}^{order}|^2}{\rho^{disorder}(E_F) |V_{if}^{disorder}|^2} \quad (3)$$

В уравнении (2) подразумевается, что вклад в константу скорости даёт группа уровней энергии электрода в узкой области вблизи уровня Ферми с шириной $k_B T$ (≈ 0.025 эВ при комнатной температуре). Это справедливо для малых перенапряжений, когда реакция протекает вблизи равновесного потенциала. При более заметных перенапряжениях надо учитывать более широкую область энергетических уровней $\delta\varepsilon^*$. Тогда в формуле (3) необходимо заменить $\rho(E_F)$ на интеграл от плотности состояний по интервалу $\delta\varepsilon^*$. В данной работе исследовались различные значения $\delta\varepsilon^*$, от 0.025 до 0.5 эВ. Как следует из работы [5], данные значения вполне реалистичны.

Резонансный интеграл в выражении (2) может быть представлен в виде [6]:

$$V_{if} = \int_V \psi_i(\vec{r}) \vec{V} \psi_f(\vec{r}) d\Omega, \quad (4)$$

где $\psi_i(r)$ - волновая функция металла вблизи уровня Ферми, $\psi_f(r)$ - орбиталь реагента, \vec{V} - возмущение (потенциальная энергия взаимодействия переносимого электрона с кулоновским потенциалом реагента).

Волновая функция металла вблизи уровня Ферми в приближении свободных электронов может быть записана в виде (с точностью до нормировочного коэффициента) [7]:

$$\psi(r) = \exp\left(-\frac{r}{\hbar} \sqrt{2m_e |E^*|}\right), \quad (5)$$

где m_e - масса электрона, E^* - энергия самого верхнего уровня энергии (уровня Ферми).

Волновая функция водородоподобного реагента (с точностью до нормировочного коэффициента) записывается следующим образом:

$$\psi_f(r) = \exp\left(-\frac{r}{a}\right), \quad (6)$$

где a – боровский радиус (0.53 Å).

Можно показать, что

$$V_{if}(R) = \frac{\exp(-bR)}{b(a+b)} [\exp(-(a+b)R) - 1] + \frac{\exp(-bR)}{b(a-b)} [1 - \exp(-(a-b)R)], \quad (7)$$

где $b = 0.5118\sqrt{|E^*|}$, а R – расстояние от реагента до электрода в Å.

Для построения плотностей электронных состояний $\rho(E)$ модельного биметаллического сплава и нахождения значений E^* проводились квантово-химические расчеты методом Хюккеля [8]. Для диагонализации матриц (нахождения собственных значений) использовался оригинальный код, написанный с помощью пакета Matlab. Неупорядоченная структура создавалась посредством искусственной рандомизации. Основные результаты получены для моноатомных цепочек биметаллического сплава с числом атомов 100. Тестовые расчеты для числа атомов порядка нескольких сотен и тысячи атомов показали правомерность сделанного допущения.

III. Полученные результаты и выводы.

Недиагональные параметры в методе Хюккеля β для атомов золота и меди оценивались на основе расчетов электронной структуры димерных молекул методом функционала плотности: $\beta(\text{Au}-\text{Au}) = -1.09$ эВ, $\beta(\text{Au}-\text{Cu}) = -1.28$ эВ, $\beta(\text{Cu}-\text{Cu}) = -1.30$ эВ. В качестве значений диагональных параметров (α) взяты потенциалы ионизации атомов: $\alpha(\text{Au}) = -9.23$ эВ, $\alpha(\text{Cu}) = -7.23$ эВ. Некоторые результаты расчётов представлены в Табл.1. Построены зависимости отношения констант скоростей ($k^{(order)}/k^{(disorder)}$), описывающих перенос электрона в упорядоченном и неупорядоченном биметаллическом электроде, от расстояния реагент – металл, R . Обнаружено, что данное отношение слабо зависит от R при любых составах справа. Ключевым параметром, влияющим на величину $k^{(order)}/k^{(disorder)}$, является плотность электронных состояний на интервале $\delta\varepsilon^$, см. Табл.1.*

Таблица 1. Модельные параметры, влияющие на значение электронного трансмиссионного коэффициента.

		Au-Cu 1:1		Au-Cu 1:2		Au-Cu 1:3	
		ordered	disordered	ordered	disordered	ordered	disordered
Уровень Ферми, эВ		-9.23	-8,26	-8,7	-8,65	-9,23	-8,73
Интеграл от плотности состояний металла при различных значениях $\delta\varepsilon^*$, эВ	0,05	0,04	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01
	0,1	0,06	0,02	0,02	0,02	0,04	0,01
	0,25	0,10	0,03	0,04	0,05	0,07	0,02
	0,5	0,15	0,06	0,09	0,07	0,12	0,06

В качестве примера на рис. 2 показаны плотности электронных состояний биметаллического сплава в окрестностях уровня Ферми

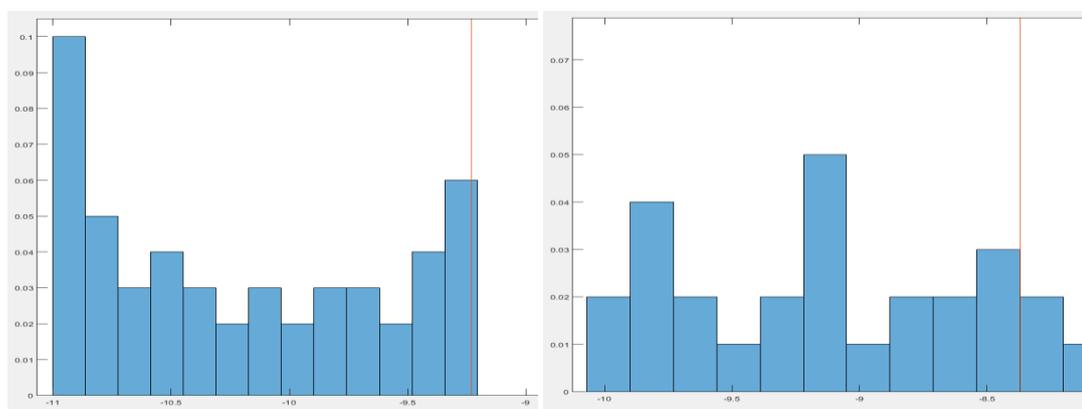


Рисунок 2. Плотности электронных состояний модельного сплава Cu:Au (1:1) упорядоченная система (слева) и неупорядоченная (справа)

При составах сплава 1:1 и 1:3 при всех исследуемых значениях $\delta\varepsilon^*$ упорядоченная система приводит к большим значениям константы скорости. При составе 1:2 и ширине эффективного уровня 0.05 и 0.1 эВ отношение $k^{(order)}/k^{(disorder)}$ близко к 1, а при $\delta\varepsilon^* = 0.25$ эВ неупорядоченная система выглядит даже более активной. Однако при ширине эффективного уровня 0.5 эВ отношение $k^{(order)}/k^{(disorder)} > 1$. Как видно, в целом упорядоченный сплав проявляет большую реакционную способность в процессах внешнесферного переноса электрона. Данный вывод качественно согласуется с результатом работы [3]. Наблюдаемый эффект можно интерпретировать в терминах локализации Андерсена – изменения электронного строения неупорядоченной системы [1, 2].

Литература

- [1] Ziman J.M. Models of disorder. Cambridge University Press, Cambridge, 1979.
- [2] Gantmakher V.F. Electrons in disordered media (the second edition). Moscow, Fizmatlit, 2005.

- [3] Lebedeva M.V., Pierron-Bohnes V., Goyhenex C. et al. *Electrochimica Acta*. 2013, 108, 605-616.
- [4] Kuznetsov A.M. *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology. Mechanisms of Elementary Processes and Introduction to the Theory*. Gordon and Breach Science Publishers, Berkshire, 1995.
- [5] Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., Tsirlina G.A., Petrii O.A. *Russ. J. Electrochem.* 2003, 39, 97-108.
- [6] Nazmutdinov R.R., Bronshtein M.D., Zinkicheva T.T., Glukhov D.V. *Int. J. Quantum Chem.* 2016, 116, 189-201.
- [7] Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Ulstrup J. J. *Phys. Chem.* 1994, 98, 3832-3837.
- [8] Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. *Теория строения молекул*. М: Высшая школа, 1979.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (номер проекта 20-03-00772). Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. Р.Р. Назмутдинову за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

СЕКЦИЯ 3.1

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
(МОНОКРИСТАЛЛЫ, КЕРАМИКА, СТЁКЛА,
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ)**

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$

Альхамова А.Д.

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Россия,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
e-mail: aalkhamova.dim@mail.ru

Сложные кобальтиты и ферриты редкоземельных элементов с перовскитоподобными структурами являются многообещающими материалами для высокотемпературных электрохимических устройств [1]. Для эксплуатации этих соединений необходимы знания условий их получения, границ существования, кристаллической структуры и физико-химических свойств. На данный момент систематического изучения фазовых равновесий в системе $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ не проводилось. В литературе среди смешанных редкоземельных кобальтитов-ферритов сообщается о структурных параметрах для твердого раствора $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ [2], но информация о физико-химических свойствах сложных оксидов отсутствует.

Поэтому целью настоящей работы является изучение фазовых равновесий, кристаллической структуры и физико-химических свойств индивидуальных фаз, образующихся в системе $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ при температуре 1100 °С на воздухе.

Образцы для исследования были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100°С на воздухе, с последующей закалкой или медленным охлаждением до комнатной температуры в зависимости от поставленных задач. Фазовый состав образцов контролировался рентгенографически.

Для подтверждения образования непрерывного ряда твердых растворов $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ и изучения их структурных параметров при исследуемых условиях (1100°С на воздухе) были синтезированы образцы с $0 \leq x \leq 1$ с шагом 0.2. Согласно результатам РФА закаленных образцов в системе Eu-Co-Fe-O при 1100°С на воздухе образуются твердые растворы $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ во всем интервале составов. Рентгенограммы оксидов $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ описываются в рамках орторомбической ячейки (пр.гр. $Pbnm$).

На рисунке 1 в качестве примера приведена рентгенограмма сложного оксида $\text{EuFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

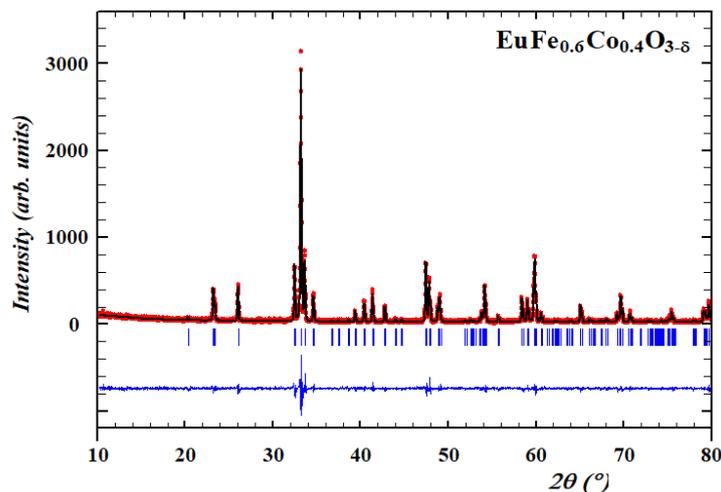


Рисунок 1. Рентгеновские данные для $\text{EuFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, обработанные по методу Ритвелда

Из рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарных ячеек и координаты атомов. Установлено, что с увеличением концентрации кобальта в образцах, параметры и объём элементарной ячейки $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ линейно уменьшаются, что объясняется меньшим ионным радиусом кобальта по сравнению с железом ($r_{HS/LS}^{VI}(\text{Fe}^{3+})=0.645/0.55 \text{ \AA}$, $r_{HS/LS}^{VI}(\text{Co}^{3+})=0.61/0.545 \text{ \AA}$). Полученные зависимости хорошо подчиняются правилу Vegard (рисунок 2).

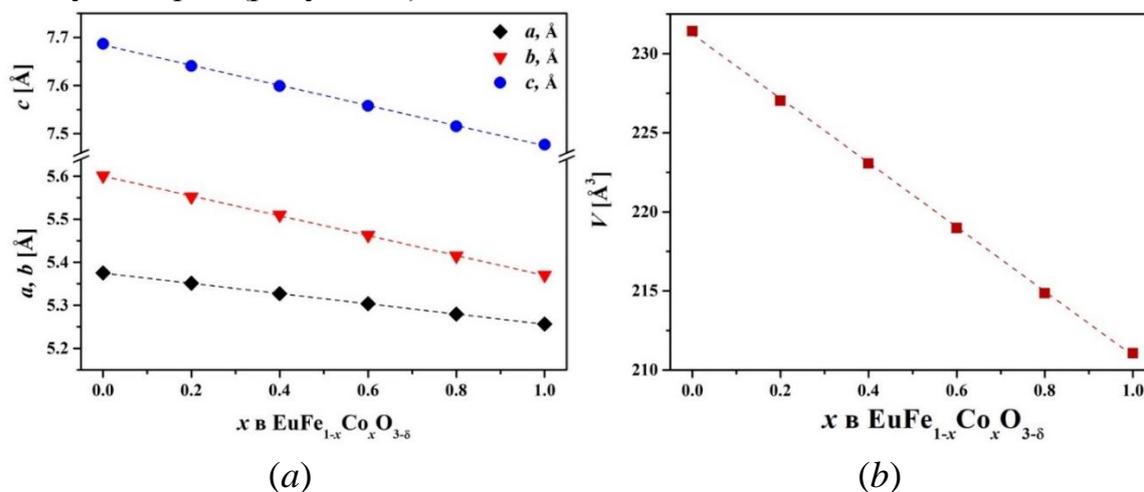


Рисунок 2. Зависимости параметров (a) и объёма (b) элементарной ячейки оксида от состава твёрдого раствора $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$

В результате анализа рентгенографических данных 19 исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, был предложен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Данная диаграмма была разбита на 7 фазовых полей (рисунок 3).

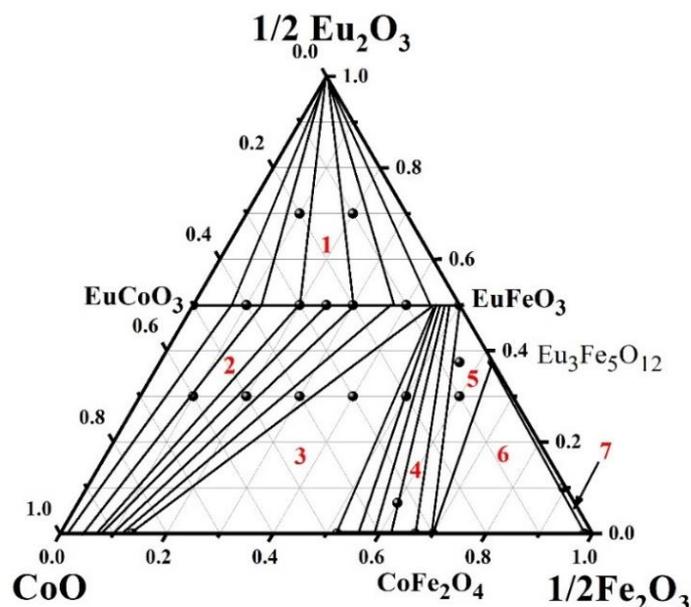


Рисунок 3. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ при 1100°C на воздухе

Абсолютную кислородную нестехиометрию (δ) соединений определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке и йодометрического титрования. Исходя из полученных данных, установлено, что содержание кислорода близко к стехиометрическому во всем изученном интервале температур.

Относительное линейное расширение керамического образца $\text{EuFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ было исследовано в интервале температур $25\text{-}1100^\circ\text{C}$ на воздухе. Значение среднего коэффициента термического расширения (КТР), рассчитанного из дилатометрических данных, приведено в таблице 1, в сравнении с литературными данными для стабилизированных оксидов церия и циркония, которые являются популярными материалами электролитов твёрдооксидных топливных элементов.

Таблица 1. Значения коэффициента термического расширения керамического образца $\text{EuFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе

Соединение	Температурный интервал	КТР $\times 10^{-6}$, K^{-1}
$\text{EuFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$800\text{-}1100^\circ\text{C}$	15.9
$\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$	$30\text{-}1000^\circ\text{C}$	10.9
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	$30\text{-}1000^\circ\text{C}$	12.5

Электротранспортные свойства сложных оксидов $\text{EuFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{EuFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ были изучены четырех-контактным методом на воздухе в интервале температур $25\text{-}1100^\circ\text{C}$.

Температурные зависимости общей электропроводности (a) и коэффициента Зеебека (b) приведены на рисунке 4.

Коэффициент Зеебека является положительным во всём исследуемом интервале температур, следовательно, основными носителями заряда, являются дырки, локализованные на атомах железа и кобальта.

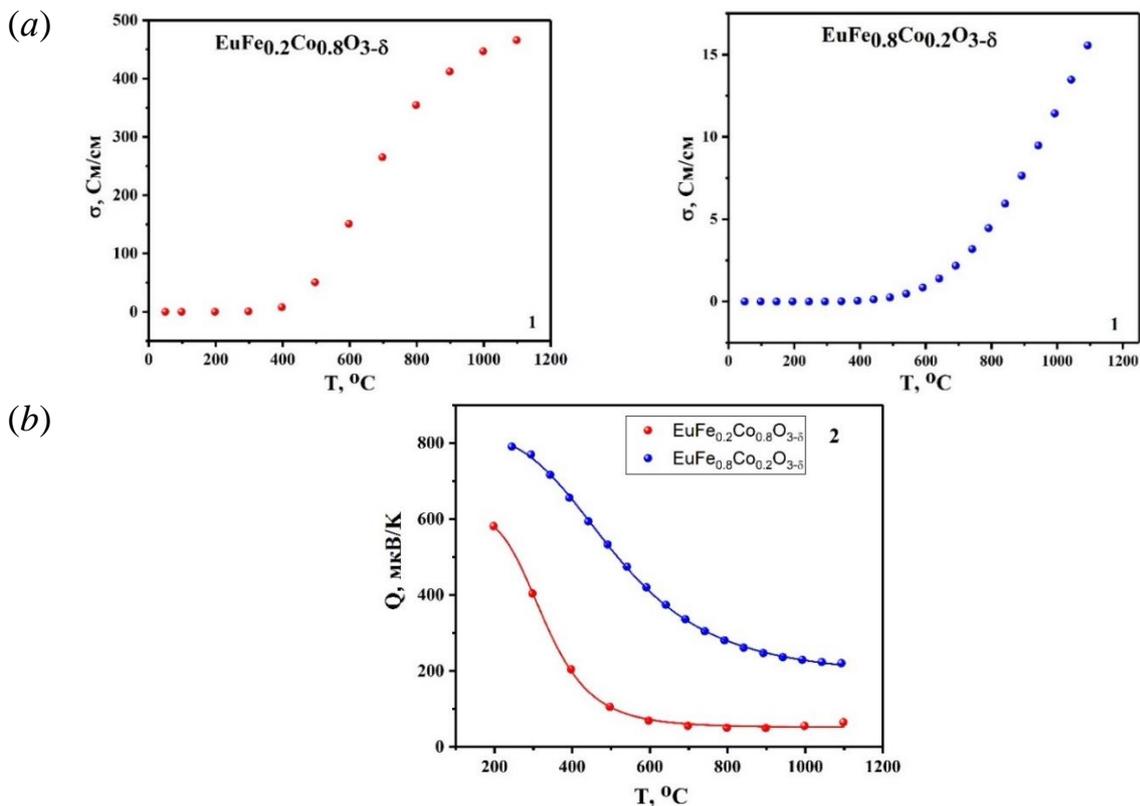


Рисунок 4. Температурные зависимости общей электропроводности σ (a) и коэффициента Зеебека (b) для сложных оксидов $\text{EuFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{EuFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Для образцов $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ наблюдается рост общей электропроводности с температурой. Увеличение электропроводности связано с увеличением подвижности носителей заряда (электронных дырок, локализованных на атоме 3d-металла). Энергия активации проводимости, рассчитанная из зависимости $\ln(\sigma T) - 1/T$, составляет 0.80 эВ и 0.75 эВ для $\text{EuFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{EuFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ соответственно.

Показано, что с увеличением содержания железа в образцах $\text{EuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ значения общей электропроводности уменьшаются, что обусловлено способностью атомов железа выступать в качестве ловушек для электронных дырок, снижая тем самым подвижность носителей заряда.

Литература

- [1] Galayda A. P., Volkova N. E., Gavrilova L. Ya., Cherepanov V. A. Phase equilibria, structure and properties of intermediate phases in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CaO-CoO}$ systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 718, 288-297.
- [2] Pekinchak O., Vasylechko L., Berezovets V., Prots Yu. Structural Behaviour of EuCoO_3 and Mixed Cobaltites-Ferrites $\text{EuCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. *Solid State Phenomena*, 2015, 230, 31-38.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Н.Е. Волковой за постоянное внимание к работе, значимые замечания и важные советы.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ «PrOx – SrO – CoO»

Власова М.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н.
Ельцина, Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
Институт естественных наук и математики, Россия, 620026, Екатеринбург, ул.
Куйбышева, д. 48
e-mail: mariya_vlasova_98@mail.ru

Сложные оксиды, обладающие перовскитоподобной структурой, в настоящее время являются объектом многочисленных исследований благодаря их устойчивости в окислительных средах и высоким значениям электропроводности. При конструировании ТОТЭ успешно используется сложный оксид на основе самария, стронция и кобальта ($\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$), однако он имеет ряд недостатков, такие как высокие значения коэффициента термического расширения (КТР) и взаимодействие с материалом электролита ТОТЭ.

Целью данной работы явилось изучение кристаллической структуры и свойств сложных оксидов, образующихся в системе Sr-Pr-Co-O.

Исходя из данных РФА образцов, полученных по глицерин-нитратной технологии, в системе Sr-Pr-Co-O образуется два типа твёрдых растворов: $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ при $0.2 \leq x \leq 0.9$ и $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ при $0.8 \leq y \leq 1.2$. Кристаллическая структура оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$), медленно охлажденных до комнатной температуры, была описана в рамках кубической ячейки пр. гр. *Pm3m*. Увеличение содержания празеодима в $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ приводит к изменению кристаллической структуры образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$; оксиды при $0.5 \leq x \leq 1.0$ кристаллизуются в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pbnm*). Твёрдые растворы $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ при $0.8 \leq y \leq 1.2$ удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пр. гр. *I4/mmm*. Увеличение концентрации ионов празеодима в образцах $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ приводит к уменьшению параметров и объёма элементарной ячейки, что связано с большим радиусом иона стронция по сравнению с ионом празеодима.

Влияние температуры (в интервале 25-1100°C) на кристаллическую структуру образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.3; 0.7; 0.9$) исследовали методом высокотемпературного рентгенофазового анализа *in situ*. Установлено, что оксиды с $x = 0.1, 0.3$ сохраняют кубическую структуру во всем интервале температур. Нагревание $\text{Sr}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ приводит к последовательному увеличению симметрии образца от орторомбической до ромбоэдрической и затем в кубическую (см. рисунок 1).

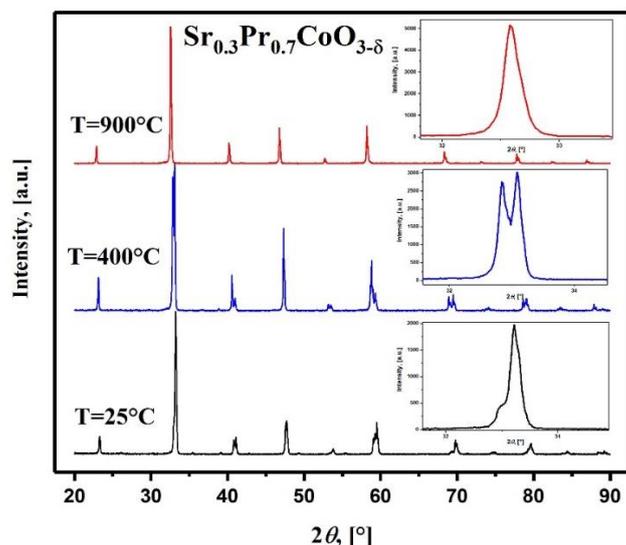


Рисунок 1. Рентгенограммы $\text{Sr}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ при 25°C, 400°C, 900°C

Кристаллическая структура $\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$ сохраняется в рамках орторомбической вплоть до 800°C и при дальнейшем нагревании образец переходит в смесь орторомбической и ромбоэдрической фаз.

Кислородную нестехиометрию (δ) всех однофазных образцов определяли методами полного восстановления в токе водорода непосредственно в ТГ-установке и дихроматометрического титрования. Показано, что кислородная нестехиометрия δ уменьшается с ростом содержания празеодима в $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. Для образцов состава $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ при увеличении концентрации ионов празеодима содержание кислорода практически не меняется, при этом средняя степень окисления ионов кобальта уменьшается (см. таблицу 1).

Таблица 1. Содержание кислорода и средняя степень окисления ионов кобальта (n_{Co}) в $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ при комнатной температуре

Состав	25°C	
	3- δ	$n(\text{Co})$
$\text{Sr}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$	2.85(1)	3.40
$\text{Sr}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	2.88(1)	3.26
$\text{Sr}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$	2.98(3)	3.27
$\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$	2.98(1)	3.06
Состав	4+ δ	$n(\text{Co})$
$\text{Sr}_{1.2}\text{Pr}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$	4.02(1)	3.24
$\text{SrPrCoO}_{4+\delta}$	4.00(1)	3.00
$\text{Sr}_{0.8}\text{Pr}_{1.2}\text{CoO}_{4+\delta}$	4.00(1)	2.80

Электротранспортные свойства образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ изучали 4х-контактным методом в зависимости от температуры на воздухе. При увеличении температуры наблюдается уменьшение общей электропроводности для образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $x = 0.3, 0.5$ и 0.7 , что обусловлено понижением концентрации основных носителей заряда (локализованных на атоме кобальта электронных дырок). Для образца с $x = 0.9$ зависимость проходит через максимум. Общая электропроводность образцов

состава $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ с ростом температуры увеличивается, что связано с увеличением подвижности основных носителей заряда. Положительные значения коэффициента Зеебека свидетельствуют о преимущественно дырочном типе проводимости.

Измерения относительного удлинения образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) и $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.8, 1.0, 1.2$) проводили на воздухе в температурном интервале $25 - 1100^\circ\text{C}$. Для образца $\text{Sr}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ на температурной зависимости КТР наблюдаются 2 пика при температурах соответствующих температуре фазовых переходов, определенных из данных РФА (см. рисунок 2).

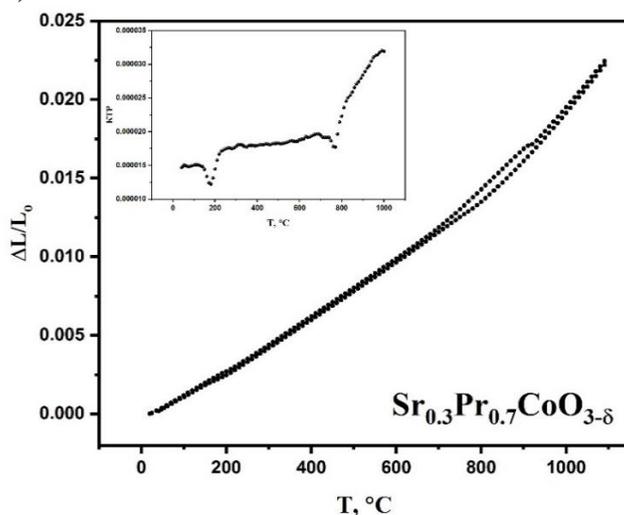


Рисунок 2. Зависимости относительного линейного расширения и КТР для $\text{Sr}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ от температуры на воздухе

Зависимости $\Delta L/L_0=f(T)$ для $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ демонстрируют значительный гистерезис, что связано с относительно медленной скоростью обмена кислорода в оксидах и небольшой концентрацией подвижных носителей заряда – ионов кислорода.

Уменьшение КТР образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с увеличением содержания празеодима связано с уменьшением объема элементарной ячейки, а следовательно, с увеличением прочности связи Me-O (радиус иона празеодима меньше радиуса иона стронция).

Таблица 2. Средние значения КТР для $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) и $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.8, 1.0, 1.2$) в температурном интервале $25 - 1000^\circ\text{C}$ на воздухе

Состав	КТР $\times 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{Sr}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$	26.9(1)
$\text{Sr}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	23.2(1)
$\text{Sr}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$	19.0(1)
$\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$	20.7(1)
$\text{Sr}_{1.2}\text{Pr}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$	20.8(1)
$\text{SrPrCoO}_{4+\delta}$	22.6(1)
$\text{Sr}_{0.8}\text{Pr}_{1.2}\text{CoO}_{4+\delta}$	21.6(1)

Автор выражает благодарность Волковой Н.Е. и Маклаковой А.В. за научное руководство при проведении исследовательской работы.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА И ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2-CaO-MgO$

Кузнецова В.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24-26/49, лит. А
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
e-mail: va-kuznetsova@yandex.ru

Керамические материалы на основе стабилизированного диоксида циркония имеют широкий спектр применений благодаря высоким значениям прочности, твердости, трещиностойкости, устойчивости к износу и коррозии.

Стабилизацию высокотемпературных кубической $c-ZrO_2$ и тетрагональной $t-ZrO_2$ фаз осуществляют введением различных легирующих добавок, способных к изоморфному замещению Zr^{4+} в структуре кристаллической решетки ZrO_2 . Наиболее распространенными стабилизаторами являются оксиды изовалентных (CeO_2) и гетеровалентных металлов (Y_2O_3 , CaO , MgO).

В данной работе были выбраны оксиды кальция и магния, которые активно используют как стабилизирующие компоненты по-отдельности [1-3]. В литературе для трёхкомпонентной системы $ZrO_2-CaO-MgO$ практически отсутствуют данные о зависимости свойств получаемой керамики от состава, метода синтеза и условий получения.

Целью данной работы являлся синтез порошков методом совместного осаждения гидроксидов в системе $ZrO_2-CaO-MgO$, получение керамики из них, исследование свойств полученных материалов.

В качестве исходных реактивов были использованы азотнокислые соли циркония, кальция, магния марки «чда». Осадителями выступали гидроксиды аммония и натрия. Схема представлена на рисунке 1.



Рисунок 1. Схема синтеза методом совместного (1) и параллельного (2) осаждения гидроксидов.

Обжиг высушенных ксерогелей проводили при $600^{\circ}C$ в корундовых тиглях на воздухе с изотермической выдержкой в течение 1 ч. Полученные порошки формовали методом одноосного сухого прессования и спекали при температуре $1600^{\circ}C$ в течение 1 часа на воздухе.

Рентгенофазовый анализ показал, что во всех порошках, полученных обжигом при 600°C, основной фазой является *c*-ZrO₂ вне зависимости от метода обработки осадка. Средний размер ОКР составляет 15 нм. В спеченной при 1600°C керамике средний размер кристаллитов *c*-ZrO₂ увеличивается до 36 нм. Кроме того, фиксируется наличие моноклинной фазы (*m*-ZrO). При применении в синтезе низких температур наименьшим размером ОКР характеризуются порошки, полученные параллельным осаждением гидроксидов и прошедшие криообработку (таблица 1).

Таблица 1. Свойства порошков и керамики, полученных с применением низких температур для обработки осадков

Обработка осадка	Метод осаждения	Фазовый состав		Средний размер ОКР, нм			Открытая пористость P, % (Погрешность определения 6%)
		порошок	керамический образец	порошок	керамический образец		
					<i>m</i> -ZrO ₂	<i>c</i> -ZrO ₂	
Криообработка	1	<i>c</i> -ZrO ₂	<i>m</i> -ZrO ₂	17	40	-	4,72
	2	<i>c</i> -ZrO ₂	<i>m</i> -ZrO ₂ , <i>c</i> -ZrO ₂	13	31	38	8,40
Низкотемпературная	1	<i>c</i> -ZrO ₂	<i>m</i> -ZrO ₂ , <i>c</i> -ZrO ₂	17	37	35	20,26
	2	<i>c</i> -ZrO ₂	<i>m</i> -ZrO ₂ , <i>c</i> -ZrO ₂	16	39	33	15,53

Керамические образцы из порошков, имеющих в предыстории низкотемпературную обработку осадков при -25°C, обладают значениями кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения меньшими, чем образцы, где при синтезе была использована криообработка.

Наиболее плотноспеченная керамика была получена методом параллельного осаждения гидроксидов с их последующим смешиванием с применением механоактивации.

Литература

- [1] Liang Zhao, Shuang Yao, Jing Du. *Materials Science Forum*. 2019. **953**. 59.
- [2] Савченко Н.Л., Пятова К.М. *Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика*. 2008. **3(1)**. 109.
- [3] Саблина Т.Ю., Мельников А.Г., Савченко Н.Л. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2008. **5(2)**. 92.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН 0081-2022-0006. Автор выражает благодарность научному руководителю с.н.с. О.Л. Белоусовой (ИХС РАН) за помощь в проведении работы, оформлении и обсуждении результатов.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ВЕЙЛЕНДИТА

Никифорова К.О.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: ksenia28112001@bk.ru*

Природные минералы со структурой вейлендита значительно различаются по своему составу и структурным параметрам в зависимости от их происхождения [1-3], поэтому синтез и изучение свойств соединения со структурой вейлендита $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ представляется актуальным. Данное соединение потенциально может быть использовано в качестве матриц для различных токсичных элементов благодаря его высокой способности к ионному обмену. Примером данного свойства является очистка сточных вод от ртути за счет ее поглощения минералом. Получение соединения со структурой вейлендита ранее было осуществлено в гидротермальных условиях при $\text{pH}=7$ [4].

Целью данного исследования является синтез и изучение процесса формирования соединения со структурой вейлендита в кислой среде, а также проверка возможности образования $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ путем высокотемпературной обработки соосажденных прекурсоров.

Для синтеза использовались нитраты висмута и алюминия, которые растворялись в 6М HNO_3 во избежание выпадения осадков гидроксидов металлов. К полученному раствору по каплям при перемешивании добавляли раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, в результате чего выпадал белый осадок. Суспензию доводили до $\text{pH}=5$ путем добавления 6М NaOH . Гидротермальную обработку (ГТО) проводили при $T = 200$ °С и $P \sim 7$ МПа с изотермической выдержкой от 8 часов до 6 суток.

Данные микроанализа серии образцов, полученных при изотермической выдержке в течение разного времени, представлены в таблице 1. По полученным данным можно сделать вывод, что состав образцов после гидротермального синтеза, начиная с 2 суток изотермической выдержки, в пределах погрешности метода удовлетворяет стехиометрии идеального соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. В образцах, подвергнутых ГТО менее 1 суток наблюдается недостаток алюминия вследствие ухода его из раствора в промывочные воды.

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученные для серии образцов с $\text{pH}=5$ и отличающиеся разным временем изотермической выдержки, приведены на рисунке 1. Их анализ показал, что первые рефлексы фазы вейлендита появляются уже после 20 часов гидротермальной обработки. Формирование $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и исчезновение фазы фосфата висмута заканчивается после 2,5 суток обработки.

Таблица 1. Состав образцов серии pH=5

τ, сут.	Al/Bi	Брутто-формула
0	1,71	$\text{Bi}_{1,8}\text{Al}_3(\text{PO}_4)_{2,6}(\text{OH})_6$
0,33	1,31	$\text{Bi}_{2,3}\text{Al}_3(\text{PO}_4)_{3,2}(\text{OH})_6$
0,67	1,15	$\text{Bi}_{2,6}\text{Al}_3(\text{PO}_4)_{3,3}(\text{OH})_6$
0,83	2,12	$\text{Bi}_{1,4}\text{Al}_3(\text{PO}_4)_{2,2}(\text{OH})_6$
1	2,51	$\text{Bi}_{1,2}\text{Al}_3(\text{PO}_4)_{2,1}(\text{OH})_6$
1,5	2,45	$\text{Bi}_{1,2}\text{Al}_3(\text{PO}_4)_{2,1}(\text{OH})_6$
2	2,77	$\text{Bi}_{1,1}\text{Al}_3(\text{PO}_4)_{2,2}(\text{OH})_6$
3	2,72	$\text{Bi}_{1,1}\text{Al}_3(\text{PO}_4)_{1,96}(\text{OH})_6$
6	2,75	$\text{Bi}_{1,1}\text{Al}_3(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{OH})_6$

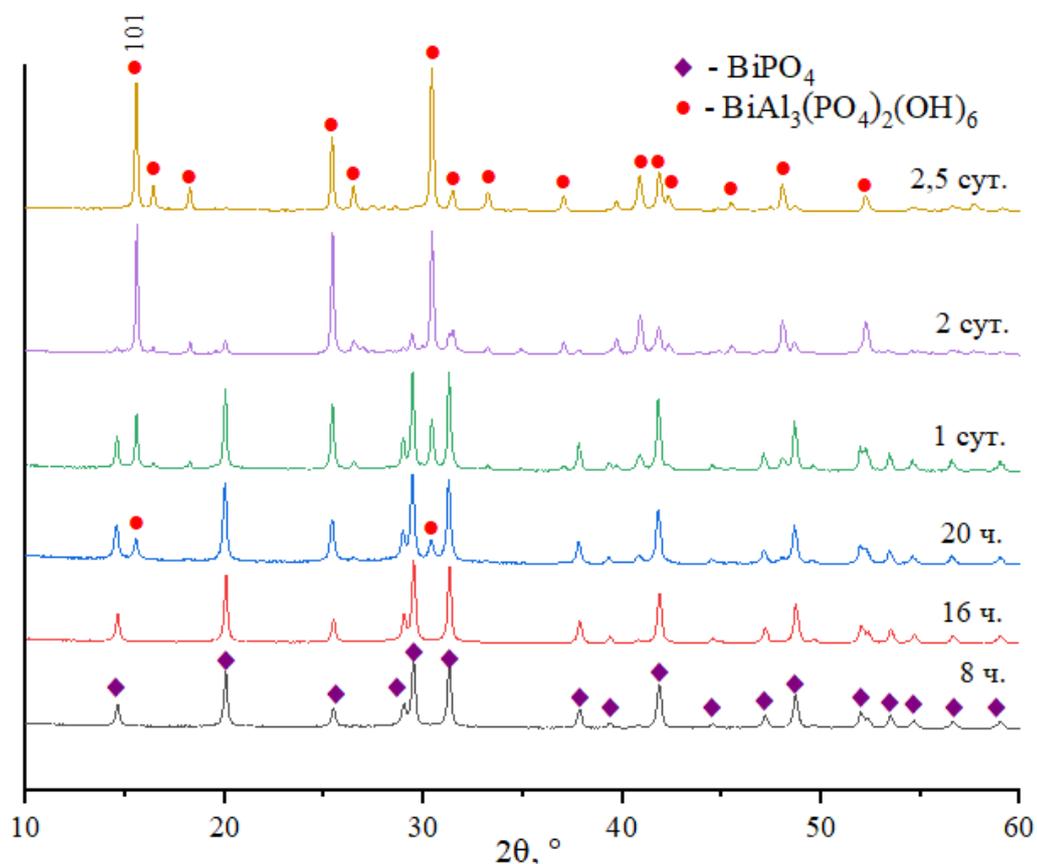


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов с различной продолжительностью гидротермальной обработки при pH=5

На рисунке 2 приведены массовые доли сосуществующих фаз BiPO_4 , $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и аморфной фазы, полученные по данным рентгеновской дифракции и уточнения методом Ритвельда. Фаза вейлендита при pH=5 полностью формируется через 2,5 суток гидротермальной обработки при $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ из фосфата висмута и аморфной фазы.

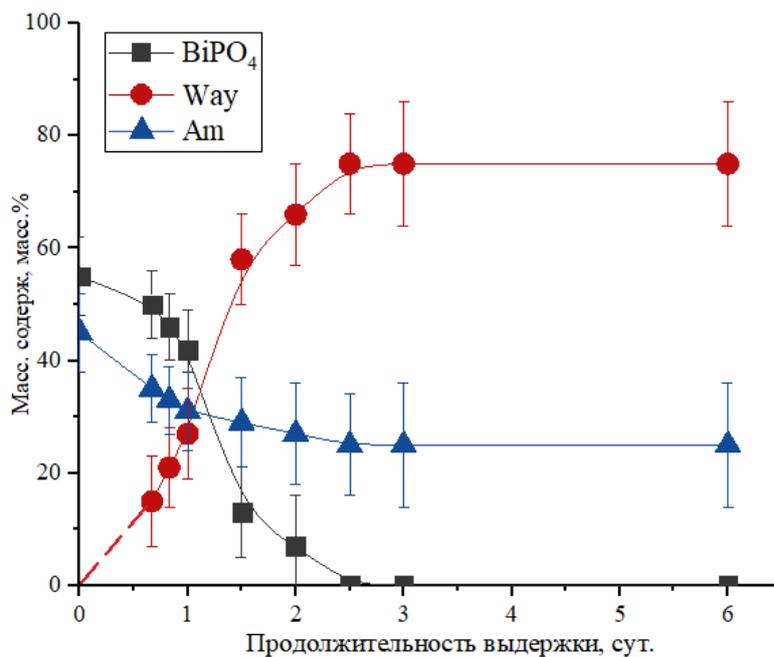


Рисунок 2. Зависимость массового содержания фаз (α) от продолжительности изотермической выдержки (τ) в гидротермальных условиях при pH=5

Зависимость размера кристаллитов вейлендита от времени изотермической выдержки в гидротермальных условиях представлена на рисунке 3. С увеличением времени изотермической выдержки от 20 часов до 3 суток размер кристаллитов возрастает с ~ 30 до ~ 180 нм.

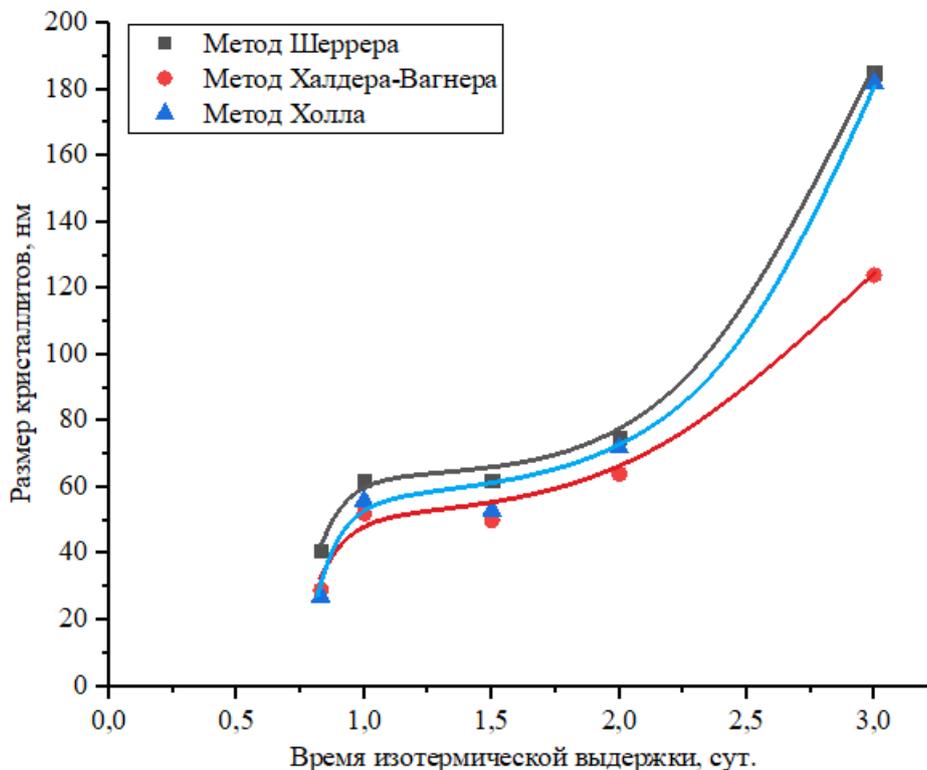


Рисунок 3. Зависимость размеров кристаллитов соединения со структурой вейлендита от продолжительности изотермической выдержки в гидротермальных условиях при pH=5

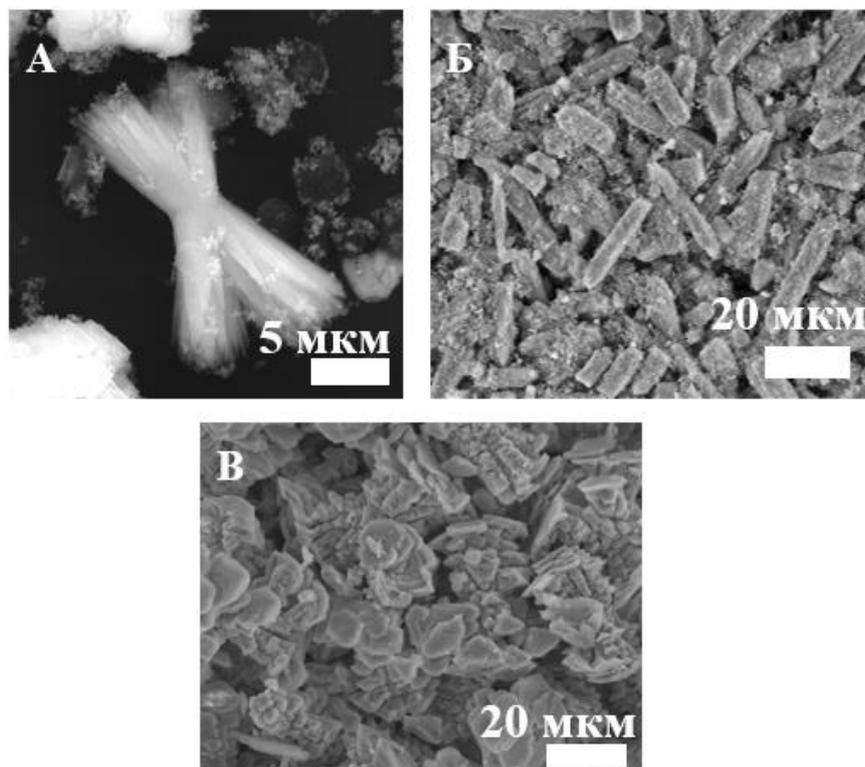


Рисунок 4. Снимки сканирующей электронной микроскопии. А – 1 сутки ГТО; Б – 1,5 суток ГТО; В – 3 суток ГТО.

По данным сканирующей электронной микроскопии выявлено, что с увеличением времени изотермической выдержки палочковидные частицы длиной 15-20 мкм превращаются в пластинчатые агрегаты размером около 30 мкм.

Проведенное исследование показало, что полная трансформация фазы фосфата висмута и аморфной фазы в фазу со структурой вейлендита в гидротермальных условиях при $T=200$ °С и $P \sim 7$ МПа происходит в течение 2,5 суток.

При термообработке соосажденных прекурсоров вплоть до $T=800$ °С фаза со структурой вейлендита не формируется.

Литература

- [1] Von Knorring, O., Mrose M.E. Westgrenite and waylandite, two new bismuth minerals from Uganda.: Abstr. Amer. Mineralogist., 1962, **48**, 156.
- [2] Clark A.M. Waylandite: new data, from an occurrence in Cornwall, with a note on 'Agnesite'.: Mineral. Mag., 1986, **50**, 731.
- [3] Novák, F., Pauliš P., Süsner C. Chemical composition of crandallite, goyazite and waylandite from Krásno near Horní Slavkov.: Bull. mineral.- petrolog., 2001, **9**, 230.
- [4] Еловигов Д.П., Томкович М.В., Левин А.А., Проскурина О.В. Формирование соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ со структурой вейлендита в гидротермальных условиях.: Журнал неорганической химии., 2022, **67(6)**, 782.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Проскуриной О.В. и Еловигову Д.П. за постоянный интерес к работе и помощь в трактовке результатов.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ЛЮМИНОФОРОВ ZnS:Cu,Br НА ЯРКОСТНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИСТОЧНИКАХ СВЕТА

Осьмак О.О.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), Россия, 190013, Санкт – Петербург, Московский пр., 26
e-mail: Osmak21@yandex.ru*

Радиолюминесцентные источники света (РИС) являются перспективным энергосберегающим типом изделий, востребованных во многих областях человеческой деятельности благодаря своей энергетической автономности и долговечности. В настоящее время основной технологией РИС является производство газонаполненных источников – стеклянных трубок, покрытых с внутренней стороны слоем люминофора и заполненных радиоактивным газом. Действующим радиоизотопом в таких РИС является тритий.

Однако у них есть недостатки, такие как невысокая яркость свечения из-за самопоглощения трития в газовой среде и хрупкость конструкции трубки. Для их устранения предлагается использовать твердотельные источники вместо газовых. Тритий, связываясь в твердотельной матрице является более безопасным, чем тритиевый газ. Но длина пробега электронов при бета-распаде трития в твердом теле значительно ниже, чем в газе, что снижает яркость ТРИС вследствие поверхностного характера радиолюминесценции. Но это можно компенсировать повышением эффективности радиолюминофоров, обеспечивающих преобразование энергии β -излучения в свет, за счёт различных способов модифицирования кристаллической структуры, одним из которых является обработка в низкотемпературной плазме. Рабочие характеристики радиолюминофоров на основе сульфида цинка определяются их химическим составом и особенностями их структуры.

В рамках проведенных исследований мы изучали влияние плазменной обработки шихты на спектрально-яркостные характеристики радиолюминофоров. Предполагалось, что такая обработка приведет к формированию точечных дефектов и дислокаций, которые в свою очередь облегчат растворение меди в матрице ZnS и обеспечат более однородное и равномерное распределение активатора в пределах растущей частицы в процессе прокаливания, что в свою очередь может привести к образованию новых центров люминесценции и повышению яркости свечения.

Предварительно были синтезированы серии образцов цинксульфидных люминофоров, с содержанием активатора 0-0,1 масс.% Cu. Методика синтеза включала в себя ряд стадий, таких как перемешивание полученной шихты, состоящей из сульфида цинка, бромид аммония и хлорида одновалентной меди, синтез в печи при температуре 950 °С, просеивание на сите, отмывка и сушка. Плазменное модифицирование шихты осуществлялось после её приготовления, перед прокаливанием в печи. Плазменная обработка проводилась газом N₂, напряжение составило 1500 В, время – 20 секунд,

расход газа – 0,25 л.н.у./мин. [1] По завершению работы были построены спектры люминесценции, сделано их разложение на гауссовы полосы, а также проанализировано влияние активатора при различных концентрациях на яркостные характеристика люминофоров.

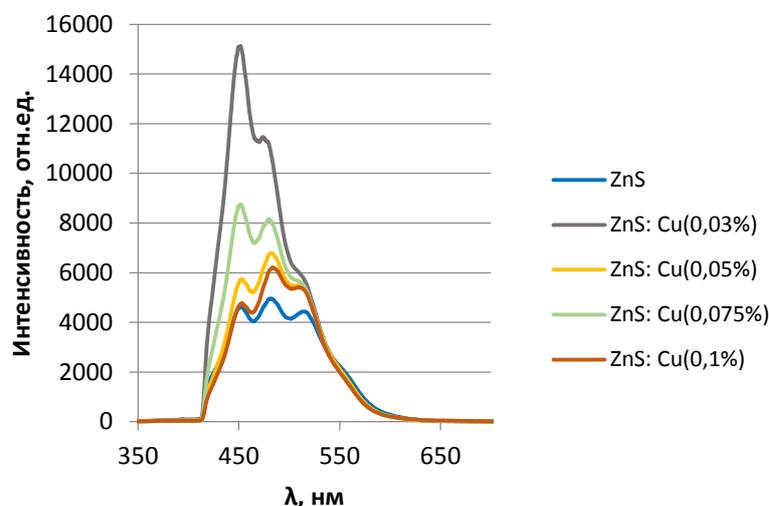


Рисунок 1. Спектр люминесценции люминофоров ZnS:Cu,Br для серии из немодифицированной шихты

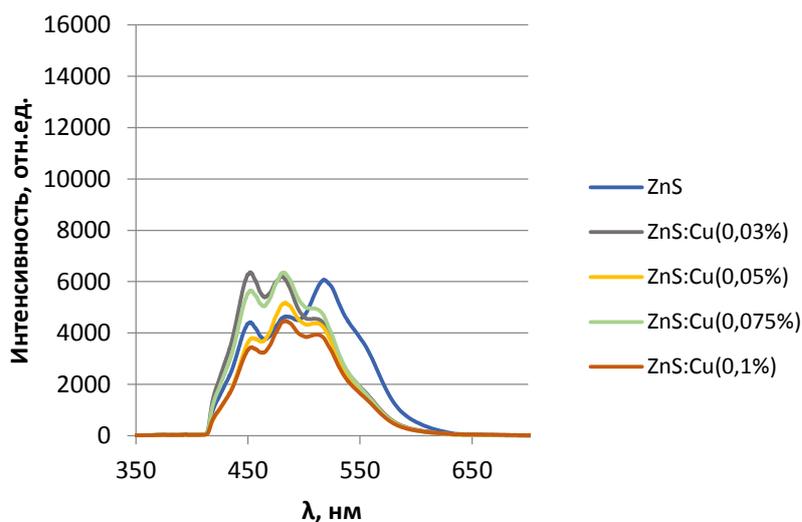


Рисунок 2. Спектр люминесценции люминофоров ZnS:Cu,Br для серии из модифицированной шихты

Из рисунков 1 и 2 видно, что синтезированные образцы люминесцируют преимущественно в синей области спектра с основным пиком интенсивности в диапазоне 450-480 нм. Для образцов не содержащих медь, можно наблюдать некоторое уширение спектра, а также сдвиг в длинноволновую область, с пиком на 520 нм., что может говорить нам о наличии самоактивированной люминесценции. Центрами «синей» люминесценции являются ассоциаты иона меди в узле цинка с ионами меди в междоузлии кристаллической решетки сульфида цинка: $(Cu_{Zn}^+ Cu_i^-)$, дающие излучение в области 450-470 нм.

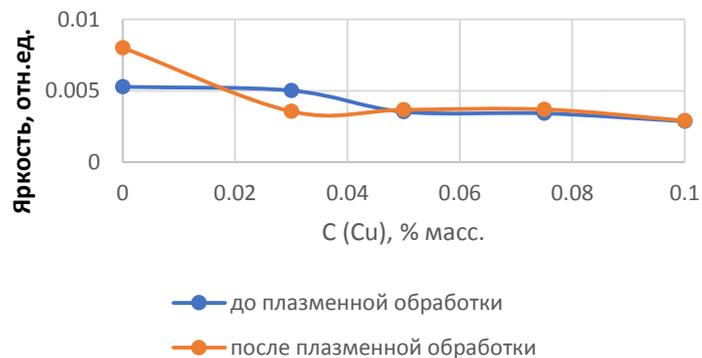


Рисунок 3. Яркость люминесценции при различных концентрациях активатора Cu

Предположительно, повышение яркости неактивированного люминофора (рисунок 3) связано с тем, что плазменная обработка повышает дефектность кристаллической решетки ZnS, то есть, приводит к образованию дополнительных вакансий цинка и серы, а также дислокаций в структуре сульфида цинка, которые начинают диффундировать вглубь частицы, так как предполагается, что при плазмообработке шихты происходит бомбардировка исходного сульфида цинка заряженными частицами плазмообразующего газа. В свою очередь, это улучшает внедрение ионов брома из плавня NH_4Br в процессе синтеза. В результате, в образцах не содержащих медь, синтезированных из обработанной в плазме шихты, повышается содержание «зеленых» центров люминесценции ($V_S^{\bullet\bullet}$) и ($V_{Zn}^{\bullet}Br_S^{\bullet}$), что приводит к сдвигу спектров люминесценции в длинноволновую область и повышению яркости люминесценции. Атомы меди имеют больший радиус, чем атомы брома, поэтому, можно предположить, что повышение дефектности ZnS в результате плазменной обработки не настолько повышает их растворимость, как атомов брома. Также возможно, что избыток меди выделяется в виде фазы Cu_xS , которая способствует тушению люминесценции.

Таким образом, можно сделать вывод, что плазменная обработка шихты повышает яркость свечения самоактивированного цинксульфидного радиолюминофора на 50 %, по сравнению с необработанным образцом. В остальных же случаях модифицирование либо приводит к тушению люминесценции (так для образца с концентрацией меди в шихте 0,03% масс. наблюдается снижение на уровне 30% после обработки), либо же не оказывает значительного эффекта.

Дальнейшие исследования направлены на проведение рентгенофазового анализа, установления корреляции между фазовым составом и полученными данными по измерению яркости, и спектров люминесценции, а также получения данных о размерах частиц полученных люминофоров.

Литература

- [1] Огурцов, К.А. Синтез цинксульфидных электролюминофоров повышенной яркости: специальность 02.00.21 «химия твердого тела»: Дисс. ... канд. хим. наук / Огурцов Константин Александрович, СПбГТИ(ТУ). – СПб., 2011. – 64 с.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю В.В. Бахметьеву за ценные замечания, а также Е.В. Зелениной и М.А. Швиндину за консультативную помощь.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ИЗ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ СВИНЦОВО-ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ С РАЗЛИЧНОЙ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ РЕНТГЕНОВСКОГО СЦИНТИЛЛЯТОРА

Отпущенников Л.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Университет ИТМО, Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49.
e-mail: leonid.otpushchennikov@yandex.ru*

Перовскиты – это класс соединений со стехиометрией ABX_3 , их стандартная структура приведена на рисунке 1. Свинцово-галогенидные перовскиты ($A - Cs^+$ и $[CH_3-NH_3]^+$ (MA^+), $B - Pb^{2+}$, $X - Hal^-$) являются перспективными материалами для оптоэлектронной техники. Они имеют уникально высокую интенсивность фотолюминесценции, узкую контролируемую ширину спектра излучения, высокий квантовый выход, из них легко получать тонкие пленки растворными методами. Сегодня эти материалы находят применение в основном в инновационных светодиодах и солнечных панелях.

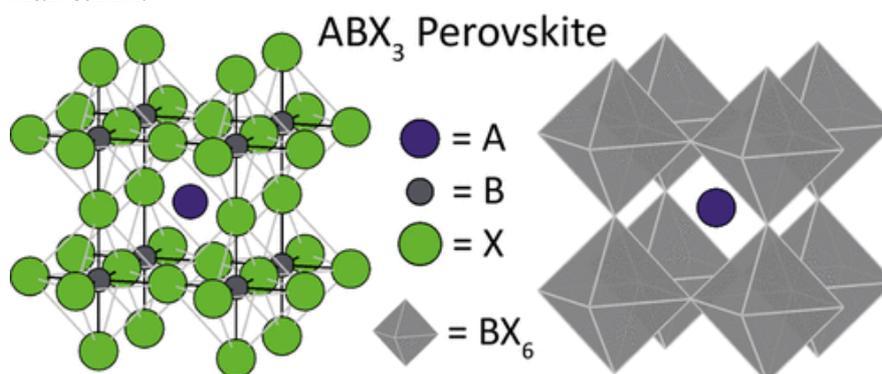


Рисунок 1. Стандартная структура кубического перовскита [1]

Недавние исследования подтвердили эффективность использования свинцово-галогенидных перовскитов в инновационных рентгеновских сцинтилляторах. Они имеют предел обнаружения в 400 раз ниже, чем у современных преобразователей, что позволяет уменьшить дозу облучения при медицинских обследованиях. Структура их поверхности более равномерная, что решает проблему зернистости рентгеновских снимков и положительно сказывается на качестве и четкости изображений. Такие сцинтилляторы могут быть изготовлены на гибких подложках, позволяя делать рентгенограммы сложных участков, например, челюстных костей. Кроме того, благодаря контролю длины волны люминесценции, появляется возможность получения цветных рентгенограмм, позволяющих контрастно выделить участки, где наблюдаются костные дефекты [2-4]. Данная работа посвящена отработке технологии создания тонкоплёночного сцинтиллятора на базе свинцово-галогенидных перовскитов.

Цель работы – получение и нанесение сплошной перовскитной пленки толщиной не менее 4 мкм, что обусловлено малой эффективностью преобразования рентгеновских лучей пленками меньшей толщины [5].

Опробированы 4 методики синтеза квантовых точек неорганических и органо-неорганических перовскитов: стандартный и модифицированный метод горячей инъекции для получения кристаллов CsPbBr₃; метод переосаждения в присутствии лигандов (ligand-assisted representation - LARP) для получения CsPbBr₃ и MAPbBr₃. Образец свежеприготовленного коллоидного раствора CsPbBr₃, приготовленного методом LARP, показан на рисунке 2.

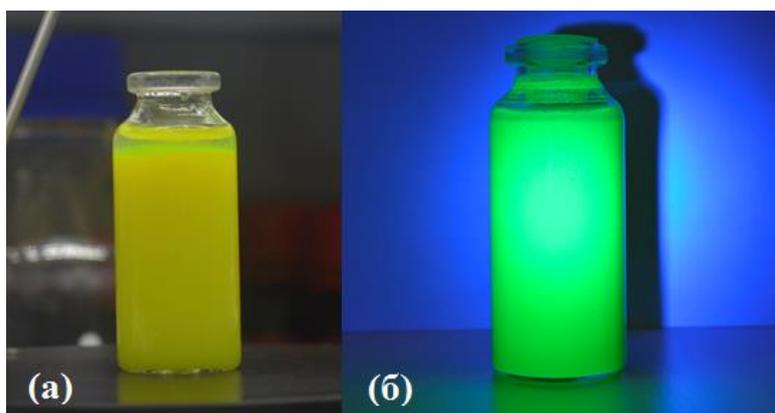


Рисунок 2. Фотографии свежеприготовленного коллоидного раствора нанокристаллов CsPbBr₃, приготовленного методом LARP, при видимом (а) и ультрафиолетовом (б) освещении

Растворы, полученные методом LARP, лучше наносятся на гидрофобную поверхность, поэтому для их осаждения подложки предварительно гидрофобизировали. Растворы, получаемые методом горячей инъекции, хорошо наносятся на гидрофильную поверхность, в связи с чем подложки перед осаждением покрытия помещали в плазменную установку для активации поверхности. Лучшей светимостью и стабильностью обладали коллоидные растворы CsPbBr₃, полученные модифицированным методом горячей инъекции и методом LARP. Приоритет в работе был отдан методу переосаждения в присутствии лигандов, ввиду технологической простоты и возможности масштабирования для производства.

Для формирования тонких перовскитовых пленок использовали методы нанесения щелевой матрицей, центрифужного и ракельного нанесения. Первыми двумя методами получить равномерные пленки толщиной более 900 нм не удалось. Ракельный метод позволил получать пленки толщиной 20 мкм и более. Контроль толщины и равномерности пленки осуществляли методом стилусной профилометрии. Пленки из растворов, приготовленных методом горячей инъекции, были матовыми из-за растрескивания по межзеренным границам. Пленки, синтезированные методом LARP, также имели аналогичный недостаток, однако его удалось устранить.

Наиболее толстые, равномерные и сплошные пленки были получены из коллоидных растворов нанокристаллов CsPbBr₃, изготовленных методом переосаждения в присутствии лигандов. Нанесение растворов проводилось

ракечным ножом на гидрофобизированную поверхность стеклянной подложки. Сушка полученных пленок осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 50 °С. Образец пленки представлен на рисунке 3.

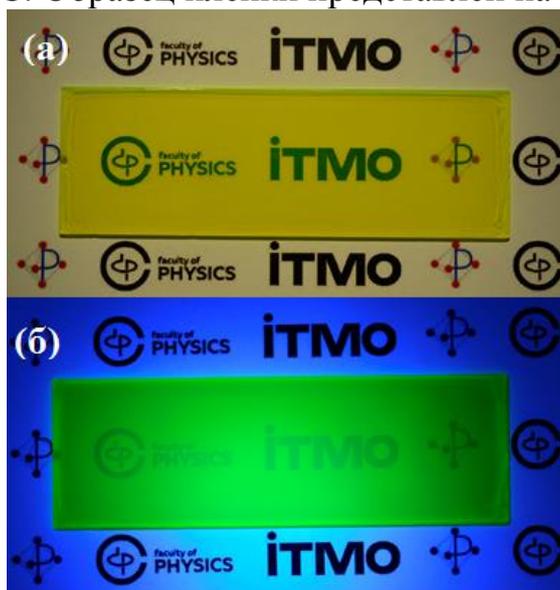


Рисунок 3. Образец пленки из нанокристаллов CsPbBr₃, полученной ракечным нанесением на поверхности гидрофобизированной стеклянной подложки, при видимом (а) и ультрафиолетовом (б) освещении

Отработана воспроизводимая технология нанесения покрытия. Было синтезировано более 30 коллоидных растворов различного состава и сформировано на стеклянных подложках более 100 образцов пленок требуемой толщины. Выявлен оптимальный вариант синтеза, установлен наиболее удачный способ обработки поверхности подложки, выбран лучший метод нанесения, подобраны параметры нанесения и условия сушки пленок.

Литература

- [1] Akkerman Q.A., Manna L. *ACS Energy Lett*, 2020, 5 (2), 604-610.
- [2] Chen, Q., Wu, J., Ou, X. et al. *Nature*, 2018, 561, 88–93.
- [3] Rowlands, J. *Nature*, 2017, 550, 47-48.
- [4] Kim, Y., Kim, K., Son, D.Y. et al. *Nature*, 2017, 550, 87-91.
- [5] Zhang Y., Sun R., Ou X., et al. *ACS Nano*, 2019, 13 (2), 2520-2525.

Работа выполнена в рамках гранта Фонда содействия инновациям по заказу компании ООО «ПероРентген». Автор выражает благодарность своим научным руководителям Л.Е. Зеленкову и Е.А. Соснову за постоянное внимание к работе и чуткое руководство. Автор благодарит центр коллективного пользования «Нанотехнологии» за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КСЕРОГЕЛЕЙ И ПОРОШКОВ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $t\text{-ZrO}_2$

Парунова А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24-26/49, лит. А
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
e-mail: ania.parunova@mail.ru

Керамика на основе тетрагональной модификации диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$ является перспективным материалом для техники и медицины благодаря высоким значениям прочности и твердости, трещиностойкости, износо- и термостойкости, коррозионностойкости, а также биосовместимости.

Сохранение высокотемпературной $t\text{-ZrO}_2$ при нормальных условиях достигается созданием кислородных вакансий в анионной подрешетке путем замещения Zr^{4+} ионами меньшего заряда. Для этого диоксид циркония легируют структурно близкими оксидами металлов с образованием твердых растворов замещения [1–3]. В данной работе в качестве стабилизирующей добавки был использован оксид церия CeO_2 , а добавка оксида алюминия Al_2O_3 введена для замедления низкотемпературной деградации материала.

Целью работы является получение ксерогелей, порошков и керамики в системе $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, изучение фазового состава, исследование влияния способа обработки осадков и ксерогелей на свойства керамики.

Синтез ксерогелей и порошков осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов из разбавленных водных растворов азотнокислых солей водным раствором аммиака.

Схема синтеза ксерогелей на основе диоксида циркония представлена на рисунке 1.



Рисунок 1. Схема синтеза ксерогелей методом совместного осаждения гидроксидов с последующей обработкой

Полученные осадки и ксерогели подвергали механоактивации и ультразвуковой обработке для снижения степени агломерации частиц порошков-прекурсоров, что позволяет получить из них керамические образцы с низкими показателями водопоглощения и открытой пористости [4].

В первом случае осадок отфильтровывали, просушивали в сушильном шкафу при 150°C и полученный ксерогель подвергали механоактивации в вибромельнице. Во втором случае осадок, находящийся в маточном растворе, был обработан ультразвуком, затем отфильтрован и просушен в таких же условиях. Ксерогели в обоих случаях далее обжигали при температуре 600°C на воздухе с выдержкой в течение 1 ч. Из полученных порошков формовали образцы сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе в стальной пресс-форме и спекали их при 1600°C на воздухе в течение 1 часа в корундовых тиглях.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что порошки, полученные обжигом соосажденных ксерогелей при 600 °С, представляют собой тетрагональный твердый раствор t' -ZrO₂. Данная фаза имеет отношение параметров элементарной ячейки $a/c = 1$, характерной для кубического твердого раствора, однако, относится к пространственной группе симметрии $P4_2/nmc$ из-за смещения атомов кислорода в анионной подрешетке [5].

Повышение температуры приводит к совершенствованию тетрагональной структуры твердого раствора. После спекания образцов при 1600°C в полученной керамике наблюдается образование тетрагонального твёрдого раствора t -Zr_{0.95}Se_{0.05}O₂ и незначительное количество моноклинной модификации диоксида циркония m -ZrO₂.

Установлено, что механоактивация ксерогелей позволяет получить спеченную керамику с кажущейся плотностью 5,81 г/см³, открытой пористостью 0,30 % и низким водопоглощением 0,05 %, в то время как керамические образцы, в процессе получения которых была использована ультразвуковая обработка, имеют меньшую кажущуюся плотность (5,68 г/см³) и бóльшую открытую пористость (1,22 %) и водопоглощение (0,21 %).

Литература

- [1] Алексеенко В.И., Волкова Г.К. *Ж. технич. физики*, 2000, **70(9)**, 57.
- [2] Жигачев А.О. и др. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018. 358 с.
- [3] Krogstad J.A. et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94(12)**, 4548.
- [4] Абдиева Ф.И., Бабаханова З.А. *Химическая технология и техника: материалы докладов 84-й научно-технической конференции, посвященной 90-летнему юбилею БГТУ и Дню белорусской науки (с международным участием)*, Минск: БГТУ, 2020, 64-66.
- [5] Агаркова Е.А. и др. *Изв. вузов. Матер. эл. техники*, 2018, 21(3), 156.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН 0081-2022-0006. Автор выражает благодарность научному руководителю с.н.с. О.Л. Белоусовой (ИХС РАН) за помощь в проведении работы, оформлении и обсуждении результатов.

СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ CsPbBr_3 / Cs_4PbBr_6

Патраков З.А.

*Санкт-петербургский Политехнический университет Петра Великого, Россия,
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29*

e-mail: patrakov.za@edu.spbstu.ru

В настоящее время большое количество исследований проводят для получения и использования наноматериалов в различных областях нашей жизни. Перовскитные нанопорошки являются одними из наиболее перспективных веществ для применения в оптоэлектронике. Перовскиты имеют формулу ABX_3 , где А и В – катионы металлов, а X – анион. Наиболее интересным соединением перовскита является CsPbBr_3 . Благодаря своим выдающимся оптическим свойствам, такими как высокий квантовый выход люминесценции, узкий спектр излучения и перестраиваемая запрещенная зона, материалы изучаются на предмет использования в фотоэлектрических приемниках и светодиодах [1, 2].

Благодаря большому интересу к галогенидным перовскитным материалам, за короткое время было разработано множество методов синтеза и технологии производства порошков на основе перовскитов. До настоящего времени эффективность преобразования энергии солнечных элементов на основе перовскита достигла 25,2%, что приближается к значениям тех же самых элементов, но уже на основе кристаллического кремния. Для фотоприемников на основе наноструктурированного перовскита, благодаря улучшенной мобильности и сроку службы, в 35 раз была улучшена чувствительность и в 7 раз срок действия приемников. В сравнении с планарными устройствами, в светодиодах на основе периодических перовскитных наноструктур было достигнуто в два раза более высокое излучение и более низкий порог, являющийся результатом повышенной эффективности рассеивания света и увеличения спонтанного излучения наноструктуры. В лазерах наноструктуры обеспечивают оптическую обратную связь, а также не только снижают порог генерации, но и повышают добротность за счет уменьшения шероховатости и обеспечения лучшего удержания света. [3]

В данной работе разрабатывался метод лабораторного низкотемпературного синтеза галогенидных перовскитных наночастиц. Частицы, полученные данным методом, согласно [4], имеют значение квантового выхода около 90%. По сравнению с [4], используемый метод незначительно модифицирован в сторону снижения концентраций растворителя и проведении сушки порошка в воздушной, а не инертной атмосфере.

Принцип получения нанопорошков галогенидных перовскитов в используемом методе основан на рекристаллизации растворенных в диметилформамиде ионов Cs^+ , Pb^{2+} и Br^- в толуоле. Метод синтеза был выбран благодаря своей простоте, отсутствию необходимости использования инертной атмосферы, в отличие от метода горячей инъекции, и отсутствию высоких температур.

Для получения галогенидных наночастиц использовался бромид свинца (PbBr_2), бромид цезия (CsBr), и диметилформамид. В качестве неполярного растворителя использовался толуол. По описанной методике была произведена серия экспериментов с изменяемым объемом толуола. Для каждого из образцов был проведен рентгенофазовый анализ для установления фазового состава образца. На рисунке 1 представлен типичный РФА спектр полученного образца.

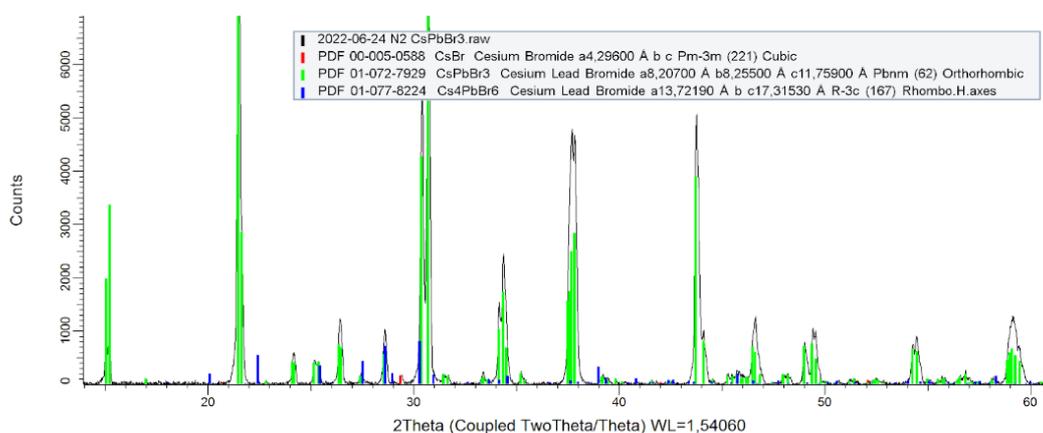


Рисунок 1. Рентгенофазовый спектр с наложенными пиками

Также полученные образцы были проанализированы с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Полученные фотографии и распределение химических элементов по объему порошка приведены на рисунке 2.

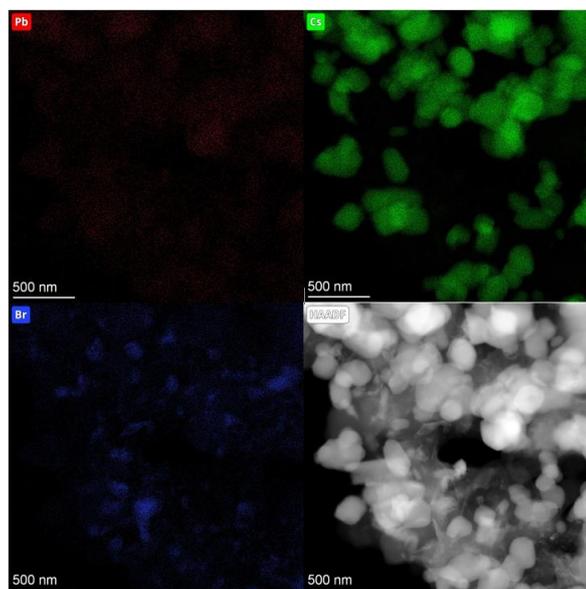


Рисунок 2. Данные с просвечивающего микроскопа

На основе полученных результатов были определены значения объемной доли растворителя для получения как фазы CsPbBr₃, так и композита на основе CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆. Кроме того, были установлены технологические параметры, влияющие на размер нанопорошков.

Литература

- [1] Krishna B. G., Tiwari S. Optical properties of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals with silver nanoparticles using a room-temperature synthesis process //Optical Materials. – 2021. – Т. 119. – С. 111357.
- [2] Jathar S. B. et al. Facile method for synthesis of CsPbBr₃ perovskite at room temperature for solar cell applications //ES Materials & Manufacturing. – 2021. – Т. 12. – С. 72-77.
- [3] Wang K. et al. Micro- and nanostructured lead halide perovskites: from materials to integrations and devices //Advanced Materials. – 2021. – Т. 33. – №. 6. – С. 2000306.
- [4] Clasen Hames B. et al. A Comparative Study of Light- Emitting Diodes Based on All-Inorganic Perovskite Nanoparticles (CsPbBr₃) Synthesized at Room Temperature and by a Hot- Injection Method //ChemPlusChem. – 2018. – Т. 83. – №. 4. – С. 294-299.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Е.В. Афанасьевой за постоянное внимание к работе и помощи в реализации проекта. Работа была выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22–23-00314, <https://rscf.ru/project/22-23-00314/>.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ
ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЁКОЛ, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ ТОЛСТОПЛЁНОЧНОЙ ПЕЧАТИ
ИНТЕГРАЛЬНЫХ ПЛАТ**

Плотникова Д.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9
e-mail: d.plotnikova2001@gmail.com*

В настоящее время, основная масса легкоплавких припойных стёкол, производимых на территории РФ, относится к системе $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Zn}$ или $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_3$. Большим достоинством данных систем является низкая склонность к кристаллизации в высокосвинцовой области, хорошие электроизоляционные свойства в сочетании с малой вязкостью, низким поверхностным натяжением и низкой температурой размягчения. Однако, в связи с действием директивы, принятой странами ЕС, ограничивающей применение токсичных компонентов в изделиях электронной техники [1], использование свинца и кадмия в стеклоприпоях, является нежелательным. Результатом стал повышенный интерес к легкоплавким стёклам на основе фосфора, теллура, висмута и других [2-5].

Целью работы является исследование основных физико-химических свойств стёкол системы $\text{V}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с целью выбора оптимальных базовых составов, для разработки легкоплавких бессвинцовых стеклоприпоев, пригодных для вакуум-плотного соединения металлов платиновой, вольфрамовой и титановой групп с керамикой на основе нитрида алюминия, корунда (ВК-94, ВК-96) и анодной посадки кремниевых кристаллов.

В ходе работы, с шагом в 10 мол%, были перебраны составы в системе $\text{V}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в интервалах от 88 до 8 мол% V_2O_3 . Определена примерная область стеклования, и определены основные свойства: температурный коэффициент линейного расширения, начала (T_g) стеклования и начала дилатометрического сжатия (T_d) при помощи вертикального кварцевого дилатометра ДКВ-4. Также были определены средние плотности полученных материалов, методом гидростатического взвешивания. Варка стёкол проводилась в корундовых тиглях из коммерческого оксида висмута марки «ХЧ», борной кислоты «ХЧ» и геля кремневой кислоты «ХЧ» с содержанием кремнезёма, определённого по потере массы при прокаливании до 1000 °С с выдержкой 4 часа, равной 87,6 мас%. Температуры варки варировались от 900 до 1400 °С в зависимости от состава. Пригодность стекла для выработки определялась визуально, исходя из вязкости расплава в тигле, наличия непроваров или расслоения.

Экспериментально было установлено, что область относительно устойчивого стеклообразного состояния, лежит в пределах V_2O_3 50 – 18 V_2O_3 12 – 80, SiO_2 0 – 40 мол%. На границах описанной области, удаётся получить только стеклогранулят, путём выливания расплава в холодную воду. Штабики,

имеющий размеры 5x5x55 мм, кристаллизуются в разной степени. Увеличение содержание кремнезёма приводит к возрастанию вязкости расплава, температуры варки и ярко выраженной ликвации. При содержании оксида бора свыше 82 мол%, также формируются две несмешивающиеся жидкости. Введение в такие смеси кремнезёма провоцирует кристаллизацию более лёгкого расплава. Содержание висмута более 50 мол%, приводит к формированию на поверхности отливок глухого слоя, обладающего металлическим блеском. Стёкла, находящиеся внутри описанной области, обладают прозрачностью, но ярко выраженной окраской: от светло-жёлтой до тёмно-красной, что связано с переходом $Bi^{+3} \rightarrow Bi^0$. При необходимости, стёкла можно обесцветить, введением хорошо окисляющихся катионов [6-8].

Изменение количества оксида висмута в материалах приводит к изменению плотности в широком интервале величин, от 9 до $4,5 \text{ г/см}^3$ (рис. 1 а). В интервале 90 - 70 мол% Bi_2O_3 эта величина возрастает, от 10 до $13,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/(м}\cdot\text{К)}$, далее, с уменьшением содержания Bi_2O_3 до 30 мол%, величина среднего ТКЛР снижается до $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/(м}\cdot\text{К)}$ (рис. 1 б).

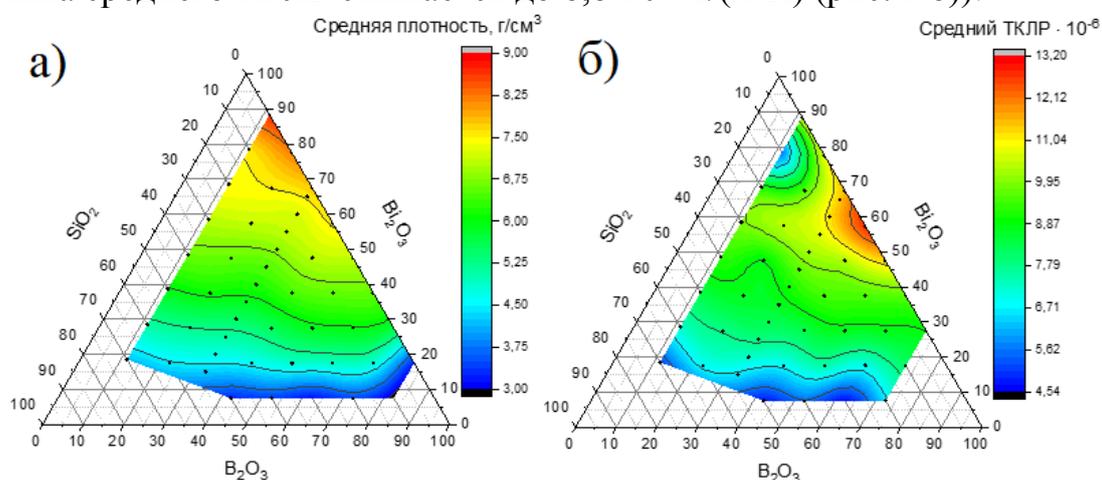


Рисунок 1. Изменение физико-химических свойств от состава: а – плотности, г/см^3 ; б – среднего ТКЛР, $\text{1/(м}\cdot\text{К)}$.

Эту аномалию, по аналогии с борной, связывают с переходом Bi^{+3} в Bi^{+5} [9, 10]. Введение SiO_2 снижает ТКЛР до $5,5 \cdot 10^{-6}$, но понижает кристаллизационную устойчивость. В основном, область величин средних ТКЛР, в данной системе лежит в интервале $(8 \div 10) \cdot 10^{-6} \text{ 1/(м}\cdot\text{К)}$. Определение характеристических температур показало, что $T_g = (360 \div 560) \text{ }^\circ\text{C}$ и $T_d = (360 \div 600) \text{ }^\circ\text{C}$. При содержании Bi_2O_3 более 80 мол%, или SiO_2 более 30 мол% T_g становится температурой начала кристаллизации. Введение бора, до 80 мол%, улучшает устойчивость системы.

В первом приближении, можно говорить о возможности разработки стеклоприпоев для соединения металлов, стёкол и керамики (типа ВК-96, нитрид алюминия, кремний) на основе составов, лежащий в средней области исследуемой диаграммы. В дальнейшем планируется уточнить границы стеклообразного состояния при помощи рентгенофазового анализа, исследовать зависимость величины поверхностного натяжения силикатного расплава на различных керамических подложках.

Литература

- [1] Директива RoHS 2011/65/EU - Ограничение содержания вредных веществ.
- [2] Чакветадзе Д.К., Зинина Э.М., Спиридонов Ю.А., Сигаев В.Н. Физико-химические свойства легкоплавких фосфатных стекол в зависимости от содержания оксида олова // Стекло и керамика. 2019. №1. С.3-7.
- [3] Hormadaly, Jacob & Prudenziati, Maria. Materials for printed films. Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors, Electronics and Photonics. 2012. P. 30-62.
- [4] Komatsu, Takayuki & Dimitrov, Vesselin & Tasheva, Tina & Honma, Tsuyoshi. A review: A new insight for electronic polarizability and chemical bond strength in Bi₂O₃-based glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. 2020. 550.
- [5] TACHIBANA, Yusuke & Matsuda, Akifumi & YOSHIMOTO, Mamoru. Effect of MgO powder addition to alkali and alkaline-earth borosilicate glass paste on the acid durability and peel adhesion characteristics of Ag conductors formed with the glass paste. Journal of the Ceramic Society of Japan. 2020. 128. P.142-148.
- [6] Yaping Zhang, Yunxia Yang, Jianhua Zheng, Wei Hua, Guorong Chen. Effects of Oxidizing Additives on Optical Properties of Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ Glasses Journal of the American Ceramic Society. Vol. 91. Iss. 10. 2008. P. 3410 – 3412
- [7] Chen-Yang Wang Guan-Qin Hu Zhi-Jun Zhang Bi-Qiu Liu Lin-Lin Zhu Hong Wang Hao-Hong Chen Ke Yang Jing-Tai Zhao. Preparation and characterization of Bi₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ based glasses of good transparency with high Bi₂O₃ content. Journal of Non-Crystalline Solids. 363. 2013. P.84 – 88
- [8] Byung-Sook Kim Eun-Sub Lim Joon-Hyung Lee Jeong-Joo Kim. Effect of Bi₂O₃ content on sintering and crystallization behavior of low-temperature firing Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glasses. Journal of the European Ceramic Society 27. 2007. P. 819–824
- [9] Xiaomeng Zhu, Chengle Mai, Mingyu Li. Effects of B₂O₃ content variation on the Bi ions in Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass structure. Journal of Non-Crystalline Solids. 388. 2014. P.55–61
- [10] Тыкачинский И.Д. Проектирование и синтез стёкол и ситаллов с заданными свойствами. М.: Стройиздат, 1977. С. 5 – 27.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРОНЦИЕВЫХ СТЕКОЛ

Саданова М.Т.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: sadanoovamariia@gmail.com*

В настоящее время продолжают исследования в области получения стеклокристаллических материалов различного назначения. Большой интерес представляют стронциевые стекла, т.к. они находят применение в стоматологическом протезировании и в качестве биоактивного пломбирочного материала. Особое внимание уделяется исследованию влияния природы исходных компонентов на свойства и формирование заданных свойств стекол.

Были приготовлено синтезированы образцы полупрозрачного стеклокристаллического материала, в которых исходные оксиды вводили в виде разных сырьевых компонентов. Состав всех четырех образцов в массовых процентах составил: SiO_2 – 28%; Al_2O_3 – 24%; SrO – 28%; F^- – 12%; P_2O_5 – 6%; Na_2O – 2%. Компоненты шихты для каждого состава указаны в таблице 1.

Таблица 1. Сырьевой состав различных образцов.

Состав	SiO_2	Al_2O_3	SrO	F^-	P_2O_5	Na_2O
SrG2	Песок	$\text{Al}(\text{OH})_3$ + AlF_3 (1:1)	SrCO_3	AlF_3	P_2O_5	Na_2CO_3
SrG3	Песок	$\text{Al}(\text{OH})_3$ + AlF_3 (3:1)	SrCO_3	AlF_3 + SrF_2 + NaF	P_2O_5	NaF
SrG4	Песок	$\text{Al}(\text{OH})_3$	SrF_2	SrF_2 + NaF	P_2O_5	NaF
SrG5	Песок	$\text{Al}(\text{OH})_3$	SrF_2	SrF_2	Na_2PO_3	Na_2PO_3

Процедура кристаллизации стекла проходит в две стадии: образование центров кристаллизации (зародышей) и рост кристаллов на них. При гетерогенном процессе зарождение центров кристаллизации в этом случае может протекать на P_2O_5 , фторидном Na_2SiF_6 (обязательно совместно с Al_2O_3) и сульфидах.

Используя метод плавки шихты, было сварено четыре образца. Синтез проводили в керамических тиглях, заранее помещенных в защитные стаканы. Готовую шихту в тиглях и помещали в печь, температура плавки составляла 1400°C , выдержка при конечной температуре – 1 час. Расплав выливали в предварительно разогретые формы, и помещали на отжиг в печь, разогретую

до 400°C. Время отжига составляла 1 час (400°C), образцы оставили остывать вместе с печью.

Синтезированные стекла были исследованы методами физико-химического анализа, определены плотность, КТРЛ, температуры начала деформации и стеклования.

Плотность получившихся материалов измерили методом гидравлического взвешивания в дистиллированной воде. Метод применим для цельных образцов стекла массой около 10 г. Процедура заключается во взвешивание образца в двух средах с разной плотностью. Метод базируется на законе Архимеда и объем образца, помещенного в жидкость будет равен объему жидкость вытесненной образцом. Плотность экспериментальных образцов указан в таблице 2.

Таблица 2. Плотность (ρ), КТРЛ (α_k) и температуры начала деформации ($t_{нд}$) и стеклования (t_g) экспериментальных образцов.

Образец	ρ , г/см ³	$\alpha_k \cdot 10^{-7}$, К ⁻¹	t_g , °С	$t_{нд}$, °С
SrG2	2,4843	$\alpha_{20^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}} = 122,01$	460	550
SrG3	2,6960	$\alpha_{20^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}} = 109$	495	550
SrG4	3,0447	$\alpha_{50^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}} = 65,3$	579,77	650,54
SrG5	3,0555	$\alpha_{50^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}} = 96,1$	569,92	638,41
		$\alpha_{120^\circ\text{C}-550^\circ\text{C}} = 93,3$	565,49	643,07

Образец состава SrG5 имел цветовой градиент и две части разного цвета были отдельно подвергнуты исследованию.

Для определения коэффициента температурного линейного расширения был использован кварцевый вертикальный dilatометра. Данный метод используется для определения ТКЛР в температурном диапазоне, ограниченном склонностью к кристаллизации кварцевого стекла при повышенных температурах, т. е. ниже 900°C. Полученные данные позволяют получить dilatометрическую кривую, по которой определяется не только ТКЛР, но и начальная температура деформации и стеклования. Линейные коэффициенты расширения и температуры стеклования и начала деформации указаны в табл. 2.

КТР является важной эксплуатационной характеристикой, которая влияет и на качество получаемого изделия, и на возможности его изготовления. Это крайне значимо для областей промышленности, где используются различные спаи и другие соединения стекла со стеклом, металлом или керамикой. Так же значения КТР немаловажно в случае, когда необходимости точного сохранения или строгого учета изменения размеров и формы изделия в условиях варьирования температуры.

На полученной зависимости относительного удлинения (dL/L) от температуры при котором оно происходило - дилатометрической кривой, графически температура стеклования находится на пересечении касательных на дилатометрической кривой. Достигая температуры начала деформации на кривой фиксируется максимум.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab; напряжение на рентгеновской трубке генератора рентгеновского излучения 40 кВ; ток рентгеновской трубки 35 мА; дифрактограммы получали и идентифицировали под управлением программного обеспечения. Съемка проводилась в интервале углов $2\theta = 10-80^\circ$ с шагом 0.01° со скоростью 10° градусов в минуту для всех синтезированных образцов.

Анализ дифрактограмм показал, что только в двух образцах SrG2 и SrG4 были зафиксированы кристаллические фазы. В образце SrG₂ была идентифицирована рефлексия, принадлежащая эльпасолиту AlF_6K_2Na . В образце SrG4 присутствует SiO_2 в низкотемпературных модификациях (бета) и кварц (quartz, low).

Таким образом, было выявлено, что на кристалличность образцов синтезированных стекол оказывает влияние природа исходных компонентов, это дает возможность регулировать фазовый состав и свойства стронциевых стекол.

БОРОСИЛИКАТНАЯ СТЕКЛООБРАЗНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ CsPbBr₃

Седегова Т.Ю., Арчелков В.Б.

*Санкт-петербургский Политехнический университет Петра Великого, Россия,
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
e-mail: taskazka@list.ru*

В последние годы ведутся многочисленные исследования по изучению люминесцентных материалов. Сферой применения люминофоров являются конверторы излучения, солнечные батареи, фотодетекторы, светодиоды, твердотельные лазеры и плазменные дисплеи [1].

Одними из наиболее перспективных люминесцентных материалов на сегодня являются кристаллы галогенидных перовскитов (ГП). ГП уже применяют для создания вышеперечисленных приборов благодаря их уникальным оптическим свойствам: высокому квантовому выходу люминесценции (до 90%), широко перестраиваемому спектральному диапазону излучения и узкой ширине эмиссионной линии. С точки зрения практического применения в устройствах немаловажным является простая технология их синтеза, относительно большинства других полупроводниковых люминофоров.

Однако ГП быстро деградируют под воздействием внешних факторов, что существенно снижает срок их эксплуатации. Поэтому вопрос повышения их устойчивости актуален и вызывает интерес со стороны исследователей. Один из таких способов – нуклеация нанокристаллов в твердотельной матрице [2, 3].

В данной работе изложены результаты исследования зависимостей физико-химических свойств стеклообразной матрицы системы $(60-x)\text{B}_2\text{O}_3 - 12\text{SiO}_2 - (20+x)\text{ZnO} - 8\text{NaBr}$, предназначенной для нуклеации ГП CsPbBr₃. Выбор цинк-боросиликатной системы в качестве матрицы обусловлен свойствами стекла: высокой оптической однородностью, устойчивостью к кристаллизации и технологичностью получения. ZnO вводился в стекла с целью повышения их химической стойкости [4].

Метод синтеза стекол заключался в высокотемпературном синтезе в печах электросопротивления в воздушной атмосфере. Выработка стекла проводилась на подогретую латунную форму.

Для серии стекол в зависимости от содержания ZnO были определены значения показателя преломления (1,54 - 1,63) и плотности (2,53 - 3,41 г/см³). Установлено, что с увеличением концентрации ZnO показатель преломления и плотность образцов ведут себя схоже, а именно демонстрируют линейный рост. Полученную зависимость можно объяснить, принимая во внимание структурную роль ZnO в стекле. При больших концентрациях он выполняет роль стеклообразователя, то есть полученные зависимости свидетельствуют о формировании более крепко увязанного каркаса стекла, сшивающую роль в котором и выполняет ZnO. Кроме того, рост величины показателя

преломления стекла при увеличении концентрации ZnO, согласно принципу аддитивности величины показателя преломления, обусловлен его большей величиной по сравнению с другими компонентами стекла (SiO₂, NaBr).

Для изучения электронной структуры аморфных материалов важно определить величину оптической запрещенной зоны. Энергия оптической запрещенной зоны определялась экстраполяцией линейной части графика Таука (хвост Урбаха). Наличие хвоста Урбаха обусловлено высокой плотностью локализованных состояний в запрещенной зоне.

Анализ экстраполированных частей графиков Таука показал, что повышение концентрации ZnO сопровождается снижением ширины оптически запрещенной зоны с 4,20 эВ до 3,12 эВ.

Для изучения модификации структуры стекол были получены ИК-спектры образцов, которые продемонстрировали влияние состава стекла на положение характеристических колебательных полос. Было отмечено, что рост концентрации ZnO приводит к сужению области поглощения с 760-1164 см⁻¹ до 775-1143 см⁻¹. Отмеченная область соответствует связям В-О в тетраэдрах [ВО₄] [5]. Пик поглощения около 1100 см⁻¹ показывает наличие колебаний связей =Si-O-Si=. Этот пик смещается в область высоких частот, на спектре образца с наибольшей концентрацией цинка он находится на 1075 см⁻¹ [6]. На колебания других связей в материале концентрация ZnO влияния не оказывает.

С целью проверки пригодности изучаемой матрицы для нуклеации ГП состава CsPbBr₃ в объеме стекла был проведен синтез образца, содержащего соответствующие добавки CsBr и PbBr₂. В качестве матрицы был выбран состав 60 В₂О₃ – 12 SiO₂ – 20 ZnO – 8 NaBr. Формирование кристаллов в объеме стекол проводилось в результате термического отжига стекол при температуре 420 – 480 °С.

Образцы стекла, полученные после синтеза и выработки, не имели полос поглощения в видимой области спектра. После отжига стекло приобретало желтый оттенок, что коррелировало с результатами рентгено-фазового анализа (РФА). Идентифицированная с помощью РФА фаза ГП имела состав CsPbBr₃ (рисунок 1). Из рисунка видно, что на «галло», соответствующее аморфной фазе, накладываются узкие пики кристаллической фазы. Положения пиков соответствует карточке отмеченной фазы. В рамках исследования также было установлено влияние температуры и продолжительности отжига на степень кристалличности стекол.

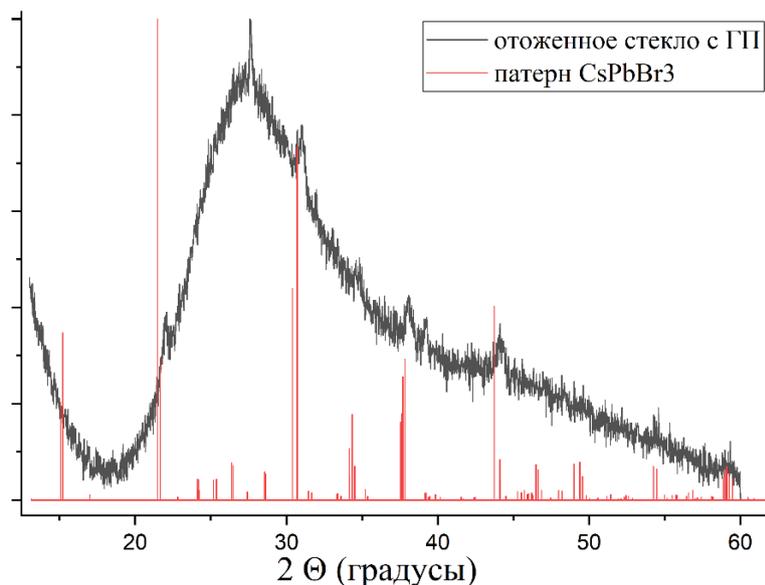


Рисунок 1. Рентгенофазный спектр образца с ГП

Таким образом, в рамках исследования была синтезирована серия образцов на основе системы $B_2O_3 - SiO_2 - ZnO - NaBr$, изучены зависимости их плотности, показателя преломления и ширины оптической запрещенной зоны от концентрации ZnO . По спектрам ИК пропускания установлено влияние содержания ZnO на положение колебаний $=Si-O-Si=$ и $B-O$ в тетраэдрах $[BO_4]$. На основе РФА в стеклообразной матрице была идентифицирована кристаллическая фаза $CsPbBr_3$.

Литература

- [1] Zaid M.H.M., Matori K.A., Nazrin S.N., Azlan M.N., Hisam R., Iskandar S.M., Yusof N. N., Hila F.C., Sayyed M.I. *Optical Materials*, 2021, **122**, 111640.
- [2] Francesca Fiorentino, Munirah D. Albaqami, Isabella Poli, Annamaria Petrozza *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14** (30), 34180-34188.
- [3] Mei-Feng XuZhe WuYan ZhangPei Tao ZhuTian XuChao-Nan WangXiao-Hua Yang. *Organic Electronics*, 2022, **108**, 106583.
- [4] Ryuhei Motokawa, Koji Kaneko, Yojiro Oba, Takayuki Nagai, Yoshihiro Okamoto, Taishi Kobayashi, Takayuki Kumada, William T. Heller. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, **578**, 121352.
- [5] Bowen Zhanga, Ke Zhangb , Lingfeng Lia, Congcong Xua, Rongfei Wanga, Chong Wanga, Jie Yanga, Yu Yanga, Juan Wanga, Feng Qiua, Tao Suna, Chunhua Zhouc, Xiaoming Wen. *Optical Materials*, 2022, **126**, 112236.
- [6] J. Kaewkhao, Bhuvanesh Tamilselvan, H. L. Pavan, Alisha K. Biju, Elizabeth Pavithra Meghana, Ashitha Tomy, R. Rajaramakrishna. *Integrated Ferroelectrics*, 2022, **224**, 13-32.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю В.А. Клинкову за постоянное внимание к работе и ценные замечания. Работа выполнена в рамках работы по проекту «Интеллектуальные технологии как механизм по формированию компетенций в области создания функциональных материалов» стратегического проекта «Человекоцентричные технологии и решения» программы ПРИОРИТЕТ 2030.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ $\text{BiPO}_4\text{-BiVO}_4$

Четинел И.Д.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)

e-mail: diana02chetinel@gmail.com

Композиты на основе системы $\text{BiPO}_4\text{-BiVO}_4$ способны проявлять фотокаталитические свойства при облучении светом с длиной волны, соответствующей видимой области спектра, что делает их довольно перспективными для дальнейшего изучения [1-4]. Фотокатализ может быть использован при очистке воды как от природных, так и от антропогенных загрязнений.

Целью данной работы является изучение влияния на фазообразование в системе $\text{BiPO}_4\text{-BiVO}_4$ таких методов синтеза, как осаждение, а также гидротермальная обработка полученных осадков.

Для приготовления образцов использовались $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и NH_4VO_3 . К подкисленному раствору нитрата висмута добавлялись растворы фосфата и ванадата аммония ($\text{pH}=1$). Полученная после перемешивания суспензия разделялась на 2 части, одна из которых многократно промывалась дистиллированной водой и высушивалась при 70°C в течение 12 часов, а другая часть подвергалась без промывки гидротермальной обработке (ГТО) в течение 4 часов изотермической выдержки при 200°C (коэффициент заполнения автоклава 0.8, $P \approx 7$ МПа). После ГТО осадки также промывались и высушивались при температуре 70°C в течение 12 часов. Номинальное мольное соотношение компонентов при синтезе образцов соответствовало следующей формуле $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.5, 0.8, 1.0$).

Обозначения образцов и данные по их валовому составу после осаждения и после ГТО приведены в таблицах 1 и 2. Видно, что почти все образцы содержат больше висмута, чем было заложено по синтезу. Это может объясняться удалением части соединений фосфора и ванадия при промывке растворов.

Таблица 1. Состав образцов $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ после осаждения

Обозначение образца	V/P по синтезу	Bi/(V+P) по данным РСМА	V/P по данным РСМА
P1	0:1	1/0.90	0:1
P0.8	0.2:0.8	1/1.04	0.05:0.95
P0.5	0.5:0.5	1/0.71	0.55:0.45
P0	1:0	1/1.00	1:0

Таблица 2. Состав образцов $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ после ГТО

Обозначение образца	V/P по синтезу	Bi/(V+P) по данным РСМА	V:P по данным РСМА
P1 (HTS)	0:1	1/0.82	0:1
P0.8 (HTS)	0.2:0.8	1/0.96	0.06:0.94
P0.5 (HTS)	0.5:0.5	1/0.70	0.51:0.49
P0 (HTS)	1:0	1/0.98	1:0

На дифрактограммах образцов после осаждения (рис.1) и после ГТО (рис.2) видно, что образец P0 в обоих случаях представляет собой моноклинную фазу клинобисванита $m\text{-BiVO}_4$.

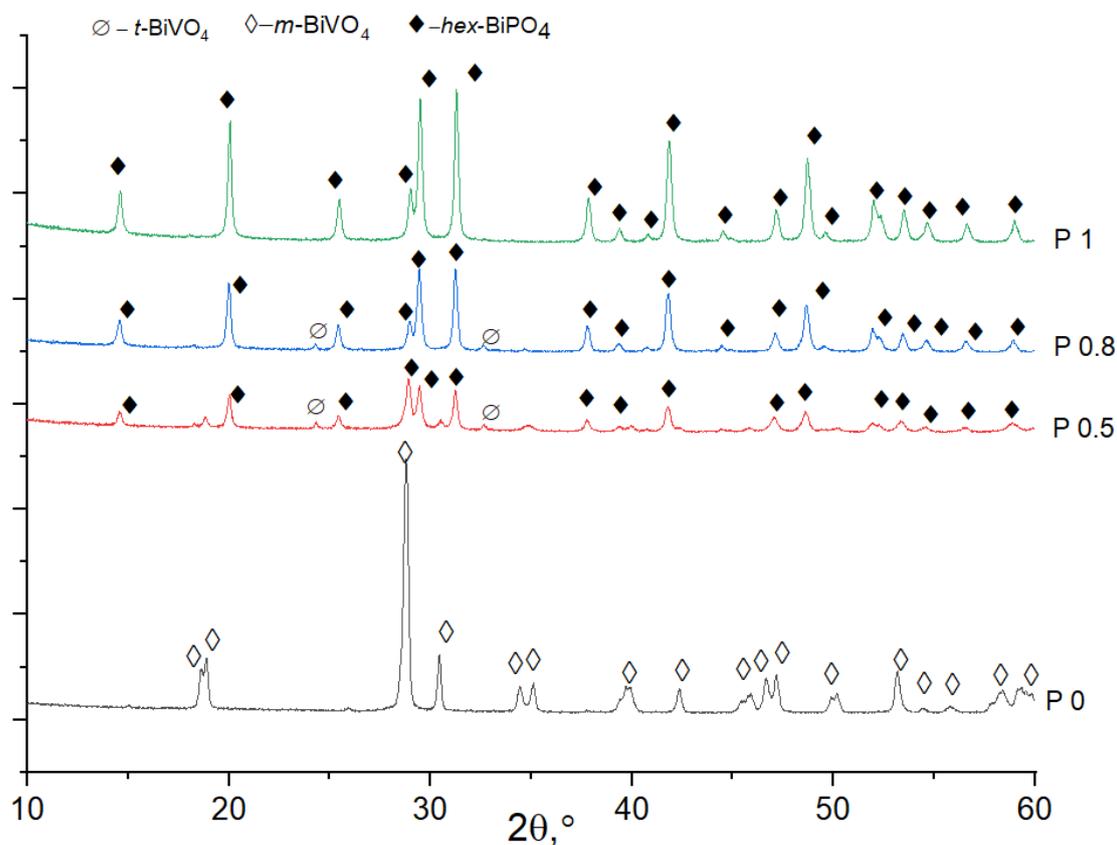


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов после осаждения

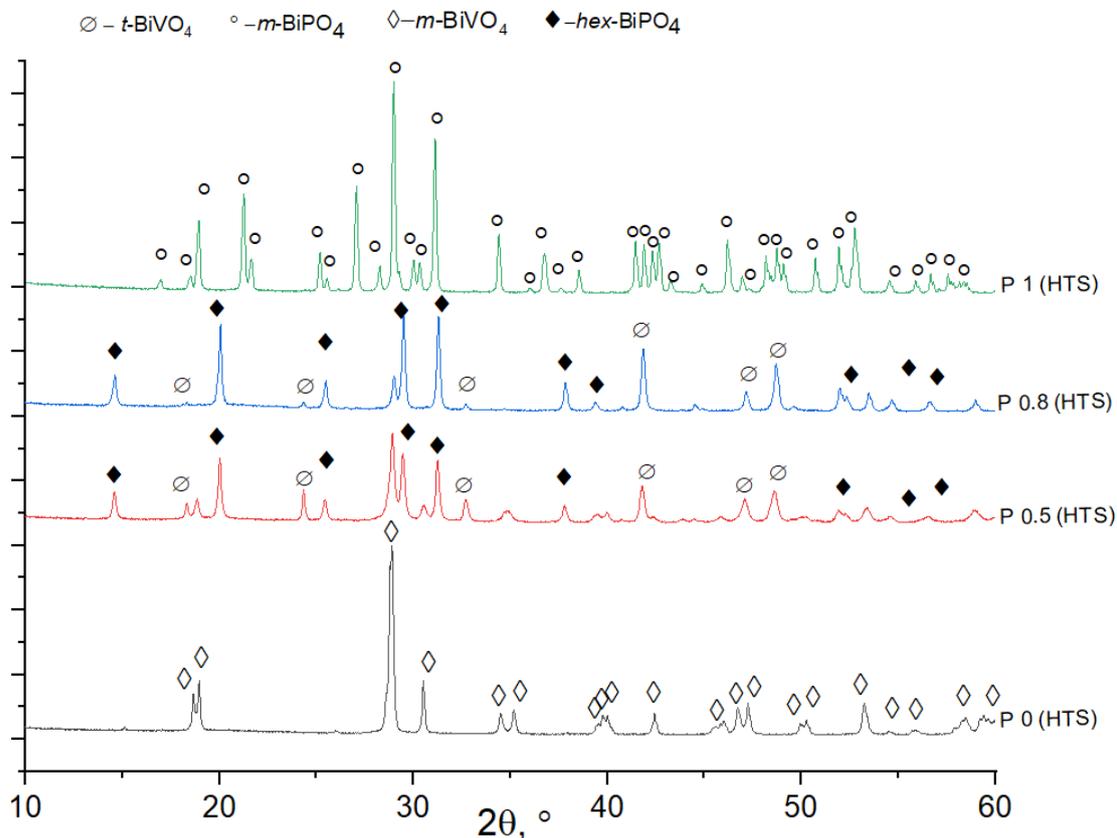


Рисунок 2. Рентгеновские диффрактограммы образцов после ГТО

В образце P1 после осаждения наблюдаются рефлексы гексагонального $h\text{-BiPO}_4$, который после ГТО в течение 4 часов при 200°C превращается в моноклинный $m\text{-BiPO}_4$.

Присутствие одновременно фосфора и ванадия в образцах P0.8 и P0.5 приводит к образованию двухфазных образцов как после осаждения, так и после ГТО. Помимо гексагонального $h\text{-BiPO}_4$ присутствует тетрагональная фаза драйерита $t\text{-BiVO}_4$.

Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов после осаждения и после ГТО приведены на рисунке 3.

После осаждения образец P0 (BiVO_4) (рис.3а) имеет рыхлую структуру, состоит из агрегатов размером 3-5 мкм. Частицы, образующие агрегат, имеют средний размер около 0.3-0.7 мкм. ГТО образца P0 (рис.3б) приводит к появлению округлых частиц диаметром 2-4 мкм.

В образцах, содержащих фосфор (P0.5, P0.8), после осаждения и после ГТО присутствуют мелкие частицы гексагонального BiPO_4 размером около 100-200 нм, а также округлые частицы тетрагональной фазы драйерита BiVO_4 .

Образец P1 после осаждения имеет однородную морфологию, состоит из частиц гексагонального BiPO_4 размером около 100 нм. Образец P1 после ГТО представляет собой частицы моноклинного BiPO_4 со средним размером 1 мкм.

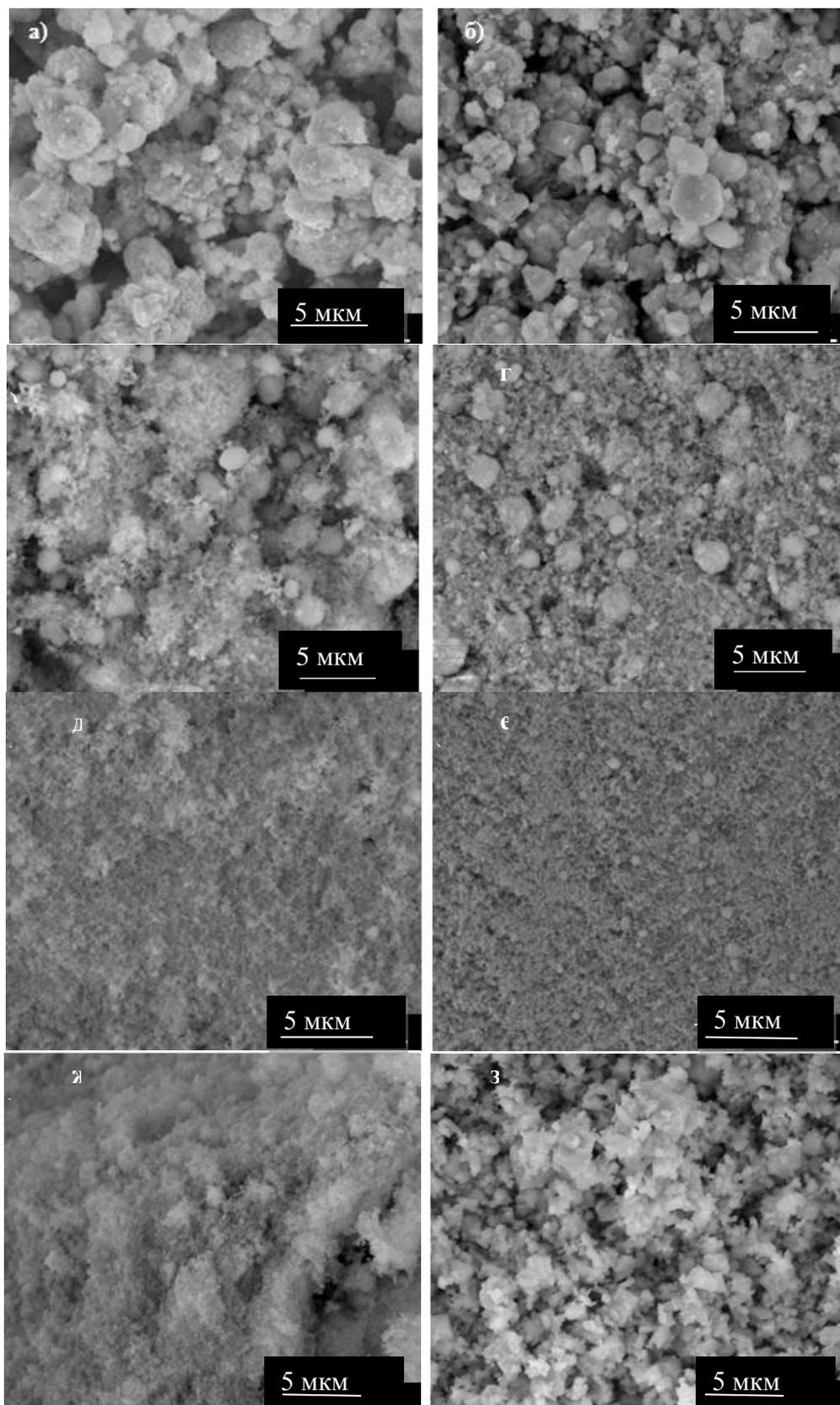


Рисунок 3. BiVO_4 до (а) и после (б) ГТС, $\text{BiP}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_4$ до (в) и после (г) ГТС, $\text{BiP}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_4$ до (д) и после (е) ГТС, BiPO_4 до (ж) и после(з) ГТС

В следующей части работы планируется изучение влияния способа синтеза, элементного состава, фазового состава, размера частиц и кристаллитов на фотокаталитическую активность полученных образцов.

Литература

- [1] Tello A.C.M., Assis M., Menasce R. et al. Microwave-Driven Hexagonal-to-Monoclinic Transition in BiPO₄: An In-Depth Experimental Investigation and First-Principles Study// *Inorganic chemistry*, 2020, 59 (11), P.7453-7468
- [2] Lin Y. Y., Chi H. T., Lin J. H. et al. Eight crystalline phases of bismuth vanadate by controllable hydrothermal synthesis exhibiting visible-light-driven photocatalytic activity // *Molecular Catalysis*, 2021, 506, P. 111547
- [3] Li J., Zhang W., Ran M. et al. Synergistic integration of Bi metal and phosphate defects on hexagonal and monoclinic BiPO₄: enhanced photocatalysis and reaction mechanism // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243, P. 313-321.
- [4] Li X., Wu D., Yang J. et al. Monoclinic BiPO₄ : Preparation, photocatalytic properties in experiment and theoretical calculation

Автор выражает благодарность М.В.Томкович за изучение образцов на микроскопе. Рентгеновская дифрактометрия и элементный анализ выполнены на приборах Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

**ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ КСЕНОТИМА И РАБДОФАНА В СИСТЕМЕ
GdPO₄-YPO₄-(H₂O)**

Яковлева А.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский
пр., 26*

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия,
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26*

e-mail: yakovleva2001@inbox.ru

В настоящее время большое внимание ученых уделяется наноматериалам на основе редкоземельных ортофосфатов. Связанно это с набором практически важных свойств: фотолюминесцентные свойства, высокая термическая и химическая стабильность, устойчивость к радиоактивному повреждению и высокая прочность. Благодаря данным свойствам эти материалы могут быть использованы в катализе [1], полупроводниковой технологии [2], клеточной биологии и диагностике [3], в составе оптических материалов и материалов для иммобилизации ядерных отходов. Данное исследование направлено на изучение процессов фазообразования и структурных переходов в твердых растворах на основе фазы рабдофана и фазы ксенотима в системе GdPO₄-YPO₄-(H₂O), полученных в условиях гидротермальной обработки (ГТО).

В качестве исходных веществ для синтеза нанокристаллических порошков использовались водные растворы нитратов иттрия и гадолиния и монозамещенный фосфат аммония. Раствор фосфата аммония приливался к раствору нитратов РЗЭ, полученная суспензия перемешивалась в течение 10 минут при pH=1. Затем осадок подвергали ГТО в течение 2 часов при T=230°C. После синтеза автоклавы остывали при комнатной температуре. Все образцы многократно промывались дистиллированной водой, осаждались центрифугированием (10 000 об/мин), высушивались при T=70°C в течение 24 часов и измельчались в ступке.

Дифрактограммы образцов Gd_{1-x}Y_xPO₄, полученных в результате ГТО, приведены на рис. 1. По результатам рентгенодифракционного исследования установлено, что на дифрактограммах образцов с x=0-0,6 присутствуют только рефлексы структуры рабдофана, а для образцов с x=0,75-1 рефлексы структуры ксенотима. Средний размер кристаллитов закристаллизованных образцов, полученных после осаждения, составлял 6-10 нм, а после ГТО средний размер кристаллитов составлял 35-55 нм. Предположительно ГТО приводит к кристаллизации рентгеноаморфного вещества и способствует для всех составов росту кристаллитов.

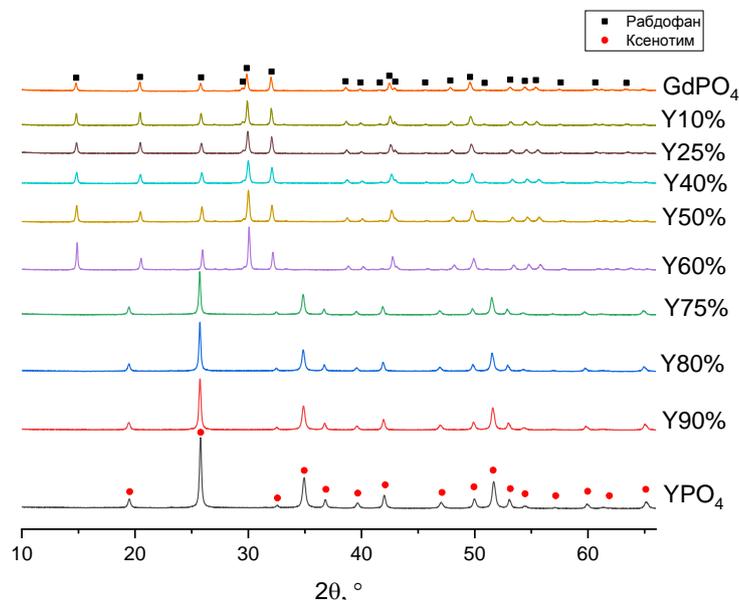


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов $Gd_{1-x}Y_xPO_4 \cdot nH_2O$ после ГТО при $T=230^\circ C$ и $\tau=2h$. Анализ порошковых дифрактограмм показал, что образцы $Gd_{1-x}Y_xPO_4 \cdot nH_2O$, полученные гидротермальным методом, образуют твердые растворы как для структуры рабдофана, так и ксенотима, на что указывают практически линейные зависимости параметров элементарной ячейки от состава.

Из снимков СЭМ определены морфологические особенности каждой из структур: рабдофан – иглоподобные наночастицы, ксенотим – пористые агломераты из частиц.

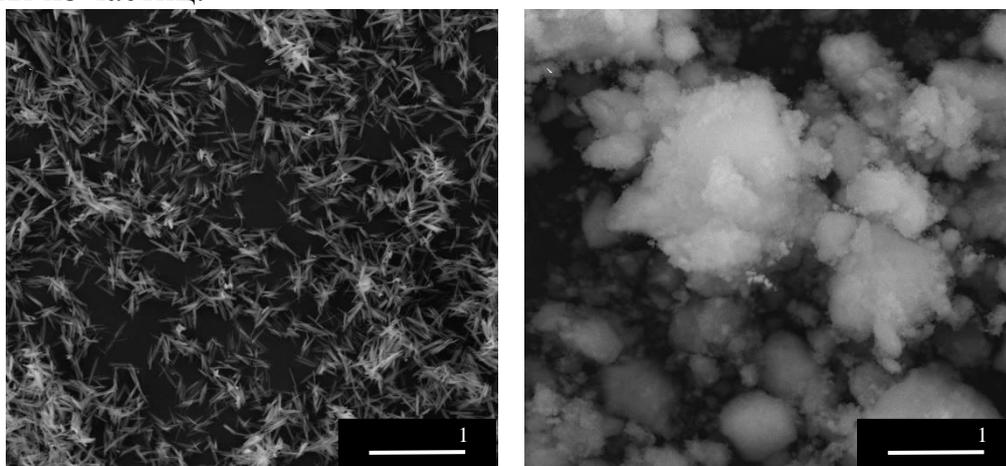


Рисунок 2. Снимки СЭМ частиц: а) образца $Gd_{0,5}Y_{0,5}PO_4$ со структурой рабдофана; б) образца YPO_4 со структурой ксенотима

Литература

- [1] Huanhuan Y., Fayun C., Zhubaolin Z. et al. *The influence of $CePO_4$ nanorods on the CO oxidation activity of $Au/GdPO_4$ -rods.: RSC Advances*, 2018, 8(39), 21699–21711.
- [2] Lyu T., Dorenbos P. *Charge carrier trapping processes in lanthanide doped $LaPO_4$, $GdPO_4$, YPO_4 , and $LuPO_4$.: Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(2), 369–379.
- [3] Jiu H., Jia W., Zhang L., Huang, C. et al. *The synthesis and photoluminescence property of $YPO_4:Eu^{3+}$ hollow microspheres.: Superlattices and Microstructures*, 2015, 79, 9–14.

Автор выражает благодарность М.О. Еникеевой и к.х.н. О.В. Проскуриной за постоянное внимание к работе и помощь в трактовке результатов.

СЕКЦИЯ 3.2
НАНОМАТЕРИАЛЫ

**ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНОТУБУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ZrO_2 ,
ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ АНОДИРОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ И
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Богданов В.С.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия,
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
e-mail: bogdanow224@gmail.com*

На данный момент во всем мире активно разрабатываются газовые [1] и жидкостные [2] сенсоры на основе нанотубулярных оксидов металлов. Несмотря на то, что анодирование является одним из самых простых и дешёвых методов синтеза нанотубулярных оксидов металлов, лишь анодный диоксид титана активно используется в качестве основы для сенсоров [1,3]. Анодные оксиды других металлов, в частности диоксид циркония используются значительно реже. Интересным является перспектива применения анодного диоксида циркония в качестве жидкостного сенсора тяжёлых металлов [2]. Для использования нанотубулярного ZrO_2 в качестве основы сенсора ключевым параметром является морфология получаемой плёнки (чем больше толщина нанотубулярной плёнки и чем меньше диаметр, тем выше чувствительность). Морфология получаемой плёнки зависит от многих факторов – напряжения и времени анодирования, температуры синтеза, а также состава электролита [4].

В данной работе выполняется сравнение морфологии нанотубулярного анодного диоксида циркония, полученного в органическом и неорганическом электролите. Органическим электролитом служила смесь этиленгликоля и глицерина в разных массовых соотношениях (100% / 0%, 80% / 20%, 60% / 40%, 40% / 60%, 20% / 80%, 0% / 100%), дополненная 5 масс. % дистиллированной H_2O и 0.5 масс. % NH_4F . Неорганическим электролитом являлся сульфат аммония с добавлением 0.5 масс. % NH_4F . Концентрация сульфата аммония варьировалась – 0.25М, 0.5М, 0.75М и 1М. Также произведено варьирование напряжения анодирования (80–140 В для органического электролита и 20–120 В – для неорганического) и температуры синтеза (0–15 °С для органического электролита и -5–15 °С – для неорганического).

Исследования морфологии проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta FEI 200, при ускоряющем напряжении 20 кВ и ширине пучка 3.5. РЭМ изображения образцов представлены на рисунке 1.

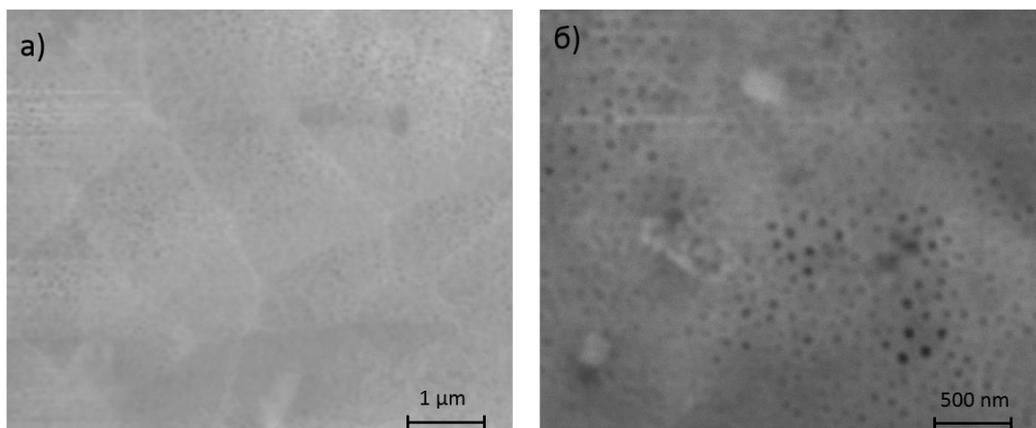


Рисунок 1. Микрофотографии образцов полученных при 80В и 15°С в а) 1М сульфат аммония; б) 100% глицерин

В результате обработки РЭМ изображений выяснилось, что средний диаметр нанотрубок в органическом электролите составляет 57 ± 4 нм, а в неорганическом – 86 ± 7 нм. Стоит отметить, что нанотубулярный массив в органическом электролите более однородный, чем в неорганическом, а также поры в органическом электролите более раскрытые.

Таким образом, поскольку средний диаметр для нанотубулярного массива, полученного в органическом электролите, меньше, чем для полученного в неорганическом, нанотрубки синтезированные в органическом электролите имеют лучшие перспективы для использования в качестве основы для сенсоров.

Литература

- [1] Mao D. J. Appl. Phys., 2020, 128, 124503.
- [2] Buica G.-O. Electrochem. commun., 2020, 110, 106614.
- [3] Jiang L. Ceram. Int., 2020, 46, 5344.
- [4] Wang L.-N. Biomaterials, 2011, 99, 291.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Кожевиной А.В. за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ Al_2O_3 - Cr_2O_3 , СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ С МОЧЕВИНОЙ

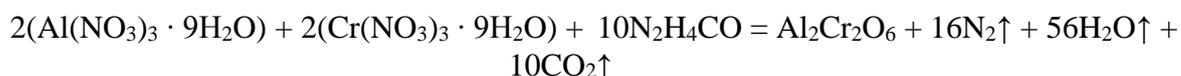
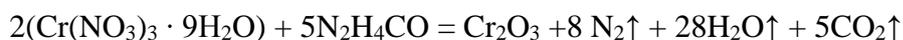
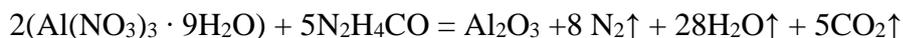
Голубева А.И., Вавилова В.Д.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: nastya.golubeva78@gmail.com*

Оксиды алюминия и хрома активно используются во многих областях нашей жизни, от красителей и катализаторов до медицины и ювелирного дела. Благодаря высоким эксплуатационным свойствам, композиционные материалы на основе системы Al_2O_3 - Cr_2O_3 используются при изготовлении износостойких металлокерамик [1].

Целью данной работы являлся синтез оксидов Al_2O_3 - Cr_2O_3 методом растворного горения с топливом (мочевинной) и характеристика полученных образцов в зависимости от соотношений Al, Cr и мочевины.

Исходными реагентами синтеза брали нитраты солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в соотношениях Al:Cr (1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1). Количество нитратных групп (N) по отношению к мочеvine (M) варьировали 1:2, 1:1, 2:1. Реакции с мочевиной сопровождались характерным горением с образованием нанодисперсного порошка. Уравнения реакции имеют следующий вид:



Образцы были охарактеризованы методом рентгенодифрактометрии (рентгеновский дифрактометр «Rigaku Corporation, SmartLab 3»), методом ИК-Фурье-спектроскопии (спектрометр ИК-Фурье Shimadzu, IRTracer-100, 350 - 4000 cm^{-1}) и методом сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп «TESCAN, VEGA 3 SBH»).

Из рисунка 1, на котором представлены рентгенодифрактограммы полученных образцов при стехиометрическом соотношении N:M, видно, что при увеличении содержания Al в исходной смеси количество пиков, относящихся к кристаллической решётке оксида хрома ромбоэдрической модификации остаётся тем же, а положение пиков смещается в сторону больших значений 2θ . По всей видимости, этот факт является следствием образования твёрдого раствора замещения Al и Cr. В условиях отсутствия Cr в смеси образующиеся продукты являются рентгеноаморфными. Нами оценены размеры кристаллитов по формуле Селякова-Шеррера, их значения лежат в интервале 39 - 78 nm .

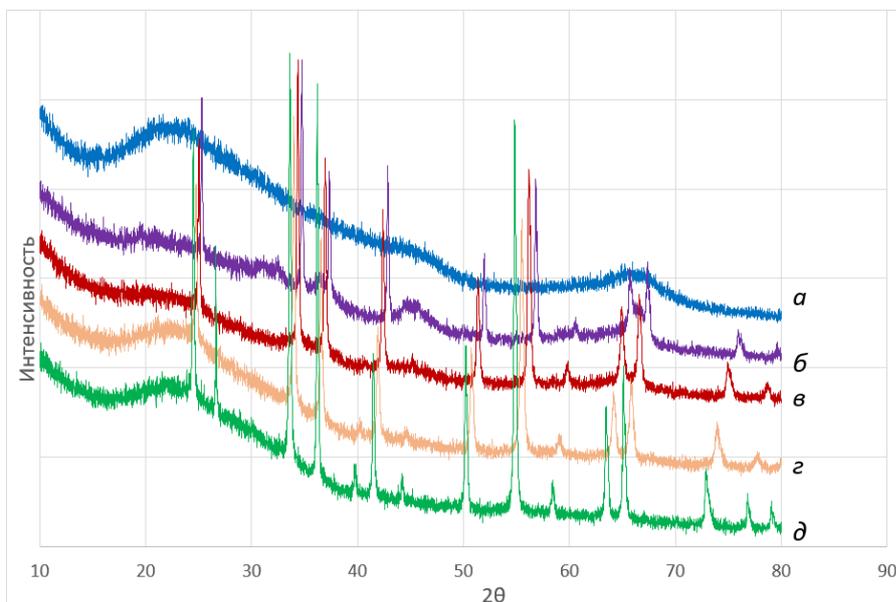


Рисунок 1. Рентгенодифрактограммы образцов, полученных при соотношении N:M = 1:1 и мольном соотношении Al:Cr = 1:0 (а), 3:1 (б), 1:1 (в), 1:3 (г), 0:1 (д)

На рисунке 2 представлены ИК-спектры неполного внутреннего отражения синтезированных образцов при стехиометрическом соотношении N:M в зависимости от содержания Al и Cr в реакционной смеси.

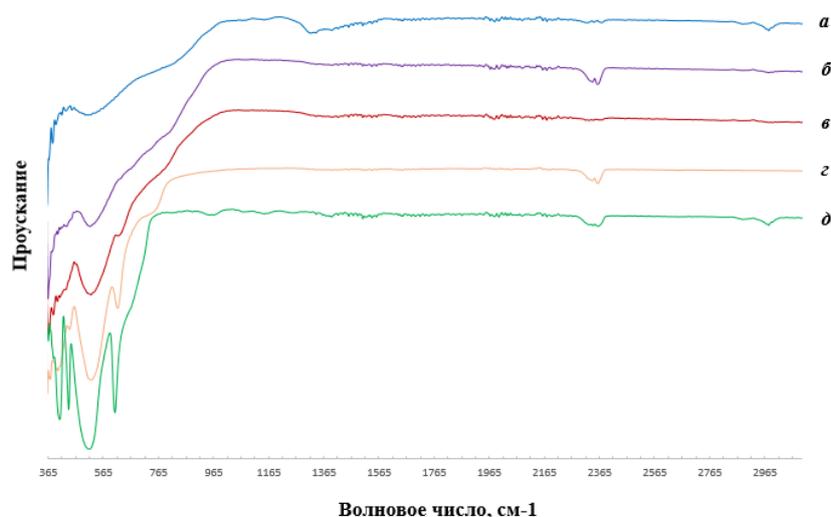


Рисунок 2. ИК-спектры образцов, полученных при соотношении N:M = 1:1 и мольном соотношении Al:Cr = 1:0 (а), 3:1 (б), 1:1 (в), 1:3 (г), 0:1 (д)

В таблицу 1 сведены волновые числа колебаний, проявляющихся в ИК-спектрах образцов.

Таблица 1. Отнесение колебаний, проявляющихся в ИК-спектрах синтезированных образцов

		Волновые числа колебаний (см ⁻¹) при соотношении Al:Cr					Отнесение
		1:0	3:1	1:1	1:3	0:1	
N:M	1:2	368 vs	363 vs	366 vs	363 vs	359 vs	$\nu(\text{Cr-O, Al-O})$
					411 vs.br	411 s	$\nu(\text{Cr-O})$
						442 vs	$\nu(\text{Cr-O})$
		554 m	519 s	538 s.br	530 vs.br	519 vs.br	$\nu(\text{Cr-O, Al-O})$
					617 S	610 vs	$\nu, \delta(\text{Cr-O-Cr, O-Cr-O}) (?)$
		2361 w.br	2363 w.br		2363 w.br	2359 vw.br	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$
	1:1	363 vs	367 vs	368 vs	376 vs	359 vs	$\nu(\text{Cr-O, Al-O})$
						409 vs	$\nu(\text{Cr-O})$
						442 vs	$\nu(\text{Cr-O})$
		520 M.br	529 m	527 S.br	519 vs.br	509 vs.br	$\nu(\text{Cr-O, Al-O})$
					617 s	610 vs	$\nu, \delta(\text{Cr-O-Cr, O-Cr-O}) (?)$
		1323 vw					$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$
	2:1		363 vs	365 vs	361 vs	365 vs	$\nu(\text{Cr-O, Al-O})$
		498 m	523 m	502 s	503 vs.br	513 vs.br	$\nu(\text{Cr-O, Al-O})\text{O}$
						610 vs	$\nu, \delta(\text{Cr-O-Cr, O-Cr-O}) (?)$
		714 w					$\delta_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$
		826 w					$\delta_{\text{s}}(\text{NO}_3^-)$
		1042 w					$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3^-)$
		1303 m					$\nu_{\text{as}}''(\text{NO}_3^-)$
		1409 w.sh				1398 w.br	$\nu_{\text{as}}'(\text{NO}_3^-)$
			2365 w.br	2364 w.br	2363 w.br		$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$
		3230 w.br					$\nu_{\text{s,as}}(\text{H}_2\text{O})$

На рисунке 3 представлена область ИК-спектров, характерная для колебаний кристаллической решётки оксида хрома, в зависимости от соотношения N:M. Интенсивность характеристических пиков Cr_2O_3 уменьшается с увеличением количества нитратов в реакционной смеси по отношению к мочеvine.

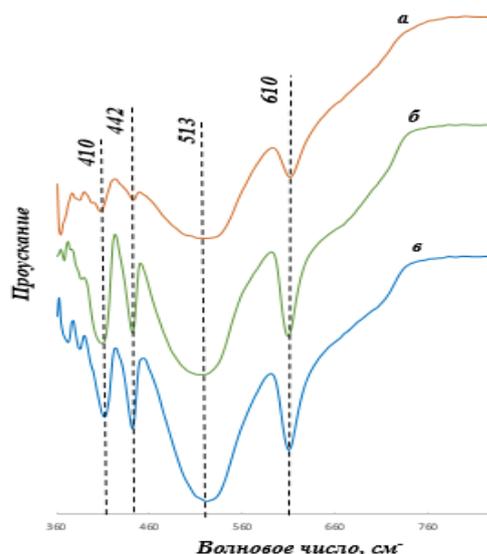


Рисунок 3. Зависимость влияния мочевины на интенсивность пиков Cr_2O_3 в различных соотношениях N:M 2 : 1 (а), 1 : 1 (б), 1 : 2 (в)

Анализ данных, представленных на рисунках 2, 3 и в таблице 1, свидетельствует о том, что интенсивность характеристических колебаний кристаллической решётки Cr_2O_3 уменьшается и незначительно смещается в сторону больших волновых чисел с ростом Al в реакционной смеси, при этом пики 409 и 442 см^{-1} исчезают. Учитывая рентгенодифракционные данные, можно предположить, что пики 363 и 520 см^{-1} являются характеристическими для аморфного оксида Al.

В условиях избытка нитрата в смеси обнаружены пики, которые соответствуют непрореагировавшим NO_3^- -группам (1323 – 1409 см^{-1}) [2] при соотношениях N:M 1:1 и 2:1.

В результате анализа полученных фактов можно сделать вывод о предпочтительности избытка мочевины и избытка нитрата алюминия в реакционной смеси для получения оксидов с большей степенью кристалличности.

Литература

- [1] Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Принта. 2010. 288 с.
- [2] Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир. 1991. 536 с.
- [3] Изотова, С.Г. Определение типа координации анионов на поверхности наноструктурированных материалов методом ИК спектроскопии: Методические указания к лабораторной работе / С.Г. Изотова, С. Ильхан, А.А. Комлев, Е.Б. Юдина, А.К. Василевская. СПб.: СПбГТИ(ТУ). 2014. 57 с.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю С.Г. Изотовой за ценные замечания к работе и постоянное внимание к ней. Авторы благодарят Инжиниринговый центр Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) за возможность использования приборной базы.

ПОЛУЧЕНИЕ ГКР-АКТИВНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГАММА-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНОМ

Гринь К.Н.

*Федеральный государственный университет «Дубна»,
Россия, 141980, Дубна, Московская область, ул. Университетская, 19
e-mail: grinkostya@mail.ru*

Трековые мембраны (ТМ) – пористые тонкие пленки, полученные при облучении полимеров потоком высокоэнергетичных ионов. Образованные поры придают материалу роль фильтра, что позволяет использовать его для разделения смесей за счёт пропускания и сорбции на поверхности ТМ. Для улучшения селективности ТМ, их подвергают модификации – проводят напыление оксидов (TiO_2 , SiO_2), осаждение наночастиц (НЧ) (Ag, Au, Cu) и квантовых точек [1-3], проводят обработку промежуточными соединениями (водорастворимыми силанами, полимерами, глутаровым альдегидом) для дальнейшего сшивания с необходимыми структурами (белки, ионы, антитела [4,5]).

Целью данной работы является изучение особенностей модификации трековых мембран и создание сенсора на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света. Полученный результат позволит определить параметры и механизмы процесса модификации поверхности, что позволит получать модифицированные ТМ с высокой воспроизводимостью, для дальнейшего создания сенсоров.

Актуальность выбранной темы заключается в возможности использовать модифицированные трековые мембраны в качестве подложек для микробиологического анализа, а также анализа водных и воздушных сред.

Научная новизна работы заключается в создании методики модификации ТМ с целью получения новых ГКР-активных сенсоров для биологического анализа.

В качестве основного материала ТМ использовался полиэтилентерефталат (ПЭТФ), с карбоксильными функциональными группами:

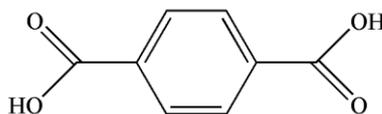


Рисунок 2. Структурная формула ПЭТФ [6]

Выбор ПЭТФ обусловлен его физическими свойствами: 1) прозрачность, 2) высокая прочность, 3) хорошая пластичность, 4) химическая стойкость (устойчив к действию бензина, масел, жиров, спиртов, эфиров, разбавленных кислот и щелочей).

Для создания ГКР-активных сенсоров, на поверхность ТМ необходимо осадить наночастицы (НЧ) металлов. Один из самых доступных материалов

для НЧ, для которых характерен эффект ГКР – наночастицы Ag. Прямая модификация невозможна из-за неустойчивого связывания или его полного отсутствия НЧ Ag с поверхностью ТМ. Для этого необходимо провести обработку поверхности ПЭТФ ТМ. В качестве модификатора нами был выбран γ -аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) так как он хорошо связывается с Ag NH₂- группой. После обработки ТМ гидроксидом алюминия, полученным на поверхности ТМ гидролизом хлорида алюминия в присутствии карбоната калия при pH= 7 [6,7], на ТМ осаждали НЧ серебра, синтезированных электрохимическим методом [8]. На полученных образцах обнаруживался ГКР-эффект при использовании 2 мкл раствора тестового вещества 4-аминотиофенола 10⁻⁵ г/мл в спирте (рис. 2).

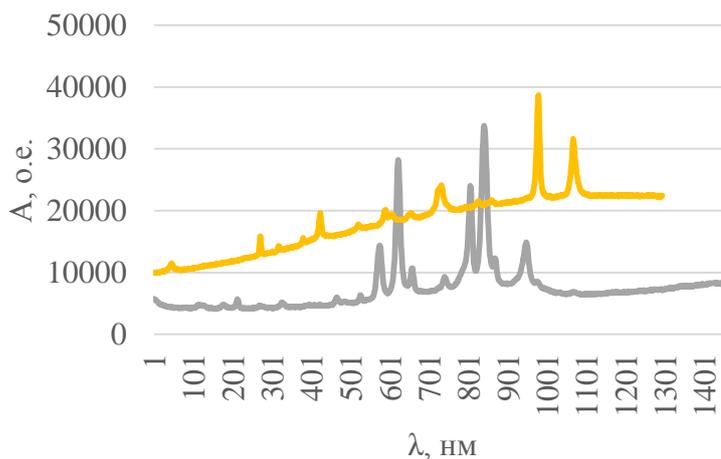


Рисунок 2. Обнаружение эффекта ГКР света на ТМ с осажденными НЧ серебра. Желтая линия – исходная ТМ ПЭТФ; серая линия – ТМ с осажденными НЧ серебра.

Таким образом, модификацию ТМ ПЭТФ удобнее проводить через якорные группы алюминия с АПТЭС. Дальнейшее осаждение НЧ серебра проявляет на ТМ эффект ГКР света, что позволяет использовать данный композитный материал в качестве биосенсора для многих органических веществ.

Литература

- [1] Wang T. et al. An efficient and stable fluorescent sensor based on APTES-functionalized CsPbBr₃ perovskite quantum dots for ultrasensitive tetracycline detection in ethanol. *Journal of Materials Chemistry C.*, 2020, **8(35)**, 12196-12203.
- [2] Kadam V. V. et al. Sensing of p-nitrophenol in aqueous solution using zinc oxide quantum dots coated with APTES. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2021, **16**, 100474.
- [3] Tang W. et al. Synthesis of strongly fluorescent carbon quantum dots modified with polyamidoamine and a triethoxysilane as quenched fluorescent probes for mercury (II). *Microchimica Acta*, 2016, **183(9)**, 2571-2578.
- [4] To T. D. et al. Modification of silicon nitride surfaces with GOPES and APTES for antibody immobilization: Computational and experimental studies. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, **6(4)**, 045006.
- [5] Ismail M. B. et al. Application of APTES-Anti-E-cadherin film for early cancer monitoring. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, **146**, 550-557.

- [6] Song J. et al. Preferential binding properties of carboxyl and hydroxyl groups with aluminium salts for humic acid removal. *Chemosphere*, 2019, **234**, 478-487.
- [7] Elkins K. M., Nelson D. J. Spectroscopic approaches to the study of the interaction of aluminum with humic substances. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, **228(2)**, 205-225.
- [8] Криставчук О.В., Никифоров И.В., Кукушкин В.И., Нечаев А.Н., Апель П.Ю. Имобилизация наночастиц серебра, полученных электроискровым методом, на поверхности трековых мембран. *Коллоидный журнал*, 2017, **79(5)**, 596–605.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю И.Н. Фадейкиной за постоянное внимание к работе и ценные замечания, а также младшему научному сотруднику ЛЯР ОИЯИ Е.В. Андрееву, за помощь в проведении исследовательской работы. Автор благодарит НХП ЦПФ ЛЯР ОИЯИ за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

РАСТВОРИМОСТЬ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ C₆₀(OH)₂₄ – NdCl₃ – PrCl₃ – H₂O ПРИ 25°C

Гурьева А., Герман В.П.

Центр “Veritas”, Восточно-Казахстанский государственный технический университет им.Д.Серикбаева, Казахстан, Усть-Каменногорск, ул.Протозанова, к.1, 070000

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, Россия, 190013
e-mail: anastasiia.tort@gmail.com*

Методом изотермического насыщения в ампулах изучена диаграмма растворимости четырехкомпонентной системы C₆₀(OH)₂₄ – NdCl₃ – PrCl₃ – H₂O и ее трехкомпонентных подсистем при 25°C. В системах C₆₀(OH)₂₄ – NdCl₃ – PrCl₃ – H₂O и NdCl₃ – PrCl₃ – H₂O кристаллизуются твердые растворы изовалентного замещения с разрывом сплошности (PrCl₃)_x(NdCl₃)_{1-x} · 6H₂O и (PrCl₃)_x(NdCl₃)_{1-x} · 7H₂O. Во всех системах имеется по одной нонвариантной точке эвтонического типа, отвечающей насыщению раствора двумя твердыми фазами в трехкомпонентных подсистемах и тремя твердыми фазами в четырехкомпонентной системе.

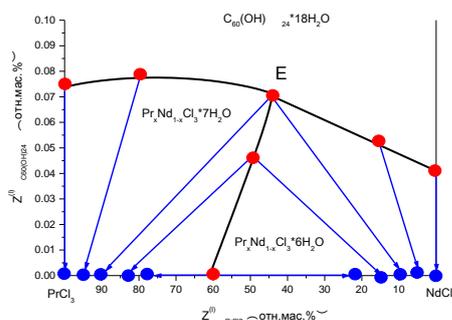


Рисунок 1. Диаграмма растворимости четверной системы $NdCl_3 - PrCl_3 - C_{60}(OH)_{24} - H_2O$ при 25°C: красные кружки – экспериментальные данные по составам насыщенных растворов, синие кружки – составы равновесных твердых растворов $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x} \cdot 7H_2O$ и $(PrCl_3)_x(NdCl_3)_{1-x} \cdot 6H_2O$; красная нонвариантная точка E (эвтоника); синими стрелками представлены ноды: жидкий раствор-твердый раствор₁ и жидкий раствор-твердый раствор₂. Диаграммы представлены в индексах Йенеке растворенных компонентов (в безводных проекциях): $Z_{PrCl_3} = \frac{C_{PrCl_3}}{C_{PrCl_3} + C_{NdCl_3} + C_{C_{60}(OH)_{24}}} * 100\%$, $Z_{NdCl_3} =$

$$\frac{C_{NdCl_3}}{C_{PrCl_3} + C_{NdCl_3} + C_{C_{60}(OH)_{24}}} * 100\%, Z_{C_{60}(OH)_{24}} = \frac{C_{C_{60}(OH)_{24}}}{C_{PrCl_3} + C_{NdCl_3} + C_{C_{60}(OH)_{24}}} * 100\% \quad (C_i - \text{масс. \% } i - \text{го компонента}).$$

Диаграмма – простая эвтоническая. Состоит из трех полей кристаллизации: твердых растворов изовалентного замещения на основе семиводных смешанных хлоридов неодима и празеодима - богатых празеодимом (1), твердых растворов изовалентного замещения на основе шестиводных смешанных хлоридов неодима и празеодима, богатых неодимом (2), кристаллогидрата фуллеренола-24 (C₆₀(OH)₂₄) (3). На диаграмме имеется 3 моновариантных линии, отвечающих попарному насыщению раствора двумя из трех фаз: 1 и 2, 1 и 3, 2 и 3. Активность воды на всех трех линиях монотонно уменьшается при движении из тройных подсистем в четверную. На диаграмме имеется одна нонвариантная точка – эвтоника (E), отвечающая абсолютному минимуму активности воды.

На рисунке 1 представлен фрагмент диаграммы растворимости при $Z(\text{фуллеренол-24}) < 0.10$ отн.мас.%. Вся остальная диаграмма ($0.1\% < Z(\text{фуллеренол-24}) < 100\%$) состоит из единственного поля кристаллизации $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Такой тип диаграммы – вполне ожидаемый, поскольку все тройные подсистемы рассматриваемой четверной системы – тоже простые эвтонические.

На моновариантной ветви кристаллизации фаз 1 и 2 наблюдается эффект сильного всаливания – суммарная концентрация хлоридов редких земель сильно увеличивается при увеличении концентрации фуллеренола-24. В тоже время область несмешиваемости шести- и семиводных твердых растворов при приближении к нонвариантной точке Е несколько расширяется (Рис. 2).

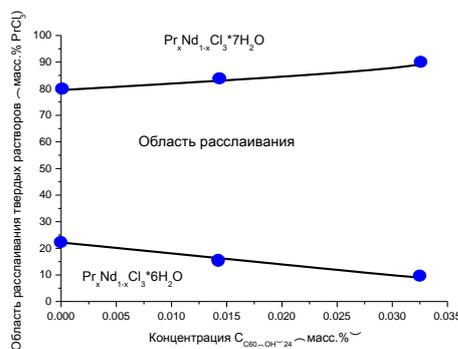


Рисунок 2. Диаграмма расщепления твердых растворов в четверной системе $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24} - \text{NdCl}_3 - \text{PrCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С: синие кружки – предельные составы расщепляющихся равновесных с жидким раствором твердых растворов $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ как функция содержания фуллеренола $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ в растворе

Таким образом, были изучены диаграммы растворимости в четверной и трех тройных водно-солевых системах, содержащих водорастворимые нанокластеры фуллеренола-24 и хлориды редкоземельных металлов - Nd, Pr, образующие ряды твердых растворов с разрывом сплошности.

Литература

- [1] The fullerenol-d solubility in the fullerenol-d-inorganic salt-water ternary systems at 25°C. /K. N. Semenov, V.A.Keskinov, N. A. Charykov, A. S. Kritchenkov, I.V.Murin // Industrial and engineering chemical research. 2013. V.52. P.16095-16100.
- [2] Fullerenols: Physicochemical properties and applications/K.N.Semenov, N.A.Charykov, V.N.Postnov, V.V.Sharoyko, I.V.Vorotyntsev, M.M.Galagudza, I.V.Murin// Progress in Solid State Chemistry 2016. V. 44 (2). P. 59-74.
- [3] Диаграмма растворимости системы фуллеренол-d-NaCl-H₂O при 25°C / Семенов К.Н., Чарыков Н.А // Журнал физической химии. 2012. – Т. 86 (10). С. 1754-1756.
- [4] Фазовые равновесия твердое тело - жидкость в системе фуллеренол-d - CuCl₂ - H₂O при 25°C / Семенов К.Н., Кантерман И.Г., Чарыков Н.А., Мурин И.В., Критченков А.С // Журнал физической химии. – 2014. Т. 88 (6). С. 1076-1078.
- [5] Растворимость в тройных системах Фуллеренол-d – Pr(NO₃)₃ – H₂O и Фуллеренол-d – YCl₃ – H₂O при 25°C / Семенов К.Н., Кантерман И.Г., Чарыков Н.А., Кескинов В.А // Радиохимия. – 2014. Т. 56 (5). С. 421-422.

Исследования были поддержаны Программно-целевым финансированием республики Казахстан по теме BR10965186 "Разработка и внедрение геоинформационной поддержки "умного" сельского хозяйства для улучшения управления агро- промышленным комплексом".

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ПИГМЕНТОВ

Коробова Е.Д.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Россия, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18
e-mail: elizaveta.korobova20@yandex.ru*

Интерференционные пигменты относят к пигментам специального назначения, их можно использовать для достижения на поверхности текстильного материала перламутрового эффекта структурной окраски. Благодаря своей многослойной структуре такие пигменты демонстрируют свойства интерференции, дифракции, пропускания, преломления и рассеяния световых лучей. Такие пигменты можно использовать в различных областях техники, так как они термостойки, нетоксичны и не содержат тяжелых металлов [1, с. 184].

В состав интерференционных пигментов могут входить различные наночастицы оксидов металлов. Их основой являются стеклянные пластинки из двуоксида кремния (слюда). Благодаря нанесению слоя диоксида титана на слюдяную подложку, такие пигменты обладают серебряным оттенком. Наличие в составе наноразмерного диоксида титана не только придает таким пигментам серебряный оттенок, но и определяет проявление фотокаталитических свойств.

В последнее время фотокатализ находит все большее применение. Например, из-за нахождения в составе интерференционных пигментов наночастиц диоксида титана в форме анатаза, такие пигменты можно использовать для получения покрытий с эффектом самоочищения. Данного эффекта можно достичь за счёт нанесения на текстильные материалы наночастиц диоксида титана [2, с. 99].

Происходящие на самоочищающейся поверхности процессы можно представить схемой:

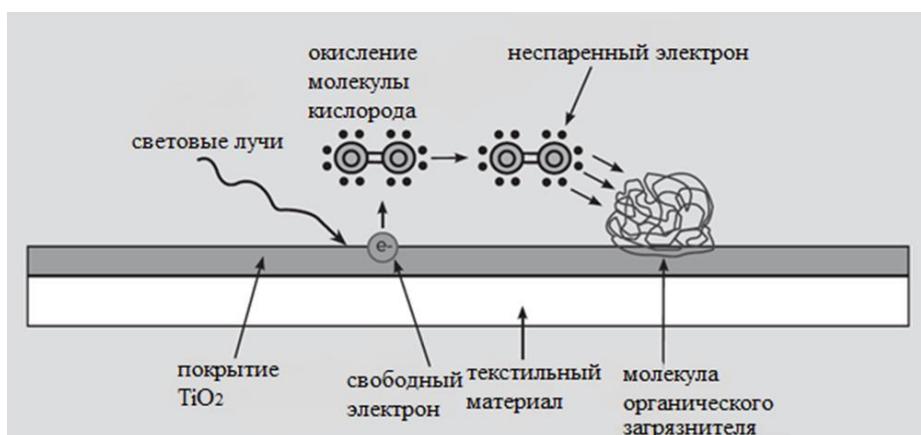


Рисунок 1. Механизм самоочищения хлопчатобумажной ткани с наночастицами диоксида титана

Механизм возникновения фотокаталитических (ФК) свойств диоксида титана можно описать следующим образом: под воздействием

электромагнитного излучения происходит образование в полупроводниковой частице электрон-дырочных пар. Выход электронов и дырок на поверхность частицы обуславливает протекание окислительно-восстановительных реакций с адсорбированными молекулами органических загрязнений, происходящих следующим образом:

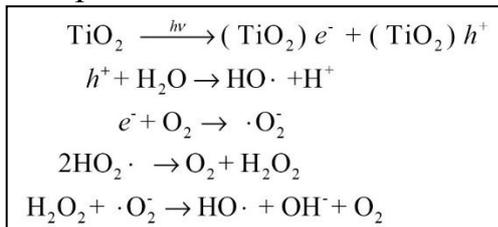


Рисунок 2. Реакции, протекающие на поверхности TiO_2 при окислении органических соединений

Одновременно происходит процесс объединения отдельных электронов и дырок на поверхности частиц. Следовательно, улучшение ФК свойств TiO_2 предполагает снижение интенсивности процессов рекомбинации.

Согласно литературным данным, наибольшую ФК активность проявляет TiO_2 в структуре анатаза [3, с. 3]. Данное явление обусловлено высоким расположением уровня Ферми в кристаллической модификации анатаза, что приводит к снижению способности поглощать кислород и увеличению числа гидроксильных групп на поверхности TiO_2 . Процессы, протекающие на фотокатализаторе при поглощении квантов света представлены на рисунке 3:

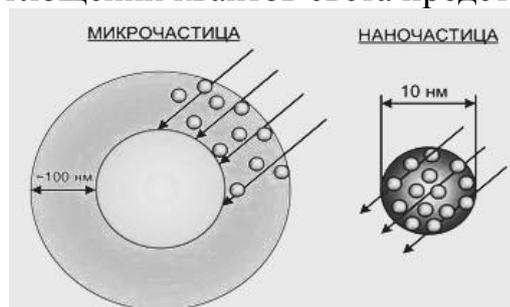


Рисунок 3. Поглощение квантов света в микро- и наночастицах

Также было установлено, что применение наночастиц диоксида титана приводит к увеличению фотокаталитической активности по сравнению с микрочастицами. Это можно объяснить тем, что глубина проникновения УФ-лучей ограничена, и наночастицы поглощают свет всем объемом частицы.

Для получения специального покрытия с эффектом самоочищения на текстильном материале с использованием интерференционных пигментов необходимо приготовить композицию на основе специальных акриловых и сополимерных связующих, способных прочно связывать частицы пигмента в покрытии и с поверхностью текстильного материала. Проведенные исследования показали, что интерференционные пигменты на основе гибридных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в свободном состоянии демонстрируют высокую скорость фотоокисления органических соединений [3, с.4]. Для оценки влияния природы связующего на фотокаталитическую активность закрепленных в его пленке интерференционных пигментов приготовили печатные композиции на основе акрилового связующего RG-JRTM450 и

сополимерного связующего Astronal 9014 с концентрацией 100 г/кг и содержанием интерференционного пигмента 25 г/кг.

Композиция наносилась на образец полиэфирной ткани, затем образцы сушили конвекцией и термофиксировали при 170°C в течение 3 мин. После помещали в водный раствор метиленового голубого (МГ) с концентрацией 20 мг/л и выдерживали в темноте до достижения сорбционного равновесия, высушивали и облучали УФ-излучением, в качестве источника которого использовали ртутную лампу низкого давления УФО-2 мощностью 125 Вт. Облучение проводили в течение 420 мин, с интервалом 30 мин, с последующим снятием спектра отражения облученных образцов и определением значений интенсивности окраски (K/S) по функции Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ).

На рис. 4 и 5 представлены зависимости значения функции ГКМ для различных композиций покрытия с интерференционными пигментами.

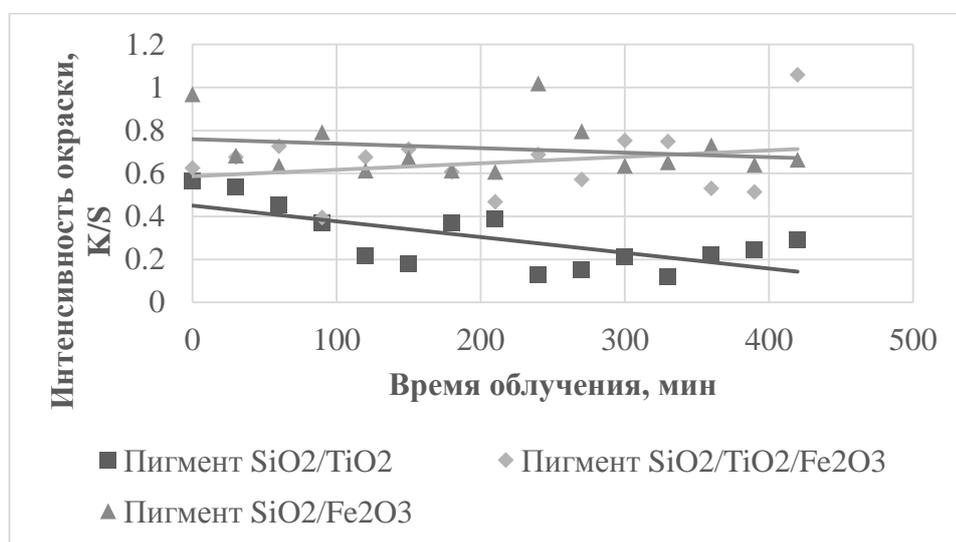


Рисунок 4. Зависимость интенсивности окраски от времени облучения образцов со связующим RG-JRTM450

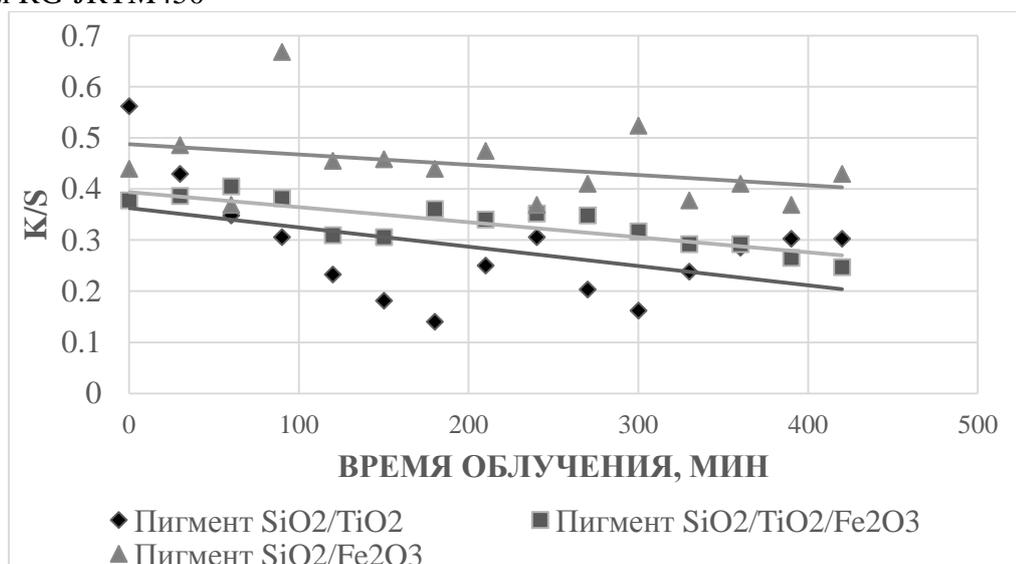


Рисунок 5. Зависимость интенсивности окраски от времени облучения образцов со связующим Astronal 9014

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что снижение фотокаталитических свойств интерференционных пигментов, закрепленных в пленке латекса на поверхности текстильного материала, зависит от природы пленкообразующего вещества. Так, связующее Acronal 9014 – сополимер 2-этилгексилакрилата и метилметакрилата, в меньшей степени снижает фотокаталитические свойства пигментов, чем акриловое связующее RG-JRTM-450.

Литература

- [1] Кричевский Г.Е. Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды. - М.: 2011.- 528 с.
- [2] А.М. Киселев, Н.В. Дашенко. Нанотехнологии в индустрии текстиля //Вестник СПГУТД. №1, 2020. С. 89-103.
- [3] Жук Л.А., Дашенко Н.В., Киселев А.М., Одинцова О.И. Синтез и применение наноразмерных интерференционных пигментов для колорирования и защиты текстильных материалов от загрязнений // Российский химический журнал, 2019, т. LXIII, #2, С. 3-9 DOI: 10.6060/rcj.2019632.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ МЕТОДАМИ ПЭМ ВР и РФЭС

Коршиков В.В.^{1,2}, Полатайчук А.С.¹, Беляков М.С.¹

¹Самарский государственный технический университет,
Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

²АО «Новокуйбышевский нефтеперерабатывающий завод», Россия, 446207,
Новокуйбышевск, ул. Осипенко 12, стр.1.
vlad.korshikov.1988@mail.ru

Катализаторы защитного слоя – это катализаторы, которые выполняют функцию защиты основного слоя катализатора от быстрой дезактивации и позволяют увеличить межрегенерационный пробег катализатора [1].

Различными лицензиарами проводится непрерывная разработка катализаторов защитного слоя. Фирмы Axens, Haldor Topsoe, KNT group, ОАО «АЗК и ОС», ЗАО «ЭКАТ», АО «ВНИИ НП» (ООО «Компания «Катахим») выпустили множество катализаторов. Несмотря на некоторые отличия в процентном содержании атомов, почти все они содержат Co, Ni, Mo на носителе Al₂O₃.

Исследования зарубежных и отечественных специалистов показали, что сохранение постоянного перепада давления при гидроочистке на низком уровне может быть достигнуто путем замены инертного защитного материала слоем или даже слоями низкоактивных катализаторов в дополнение к регулированию объема пустот. Катализаторы в защитных слоях мягко воздействуют на наиболее реакционноспособные соединения (олефины, меркаптаны), предотвращая образование смол и кокса и обладают деметаллизирующими свойствами.

Использование в качестве защитного слоя катализаторов с пониженным содержанием активных металлов позволяет значительно уменьшить эксплуатационные затраты на замену катализатора, а также увеличить продолжительность непрерывной работы установки. Следовательно, изучение подобных катализаторов имеет практический смысл.

Каталитические системы с пониженным содержанием активного компонента находят свое применение в качестве катализаторов деметаллизации. Исследование каталитических систем, содержащих 11, 8 и 4 %мас. MoO₃, в процессе деметаллизации нефтяного сырья приведено в работе [2].

В данной работе синтезирована серия NiMo/Al₂O₃ – каталитических систем с различной степенью заполнения поверхности носителя (0,5; 2,0; 4,0 % масс. MoO₃), состав образцов приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав NiMo/Al₂O₃ катализаторов

Шифр	Содержание, % масс	
	NiO	MoO ₃
Образец №1	1,04	4,0
Образец №2	0,52	2,0
Образец №3	0,13	0,5

Проведены исследования методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения для всей серии (0,5; 2; 4; % масс. MoO₃) образцов катализаторов, а также проведено определение каталитической активности в модельных реакциях гидрогенолиза дибензотиофена (ДБТ) и гидрирования нафталина.

Для образцов методом РФЭС (рис. 1, рис. 2, табл. 2) определено относительное содержание атомных групп (Ni–O, Ni–S, Ni–Mo–W–S, Mo–O, Mo–S–O, Mo–S, W–O, W–S–O, W–S). Деконволюцию РФЭ-спектров (вычитание фона с применением метода Ширли, аппроксимация линий функциями Гаусса (30%) и Лоренца (70%)) для расчета содержания атомных групп Ni, Mo и W) выполняли с помощью программы CasaXPS (Version 2.3.16). Фотоэлектронный спектр каждого металла разлагали на главный пик и пики сателлитов, энергия связи, ширина пика на половине высоты и относительная площадь которых математически связаны с соответствующими характеристиками главного пика.

Таблица 2. Содержания различных Ni, Mo частиц на поверхности сульфидированных NiMo/Al₂O₃ катализаторов

Шифр	Ni, % масс			Mo, % масс.		
	NiMoS	NiS	Ni ⁺²	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺
1	0,18	0,10	0,16	0,39	0,17	0,05
2	0,03	0,01	0,05	0,17	0,08	0,03
3	Не определено ввиду малых концентраций					

Методом РФЭС для образцов с содержанием MoO₃ 0,5; 2,0 и 4,0 % масс. определены относительные содержания атомных групп Ni–Mo–W–S (за исключением образца 0,5 % MoO₃, для которого концентрация атомных групп оказывается ниже чувствительности метода РФЭС) и Mo–S. Показано, что снижением степени заполнения поверхности относительная концентрация атомных групп Mo–S (рис. 2) несколько снижается (68% для образца с содержанием MoO₃ 11% масс., 64% для образца с содержанием MoO₃ 4% масс., 61% для образца с содержанием MoO₃ 2% масс.).

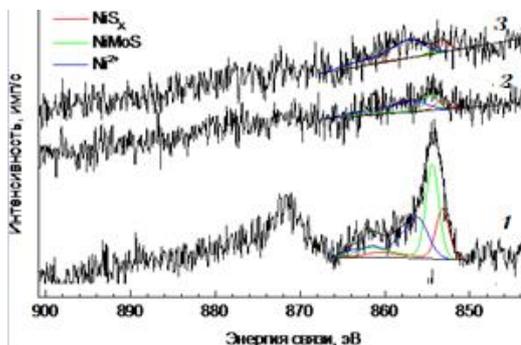


Рисунок 1. Ni2p РФЭС спектры исследованных образцов

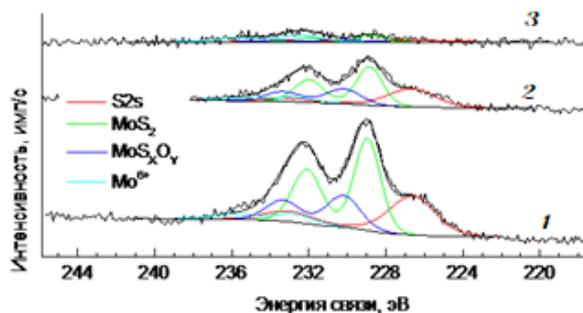


Рисунок 2. Mo3d и S2s РФЭС спектры исследованных образцов

На основе полученных изображений ПЭМ ВР рассчитаны основные геометрические параметры активной фазы образцов (1) и (2). Среднюю длину частиц MoS_2 и число слоев в упаковке определяли, принимая в расчет не менее 400 частиц, расположенных на 10–15 различных участках поверхности катализатора. Полученные изображения позволяют оценить основные геометрические параметры активной фазы. Количество центров различной локализации на слоях дисульфида молибдена рассчитывали согласно методике [3].

На основе полученных изображений ПЭМ ВР (рис. 3) рассчитаны основные геометрические параметры активной фазы для всей серии катализаторов (табл.3). Для образца с содержанием MoO_3 0,5% масс. характерных для кластеров NiMoS более темных линий на ПЭМ-изображениях не получено, при этом для образца с содержанием MoO_3 2,0% масс. подобные линии присутствуют, что позволяет сделать вывод, что минимальная степень заполнения поверхности носителя, при которой формируются NiMoS кластеры, находится в диапазоне содержания MoO_3 0,5 – 2,0 % масс.

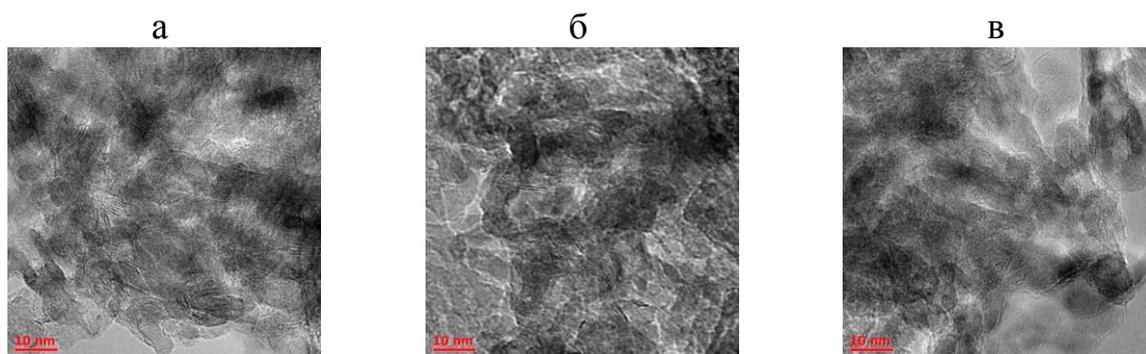


Рисунок 3. Изображения образцов ПЭМ ВР образца №1 (а), образца №2 (б), образца №3 (в).

Таблица 3. Морфологические характеристики активной фазы NiMo/Al₂O₃ – катализаторов

Образец	1	2	3
Средняя длина слоя	2,51	3,33	Не обнаружено
Среднее число слоев в упаковке	2,14	1,89	
Число реберных атомов Мо	31,10	41,99	
Число угловых атомов Мо	12,84	11,34	
Доля атомов Мо в реберных центрах, %	31,32	27,27	
Доля атомов Мо в угловых центрах, %	12,93	7,36	
Отношение числа реберных атомов к угловым	2,42	3,70	

Проведено определение каталитической активности синтезированных образцов на микропроточной лабораторной установке при следующих параметрах: $t = 260$ (гидрогенолиз ДБТ), 300°C (гидрирование нафталина), объемная скорость подачи сырья 20 ч^{-1} , $P = 3,0 \text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 300/1$. В качестве модельных смесей использованы: 1) дибензотиофен (ДБТ) (0.83 мас. %) в толуоле, 2) нафталин (4 мас. %) в толуоле. Содержание модельных соединений (нафталина, ДБТ) и продуктов реакции определяли методом ГЖХ на хроматографе. Приведенная каталитическая активность в реакции гидрогенолиза ДБТ составила 7,80; 6,35 и 2,90 $\text{ч}^{-1}/\%$ масс. MoO_3 для образцов, содержащих 4, 2 и 0,5% MoO_3 соответственно, приведенная каталитическая активность в реакции гидрирования нафталина составила 3,88; 2,48 и 1,01 $\text{ч}^{-1}/\%$ масс. MoO_3 для образцов, содержащих 4, 2 и 0,5% MoO_3 соответственно. Обнаружена корреляция между константой скорости реакции ГИД нафталина и концентрацией атомных групп Mo-S и корреляция между константой скорости ГДС ДБТ и суммой концентраций атомных групп Mo-S и Mo-S-O.

Определено, что минимальная степень заполнения поверхности носителя катализатора гидроочистки, при которой формируются NiMoS кластеры, находится в диапазоне содержания MoO_3 0,5 – 2,0 % масс.

Обнаружена корреляция между константой скорости реакции ГИД нафталина и концентрацией атомных групп Mo-S и корреляция между константой скорости ГДС ДБТ и суммой концентраций атомных групп Mo-S и Mo-S-O. Формирование NiMoS кластеров происходит в диапазоне содержания MoO_3 0,5 – 2,0 % масс.

Литература

- [1] Б.К. Нефедов, Е.Д. Радченко, Р.Р. Алиев. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия, 1992. 272 с.
- [2] А.А. Шелдаисов-Мещеряков, П.С. Солманов, Н.М. Максимов и др. Журнал прикладной химии, 2019, **92(10)**, 1301.
- [3] Mingfeng L., Huifeng L., Feng J., Chu Y., Nie H. Catal. Today, 2010, **149**, 35.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ГИДРОЗОЛЕЙ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ПЭИ

Кролик А.Е., Немкова Д.И., Павликов А.Ю.

*Сибирский Федеральный университет,
Россия, 660041, Красноярск пр. Свободный, 79
e-mail: antonkrolikov@mail.com*

Создание магнитных наночастиц на основе феррита никеля и других оксидных магнитных материалов - приоритетная область развития современной нанотехнологии. Активно развивающейся областью применения таких наночастиц является биомедицина, например, ферриты никеля могут быть использованы в качестве контрастирующего средства для магнитно-резонансной томографии, для адресной доставки лекарственных средств в целевые органы и ткани, для удаления тромбов из сосудов и др. [1-3].

Перспективным в нанотехнологии является использование золь – устойчивых дисперсных наночастиц. Важным условием получения высокодисперсного материала является сохранение агрегативной устойчивости гидрозолей. Поэтому изучение влияния параметров процесса получения ферритов никеля на коагуляцию золь является важной задачей.

Существуют различные методики получения наноразмерных частиц ферритов - твердофазный синтез из исходных оксидов, золь – гель метод и методы щелочного и анионообменного соосаждения. Все эти процессы включают стадию высокотемпературной обработки, в ходе которой происходит спекание частиц и, как следствие, увеличение их размера [4-8].

Получение стабильных гидрозолей феррита никеля является актуальной задачей так как в литературе мало встречается исследований по этой тематике

Для решения данной проблемы был предложен новый метод синтеза стабильных гидрозолей феррита никеля, основанный на соосаждении ионов никеля и железа в присутствии борогидрида натрия и полиэтиленimina (ПЭИ) без стадии прокаливании конечного продукта (рис. 1).

Схематично процесс образования феррита никеля можно представить уравнениями:



ПЭИ в данном процессе играет роль стабилизатора, повышающего агрегативную и седиментационную устойчивости дисперсной системы. Молекулы ПЭИ, адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, способствуют уменьшению межфазного натяжения и образованию сольватного или двойного электрического слоя. При стабилизации поверхность частиц приобретает свойства вещества – стабилизатора.

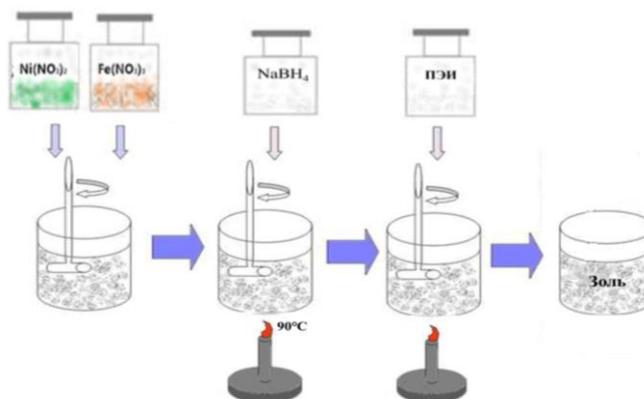


Рисунок 1. Схема синтеза феррита никеля в присутствии борогидрида натрия

Методом математического планирования и обработки результатов (дробно-факторного эксперимента ДФЭ 2^{7-4}) было проведено исследование влияние различных параметров на стабильность, получаемых при синтезе, наночастиц феррита никеля.

В качестве функции отклика при синтезе стабильных гидрозолей феррита никеля выбрали изменение оптической плотности золя за определённый период времени.

Для определения оптической плотности золь использовали метод турбидиметрии, основанный на поглощении и рассеивании монохроматического света взвешенными частицами анализируемого вещества. Анализы проводили на спектрофотометре SPEKOL 1300.

В качестве независимых переменных, влияющих на скорость седиментации, были выбраны:

- X_1 - температура процесса после добавление ПЭИ, (Т);
- X_2 - время синтеза после добавления ПЭИ (τ_1);
- X_3 - время синтеза после добавления NaBH_4 (τ_2);
- X_4 - количество ПЭИ (v);
- X_5 - промывка осадка 3 раза (+/-);
- X_6 - количество промывок осадка после добавления ПЭИ (n);
- X_7 - тип перемешивающего устройства (механическая/магнитная).

Значение независимых переменных (уровни варьирования) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения независимых переменных

Уровень варьирования	X_1 , Т(°С)	X_2 , τ_1 (мин)	X_3 , t_2 (мин)	X_4 , v (мл)	X_5 , промывка	X_6 , n	X_7 , мешалка
Верхний	40	20	5	0,8	+	3	механическая
Нижний	80	60	45	0,2	-	1	магнитная

При реализации дробно-факторного эксперимента (матрица планирования приведена в табл. 2, 3) провели три серии из 8 опытов, по результатам которых определили средние значения частных откликов (Y_i), оценили ошибку воспроизводимости каждого опыта, рассчитали коэффициенты уравнения регрессии (порог значимости коэффициентов регрессии ($\Delta b = 6,1$; $b_0 = 34,3$). Относительная ошибка эксперимента составляет 5 %).

Таблица 2. Матрица планирования ДФЭ 2⁷⁻⁴.

№ опыта	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y _{ср}
1	+	-	-	-	+	+	+	-	47	43	51	47
2	+	+	-	-	-	-	+	+	34	31	37	34
3	+	-	+	-	-	+	-	+	36,5	34	39	36
4	+	+	+	-	+	-	-	-	17	14	20	17
5	+	-	-	+	+	-	-	+	66	64	68	66
6	+	+	-	+	-	+	-	-	20	18	21	20
7	+	-	+	+	-	-	+	-	23	21	25	23
8	+	+	+	+	+	+	+	+	31	28	34	31

Таблица 3. Значения коэффициентов уравнения регрессии

Время	Δb	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇
1 час	6,1	34,3	<u>-8,9</u>	<u>-7,4</u>	0,6	<u>6,0</u>	-0,7	-0,5	<u>7,6</u>

В результате эксперимента получено уравнение регрессии, описывающее зависимость скорости седиментации феррита никеля от исследованных факторов:

$$\omega = 34,3 - 8,9x_1 - 7,4x_2 + 6,0x_4 + 7,6x_7. \quad (4)$$

Значимыми являются четыре фактора: температура процесса после добавления ПЭИ, время синтеза после добавления ПЭИ, количество ПЭИ, тип перемешивающего устройства. Адекватность данной модели подтвердили на практике, сравнив экспериментальные результаты с рассчитанными по уравнению регрессии, используя критерии Кохрена ($G_{пр} = 0,27 < G_{теор} = 0,51$).

Методом математического планирования и обработки результатов были определены оптимальные параметры синтеза стабильных гидрозолей феррита никеля:

- температура процесса после добавления ПЭИ - 80°C;
- время синтеза после добавления ПЭИ – 60 мин
- количество ПЭИ – 0,4 мл
- тип перемешивающего устройства – механическое.

Литература

- [1] Ушаков, М.В. Мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением наночастиц магнетита, маггемита и никелевого феррита: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / Михаил Вячеславович Ушаков; Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2015. – 148 с.
- [2] Бушкова, В.С. Низкотемпературные магнитные свойства ферритов $NiCr_xFe_{2-x}O_4$ / В.С. Бушкова // Физика низких температур. – 2017. – Т. 43, № 12. – С. 1724-1732.
- [3] Balanov, V.A. Synthesis of $(Mn_{(1-x)}Zn_x)Fe_2O_4$ nanoparticles for magnetocaloric applications / V.A. Balanov, A.P. Kiseleva, E.F. Krivoschapkina, E.A. Kashtanov, R.R. Gimaev, V.I. Zverev, P.V. Krivoschapkin // Sol-Gel Science and Technology. – 2020. - № 1. – P. 16-20

- [4] Shoeb, A. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Functionalization for Biomedical Applications in the Central Nervous System / A. Shoeb, E. Ficiara, F.A. Ruffinatti, I. Stura, M. Argenziano, O. Abollino, R. Cavalli, C. Guiot // *Materials*. – 2019. – V. 12, №3. - P. 2–24.
- [5] Sun, Y. Synthesis, structure and magnetic properties of spinel ferrite (Ni, Cu, Co)Fe₂O₄ from low nickel matte / Y. Sun, Y. Diao, H. Wang, G. Chen, M. Zhang, M. Guo // *Ceramics International*. – 2017. – Vol.43, №18. – P. 16474–16481.
- [6] Esposito, S. “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts / S. Esposito // *Materials*. – 2019. - Vol.12, № 4. – P. 25–668.
- [7] Saikova, S.V. Effect of Polysaccharide Additions on the Anion-Exchange Deposition of Cobalt Ferrite Nanoparticles / S.V. Saikova, T.V.Trofimova, A.Y. Pavlikov, A.S. Samoilo // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2020. – Vol.65, №3. – P.291–298.
- [8] Saikova, S. Hybrid Nanoparticles Based on Cobalt Ferrite and Gold: Preparation and Characterization / S. Saikova, A. Pavlikov, T. Trofimova, Y. Mikhlin, D. Karpov, A. Asanova, Y. Grigoriev, M. Volochaev, A. Samoilo, S. Zharkov, D. Velikanov // *Metals*. – 2021. – Vol. 11, № 5. – P. 705 – 723.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю С.В. Сайковой за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ПИГМЕНТОВ ОТ ИХ СОСТАВА

Кузнецова Д.А., Репин Д.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Россия, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18
e-mail: kuznetsowa.daria2010@yandex.ru*

В настоящее время внимание исследователей привлечено к материалам на основе диоксида титана, модифицированного оксидами железа. Слоистые интерференционные пигменты, в которых нанослои оксидов титана и железа распределены на поверхности подложки из диоксида кремния без образования химических соединений, представляют значительный интерес в качестве фотокаталитически активных материалов.

На основе TiO_2 разрабатываются пленки и покрытия с эффектом самоочищения. Данные покрытия, облученные ультрафиолетом или лучами видимого спектра, способствуют упрощению процесса удаления загрязнений за счет быстрого и полноценного стекания жидкости (рис. 1). Это явление обусловлено протеканием фотокатализа, а также наличием у диоксида титана супергидрофильных свойств.

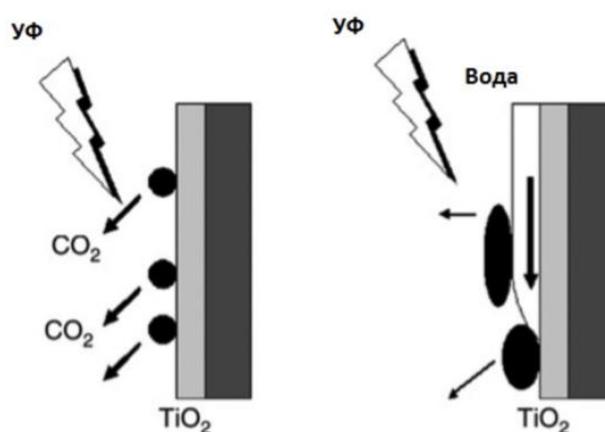


Рисунок 1. Схематичное представление процесса удаления загрязнений на самоочищающихся покрытиях

Согласно данным исследований, наибольшую ФК активность демонстрирует диоксид титана в структуре анатаза [1]. Ширина запрещенной зоны структуры анатаза составляет 3,2 эВ. Спектр поглощения TiO_2 с данной структурой показан на рис. 2.

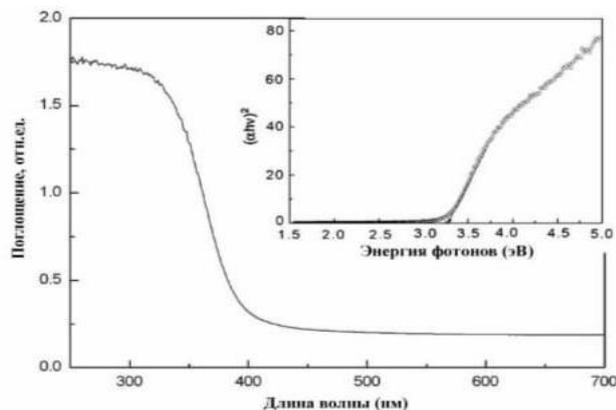


Рисунок 2. Спектр поглощения TiO_2 со структурой анатаза

Как видно из рис. 2, спектр поглощения диоксида титана граничит с ультрафиолетовой зоной солнечного излучения. Таким образом, фотокаталитические свойства диоксида титана без допирования проявляет только при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны до 400 нм. Допировав TiO_2 ионами железа можно расширить спектр поглощения в видимую область.

Валентная зона диоксида титана сформирована внешними p – электронами кислорода; дно зоны проводимости сформировано возбужденными ионами титана. Электронные свойства TiO_2 во многом обусловлены наличием частично восстановленного титана (Ti^{3+}). Уровень частично восстановленного титана оказывается примерно на 0,2 – 0,8 эВ ниже зоны проводимости, что позволяет (Ti^{3+}) выступать в качестве донора [2].

Наличие Ti^{3+} определяет электропроводность диоксида титана. Исходное удельное сопротивление нелегированного анатаза и рутила составляет около $10^4 - 10^7 \Omega \cdot \text{см}$. При формировании частично восстановленного титана Ti^{3+} удельное сопротивление анатаза снижается до $10^{-1} \Omega \cdot \text{см}$, а для рутила до $10^2 \Omega \cdot \text{см}$. Таким образом, электронные свойства диоксида титана зависят от присутствия Ti^{3+} и характера кристаллической решетки.

Основным для фазы анатаза является процесс захвата дырки поверхностью. Процесс происходит в результате перехода фотогенерированных дырок на поверхность частицы через крутой восходящий изгиб зон, что приводит к пространственному разделению зарядов. Для фазы рутила характерна передача дырок, расположенных близко к поверхности, способствующая объемной рекомбинации электронов и дырок (рис. 3).

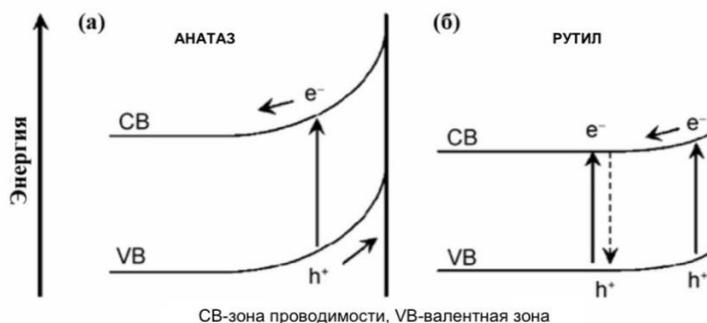
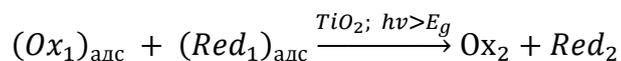


Рисунок 3. Область объемного заполнения заряда в TiO_2 : анатаз (а), рутил (б)

Фотокаталитические свойства диоксида титана обеспечивают образование в полупроводниковой частице электрон-дырочных пар под воздействием электромагнитного излучения. Выход электронов и дырок на поверхность частицы обуславливает протекание окислительно-восстановительных реакций, происходящих следующим образом:



Одновременно происходит процесс объединения отдельных электронов и дырок на поверхности частиц. Снижение процессов объединения улучшает фотокаталитические свойства диоксида титана.

Фотокаталитическая активность диоксида титана значительно увеличивается при использовании наночастиц, поскольку в частицах наноразмера вероятность выхода зарядов на поверхность катализатора оказывается более высокой. Использование микрочастиц снижает вероятность ввиду ограниченности глубины проникновения УФ-луча.

Исследуемые наночастицы титана были получены золь-гель методом.

Данный метод получения обоснован тем, что в процессе пептизации в кислой среде при температуре около 80 °С золя диоксида титана, полученного золь-гель методом в нейтральной среде из алкоксидных прекурсоров, происходит переход аморфной фазы диоксида титана в хорошо кристаллизованную фазу анатаза без последующей термообработки [3]. Анализ этих данных позволил сделать предположение, что при смешивании пептизированных в кислой среде золь-гелей оксидов железа с пептизированными в кислой среде золями диоксида титана будут получаться хорошо кристаллизованные фазово разделенные наноструктуры.

Синтез интерференционных пигментов золь-гель методом проводили в три этапа. На первом получали пластинки из двуокиси кремния с помощью жидкого стекла.

Второй этап – нанесение слоя диоксида титана на пластинки SiO₂ в реакции гидролиза TiCl₄

В качестве допирующего слоя использовали Fe₂O₃ в реакции гидролиза FeCl₃.

Исследование ФК активности пигментов проводили фотоокислением пигментов в свободном виде, модельным загрязнителем был выбран краситель метиленовый голубой.

Для проведения данного эксперимента, навески синтезированных и промышленных интерференционных пигментов состава SiO₂/TiO₂, SiO₂/TiO₂/Fe₂O₃ и SiO₂/Fe₂O₃, массой 0,02 г помещали в чашки Петри и заливали 50 мл МГ, далее их помещали под УФ-лампу и подвергали облучению. Измерение оптической плотности растворов красителя с пигментами проводилось каждые 20 минут.

По полученным данным была построена зависимость оптической плотности раствора красителя от времени облучения (рис. 4, б) Для сравнения эффективности ФК свойств использовали промышленные марки

фотокаталитических пигментов, характеристика которых приведена в табл. 1, а ФК свойства на рис. 4, а.

Таблица 1. Характеристика промышленных марок пигментов

Тип	Цвет	Размер частиц, мкм	Содержание, %		
			SiO ₂	TiO ₂ (рутил)	Fe ₂ O ₃
КС 153	Сверкающий перламутр	20-100	80-90	10-20	—
КС 353	Рыжеватый золотистый	10-100	61-69	15-19	16-20
КС 505	Красно-сиреневый	10-60	48-55	—	45-52

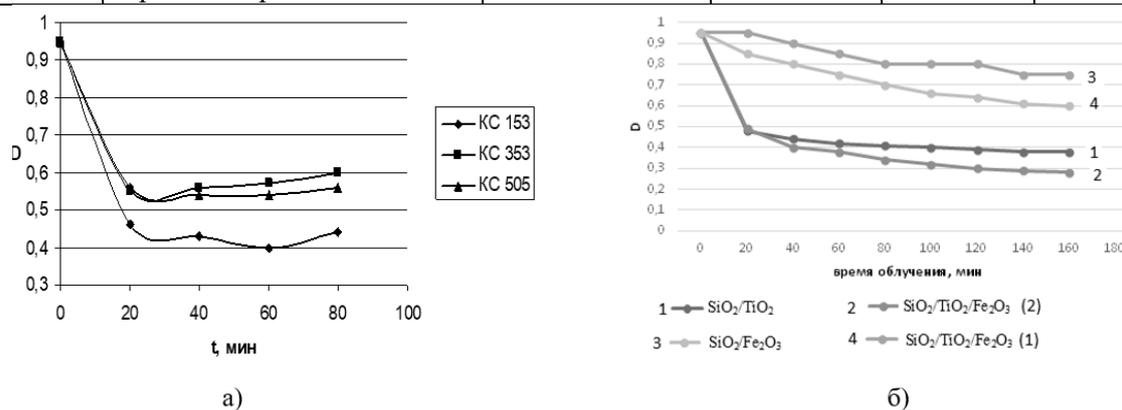


Рисунок 4. Зависимость оптической плотности раствора метиленового голубого от времени облучения

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что ключевым элементом, обеспечивающим высокие ФК свойства, является наноразмерный диоксид титана.

Улучшение фотокаталитической активности может быть связано с замедлением рекомбинации электронно-дырочных пар путем введения ионов железа в решетку анатаза. Данное заключение объясняется тем, что ионы железа могут выступать в качестве e^-/h^+ ловушек, способствующих замедлению скорости рекомбинации электронно-дырочных пар и повышению фотокаталитической активности.

Присутствие ионов железа при низких концентрациях, замедляет скорость рекомбинации электронно-дырочных пар и повышает фотокаталитическую активность. С другой стороны, при высоком содержании допирующей примеси, ионы железа становятся центрами рекомбинации и уменьшают фотокаталитическую активность.

Литература

- [1] Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chemical Reviews. 1995. V.95. P. 735-758.
- [2] Zhao Y, Li C., Liu X., Gu F., Jiang H., Shao W., Zhang L., He Y. Synthesis and optical properties of TiO₂ nanoparticles // Materials Letters. 2007. V.61. №1. P. 79-83.
- [3] Agafonov A.V. Sol-gel synthesis, preparation and characterization of photoactive TiO₂ with ultrasound treatment / Agafonov A.V., Vinogradov A.V. // J Sol-Gel Sci Technol.-2009.- Vol. 49.- P. 180-185.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

Мартьянов Д.Э.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: den211200@icloud.com*

Контуры сфер применения детонационных наноалмазов (ДНА) в настоящее время еще до конца не очерчены, тем не менее уже сегодня наноалмазы, как один из видов нанокремниевых наполнителей (НУ) занимают одну из ключевых позиций в современной нанотехнологии ввиду огромного потенциала их практического применения. Одним из наиболее типичных направлений в данной области является получение новых полимерных композиций на основе ДНА.

Ранее [1] нами был предложен метод получения композитов такого типа непосредственно полимеризацией предварительно полученного устойчивого золя ДНА в мономере на примере метилметакрилата. В настоящей работе по данной методике были получены композиты на основе стирола и бутилметакрилата. Получению композитов предшествовала поверхностная модификация наноалмазов, направленная на придание им совместимости с мономером за счет увеличения гидрофобности поверхности частиц ДНА и их дезагрегации до первичных частиц. Модификация проводилась посредством обработки исходных ДНА триметилхлорсиланом и диметилдихлорсиланом. Возможные взаимодействия представлены на схемах ниже.

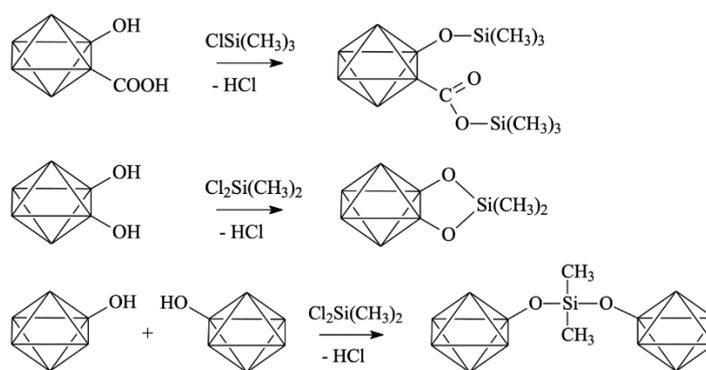


Рисунок 1. Схемы поверхностных модификаций ДНА

Успешность проведенной модификации поверхности была подтверждена с помощью ИК спектроскопии. (Рис. 2) ИК спектр исходного ДНА характеризуется наличием адсорбированной на поверхности ДНА воды, связями $\text{C}=\text{O}$ в составе протонированной карбоксильной группы, гидроксильными группами и т. д. На спектрах ДНА с модифицированной поверхностью в обоих случаях наблюдается появление колебаний $\text{Si}-\text{CH}_3$ в

составе силоксановых групп. Для ДНА обработанных монохлорсиланом характерны валентные колебания Si-O-C, для модифицированных дихлорсиланом характерно появление нескольких пиков, отвечающих группе Si-O-Si. Тем не менее, для каждого из них сохраняются колебания H₂O, C=O, однако интенсивность их снизилась.

Помимо использования литературных источников для интерпретации экспериментально полученных спектров проводились квантово-химические расчеты на уровне теории ВЗЛР с базисным набором 6-311G (d, p) с учетом ангармонизма. Непосредственный расчет ДНА не представляется возможным, поэтому квантово-химически моделировались ИК спектры модифицирующих агентов и 13 модельных соединений, содержащих функциональные группы, потенциально присутствующие на поверхности ДНА.

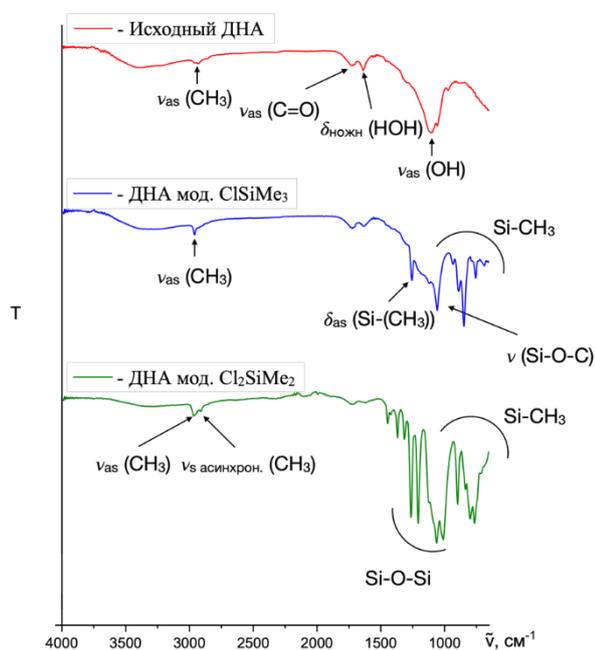


Рисунок 2. ИК спектры ДНА до и после модификации поверхности с соотносением

С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) были получены снимки ДНА. Для них характерна следующая морфология: частицы, как исходных, так и модифицированных ДНА представляют собой весьма крупные агломераты (средний размер составляет единицы микрон), которые в свою очередь состоят из первичных частиц размером до 10 нм.

Методом динамического светорассеяния было показано, что в стироле для исходных наноалмазов превалирующей является фракция частиц диаметром ~300 нм, что соответствует агломератам ДНА. Тогда как ДНА с модифицированной поверхностью обладают значительно меньшими размерами, порядка единиц нм, что отвечает первичным частицам. Данный результат можно интерпретировать как химическое связывание гидрофильных гидроксильных и карбоксильных групп за счет проведенной силанизации, в результате чего была устранена причина возможного формирования ассоциатов, а также повышена гидрофобность поверхности

ДНА, что позволило успешно диспергировать полученные нанодиазмы в используемых в рамках данной работы мономеров.

Методом ^1H ЯМР была подтверждена чистота мономеров. Химические сдвиги, интегральные интенсивности и мультиплетности пиков полностью соответствуют предполагаемым структурам, а отсутствие посторонних сигналов в ЯМР-спектрах гарантирует чистоту реагентов. Расшифровка полученных спектров приведена ниже.

Стирол ^1H NMR: δ 5.30 (1H, dd, $J=10.88, 0.61$ Hz), 5.81 (1H, dd, $J=17.61, 0.73$ Hz), 6,78 (1H, dd, $J=17.66, 10.88$ Hz), 7.31-7.47 (5H, 7.31 (t, $J=7.34, 1.22$ Hz), 7.38 (t, $J=7.21, 1.83$ Hz), 7.47 (d, $J=7.64$ Hz)).

БМА ^1H NMR: δ 0.94 (3H, t, $J=7.34$ Hz), 1.41 (2H, sextet, $J=6.97$ Hz), 1.65 (2H, quintet, $J=2.93$ Hz), 1.93 (3H, s), 4.15 (2H, t, $J=4.03$ Hz), 5.53 (1H, d, $J=4.40$ Hz), 6.08 (1H, d, $J=3.91$ Hz).

Полимеризация проводилась в термостате при постоянной обработке образцов ультразвуком. После того как реакционная масса становилась достаточно вязкой, обработку ультразвуком прекращали ввиду достаточности седиментационной устойчивости.

Были получены СЭМ-изображения полимерных образцов, в которых при масштабе 5 мкм не видны частицы наполнителя, что косвенно подтверждает отсутствие агломератов нанодиазмов в составе композитов.

Наибольший интерес в подобных исследованиях представляет влияние наноразмерного наполнителя на свойства материала. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было изучено влияние массового содержания ДНА в композите на температуру стеклования (T_g) полимерных композитов. Для промежуточных концентраций ДНА при увеличении их содержания характерно уменьшение температуры стеклования, в этой связи можно предположить о проявлении ДНА некоего пластифицирующего эффекта; при высоких же концентрациях происходит резкое увеличение температуры стеклования, что вполне типично для подобного рода материалов. (Табл. 1)

Таблица 1. Значения температур стеклования T_g полимерных композиций, полученные методом ДСК

масс. % ДНА	$T_g, ^\circ\text{C}$			
	Полимерная матрица			
	Полистирол		Полибутилметакрилат	
	Модификация ДНА			
	ClSiMe_3	Cl_2SiMe_2	ClSiMe_3	Cl_2SiMe_2
0	100,82	100,17	32,46	33,04
0,01	100,32	99,78	31,23	34,57
0,05	100,34	101,74	32,45	33,61
0,1	100,37	101,49	31,02	30,00
0,5	99,83	99,54	31,07	32,41
1	103,41	100,61	31,64	33,15

Для наиболее полной характеристики полимерных композитов методом гель-проникающей хроматографии были получены значения средних молекулярных масс и параметров полидисперсности образцов полистирола и полибутилметакрилата без наполнения ДНА.

Основным результатом работы является предложенная методика синтеза, позволяющая достичь максимальной из всех известных методик степени диспергируемости частиц ДНА в матрице полимера.

Литература

- [1] Сивцов Е.В., Калинин А.В., Гостев А.И., Смирнов А.В., Агибалова Л.В., Шумилов Ф.А. Получение *in situ* полимерных нанокомпозитов на основе золь поверхностно-модифицированных детонационных наноалмазов методами классической и контролируемой радикальной полимеризации. Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2020. №. 62. С. 465-480.

Автор выражает глубокую признательность Сивцову Е.В. и Гостеву А.И. за постоянный интерес к работе и существенную помощь в ее выполнении. Автор также благодарит профессора Возняковского А.П. за любезно предоставленные образцы ДНА и старшего научного сотрудника А.В. Калинина (Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева) за помощь в проведении модификации.

СИНТЕЗ НАНРАЗМЕРНОГО Al_2O_3 МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРЕХВОДНОГО НИТРАТА МЕДИ

Мосягина Е.С.

*СПБГТИ (ТУ), Центр среднего профессионального образования
katya.mosiagina@gmail.com*

Создание новых материалов с высокими эксплуатационными характеристиками актуальная задача исследований. За последнее время по сравнению с другими направлениями, нанотехнологии получили огромное развитие. Свойства наноматериалов определяются не только размерностью частиц, но и тем окружением, в которое они помещены такой элемент (структура границ, межфазное натяжение и др.). Одним из наиболее перспективных направлений в получении наноматериалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), в том числе и методом растворного горения. Он имеет ряд преимуществ с точки зрения экономичности и простоты управления процессом. В методе растворного горения процесс происходит в системе, находящейся в жидком агрегатном состоянии, основная реакционная среда – раствор. Синтез представляет собой сложный и многопараметровый процесс, из этого следуют различные варианты управления этим процессом. Именно поэтому в каждом конкретном случае требуется подбор необходимых и достаточных условий [1].

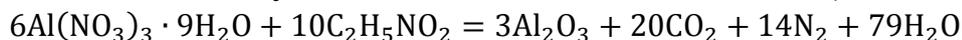
Одно из самых распространенных и востребованных соединений алюминия это оксид алюминия (Al_2O_3).

Часто он используется как прекурсор для создания новых материалов, в том числе и как подложка для катализаторов, на которую наносятся активные компоненты. Исследование параметров синтеза медного катализатора на носителе из наноразмерного оксида алюминия и определение свойств катализатора представляет несомненный интерес для исследований

Для осуществления синтеза высокотемпературных оксидов методам горения в качестве исходных компонентов используются соли металлов, в большинстве случаев нитраты, которые легко восстанавливаются. В качестве окислителя выступает топливо, это как правило органические соединения. Главным критерием выбора такого вида топлива базируется на легкоокисляемости этого соединения и способности к комплексообразованию. В настоящем исследовании был осуществлен синтез наноразмерного оксида алюминия методом горения растворов из $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и в качестве топлива использовали глицин ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$). Методика метода растворного горения хорошо известна [2,3]. Особенностью этого метода, является то, что – горючее вещество и окислитель перемешаны равномерно, при этом осуществляется окислительно-восстановительный процесс, время протекания для которого измеряется секундами или долями секунд, одновременно идет выделение

значительного количества тепла, достаточного для того, чтобы процесс стал способным к самоподдержанию и самораспространению.

Расчет массы навески исходили из окислительно-восстановительной реакции на 2 г массы продукта (Al_2O_3). На основании ранее полученных данных, с целью получения аморфной модификации оксида алюминия было выбрано соотношение между окислителем и восстановителем (G/N) – 0,2.



Введение активного компонента CuO осуществляли методом пропитки наноразмерного носителя из оксида алюминия раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на CuO -2,5 и 10%). Количества необходимого кристаллогидраты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Навески нитрата меди и оксида алюминия, для пропитки носителя, с учетом процентного содержания оксида меди

Процентное содержание CuO , %	Масса CuO в катализаторе, г	Масса $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ для приготовления раствора, г	Масса навески для пропитки Al_2O_3 , г
2	0,04	0,094	1,96
5	0,1	0,2	1,9
10	0,2	0,47	1,8

Для удаления адсорбированной воды синтезированный носитель подвергают воздействию температуры 1200°C – 2 часа, далее при 200°C прокаливают в течение 2 часов для удаления органических остатков (окись азота) и затем заливают раствором для пропитки. Время пропитки составляет 24 часа, однако, в течении первых трех часов необходимо каждые 20 минут размешивать носитель в растворе для равномерного пропитывания меди. После двадцати четырех часов необходимо удалить лишний раствор, и терм обработать получившийся катализатор в муфельной печи при 270°C 1 час.

Полученный катализатор был исследован современными методами физико-химического анализа: методом флуоресцентного анализа определен элементный состав образцов, РФА, площадь удельной поверхности, определена влагоемкость, тип активных центров.

С помощью дифрактометра Rigaku SmartLab было установлено [4], что в образцах наноразмерного оксида алюминия, синтезированного методом растворного горения при соотношении $G/N=0,2$ дает возможность получить образец в котором кроме аморфной фазы были идентифицированы рефлексы хорошо соотносящиеся с оксидом алюминия в гамма модификации (рис.1), с помощью EDX-8000 в атмосфере воздуха выявлено, что в образце содержится 92% Al_2O_3 , полученный продукт имеет недостаточную чистоту, т.к. на поверхности пор и в них присутствует большое количество продуктов

горения. Этот недостаток может быть устранен при дальнейшей подготовке образцов к пропитке активным компонентом. Этот вывод подтверждается данным об удельной поверхности, полученными с помощью БЭТ. Так удельная поверхность носителя составила лишь 6,8 м²/г, после пропитки и внесением 2% оксида меди $S_{уд} = 255,2$ м²/г. Элементный анализ позволили установить, что количество внесенного методом пропитки оксида меди соответствует расчетным значениям с погрешностью 2-3%.

Рентгенографически подтверждено, что после пропитки оксид меди присутствует на поверхности катализатора в качестве самостоятельной фазы и по мере увеличения количества активного компонента интенсивность рефлексов на дифрактограмме возрастает.

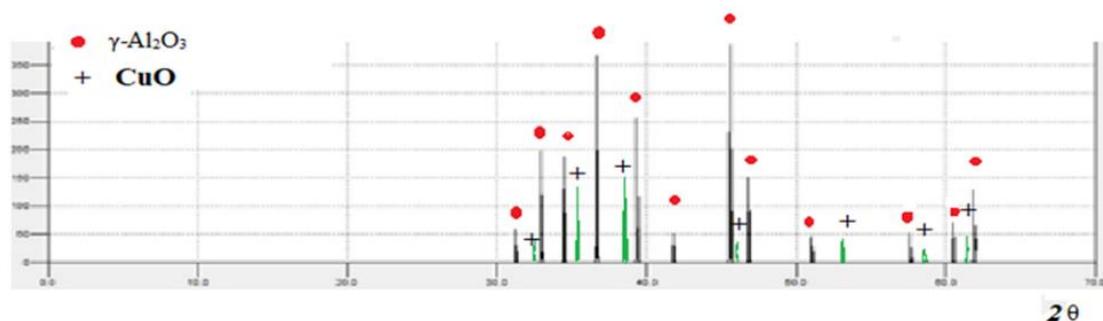


Рисунок 1. Дифрактограмма образца наноразмерного $Al_2O_3 + 2\%CuO$

К каталитическим системам предъявляются определенные требования, основные из которых - активность, селективность, удельная поверхность и др. [5].

Экспериментальные данные по определению функции типа кислотно-основных центров позволили выявить, что на поверхности носителя из наноразмерного оксида алюминия преобладают основные центры, а введение CuO приводит к их росту и число которых увеличивается по мере роста активного компонента на поверхности катализатора. Необходимым критерием оценки катализатора является влагоемкость. Установлено, что влагоемкость носителя составляет 3,61 объемных доли, а медного катализатора (2% CuO) - 6,37. Однако, по мере увеличения содержания CuO - уменьшается и при пропитке раствором, содержащим в пересчете на конечный компонент CuO 10% составляет 2,34 объемные доли.

Таким образом, проведенное исследование позволяет предположить, что получение катализаторов методом пропитки 3-х водным раствором нитрата меди наноразмерного Al_2O_3 , синтезированного методом горения растворов (глициннитратным методом), позволяет получать каталитические системы с достаточной удельной поверхностью, фазовым составом, влагоемкостью. Причем все эти параметры можно регулировать в процессе синтеза, и можно предположить, что медные катализаторы, синтезированные по исследуемой технологии, будут иметь достаточную активность и селективность.

Литература

- [1] Ковтун, Г. П. Наноматериалы: технологии и материаловедение: Обзор. / Г. П. Ковтун. – Харьков: ННЦ ХФТИ. – 2010. – 73 с.
- [2] А.Г. Мешанов О самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. 1989/А.Г.Мешанов-СВС, 1989-С.215.
- [3] Курс лекций «Методы получения наноразмерных материалов». Уральский государственный университет им. А. М. Горького. – Екатеринбург. – 2007. (http://elar.urfu.ru/bitstream/1234.56789/1316/6/1324735_lectures.pdf).(22.01.2021)
- [4] Л. М. Ковба, К. В. Трунов. Рентгенофазовый анализ. 1976/С.114
- [5] Чукин, Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. / Г. Д. Чукин // М.: Типография Паладин, ООО «Принта». – 2010. – 288 с.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ ШИРОКОЗОННЫХ ОКСИДНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ h -YbFeO₃ И
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ o -YbFeO₃/ h -
YbFeO₃/ X , (ГДЕ X = CeO₂, TiO₂)**

Тиханова С.М.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия,
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
e-mail: tihanova.sof@gmail.com*

Ферриты редкоземельных элементов способны к образованию стабильной ромбической фазы, но была получена и метастабильная гексагональная фаза для ряда РЗЭ, сначала в тонких пленках, а затем и в объемном виде. Известно, что возможно увеличить стабильность гексагональной фазы путем создания пространственных ограничений в ходе синтеза. Так, например, в реакционную смесь вводят NaCl [1], SiO₂[2], которые, являясь инертными компонентами, препятствуют массопереносу. Однако, такой подход требует дополнительной очистки результирующего вещества от добавленных соединений.

В рамках данной работы предложен метод создания пространственных ограничений путем добавления широкозонных оксидных полупроводников (CeO₂, TiO₂) в ходе синтеза YbFeO₃. Таким образом, происходит формирование гетеропереходных наноконпозитов на основе o -YbFeO₃/ h -YbFeO₃/ X , (где X = CeO₂, TiO₂), которые являются эффективными фотокатализаторами, поскольку наночастицы CeO₂ и TiO₂ обладают небольшим размером и развитой удельной поверхностью, это способствует образованию центров адсорбции красителя. Кроме того, указанные оксиды, обладают широкой запрещенной зоной, что дополнительно подавляет рекомбинацию электронов.

Образцы были получены методом растворного горения с последующей термообработкой. В ходе синтеза нитраты соответствующих металлов растворяли в воде и нагревали до образования пенообразного продукта реакции, после чего проводили термообработку при температуре 600 – 800°C. Полученные образцы были исследованы комплексом физико-химических методов.

Фотокаталитическая активность полученных образцов была исследована в процессе фотофентоноподобного разложения метилового фиолетового в присутствии пероксида водорода под действием видимого света.

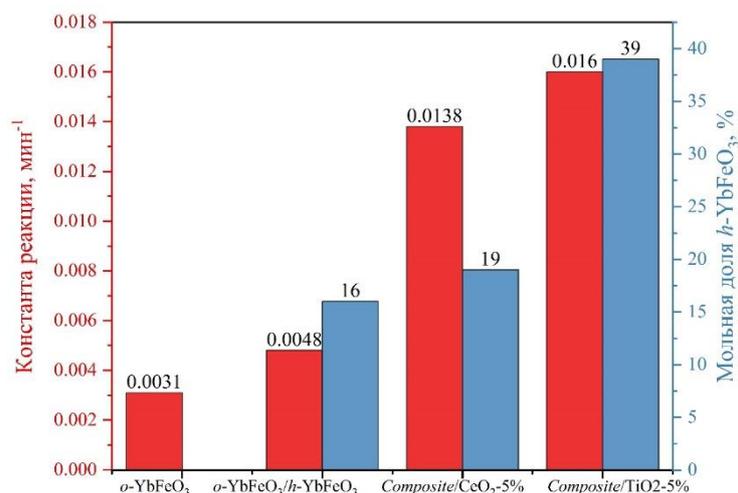


Рисунок 1. Зависимость значения константы скорости реакции фотодеградации метиленового фиолетового и мольной доли *h*-YbFeO₃ от состава нанокompозита.

Было показано, что добавление широкозонных оксидных полупроводников (CeO₂, TiO₂) приводит к увеличению доли гексагональной фазы в полученных образцах, а также способствует значительному росту константы скорости реакции. Полученные нанокompозиты могут быть использованы в качестве высокоэффективных фотокатализаторов.

Литература

- [1] Nersisyan HH, Lee JH, Won CW. SHS for a large-scale synthesis method of transition metal nanopowders. *Int J Self-Prop High-Temp Synth* 2003; 12:149–58
- [2] A. A. Voskanyan, K.-Y. Chan and C.-Y. V. Li, *Chem. Mater.*, 2016, 28, 2768–2775.

Автор благодарит своего научного руководителя Попкова Вадима Игоревича за помощь в интерпретации и обсуждении результатов работы. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-795.2021.1.3.

СЕКЦИЯ 3.3

ПОЛИМЕРНЫЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ НАНОКОМПОЗИТЫ

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ-1H-ТЕТРАЗОЛОВ

Волкова Д.Д.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: volkovadiana2001@gmail.com*

В настоящее время тетразолы находят применение в фармацевтике, в координационной химии, в технике, выступают в качестве антибактериальных средств и компонентов высокоэнергетических материалов. Особый интерес представляют 5-замещенные-1H-тетразолы, так как при разработке лекарственных препаратов тетразольный цикл часто используют в качестве биоизостерического заместителя карбоксильной группы [1]. Таким образом важной проблемой является оптимизация синтеза 5-замещенных-1H-тетразолов из соответствующих нитрилов.

Ранее был разработан способ получения 5-замещенных-1H-тетразолов из нитрилов и азида натрия с использованием хлорида цинка (II) в среде алифатических спиртов [2].

При изучении кинетики данной реакции на примере бензилтиоцианата было обнаружено, что она имеет нулевой порядок по нитрилу. По видимому такой порядок реакции связан с тем, что скорость реакции определяется скоростью взаимодействием азида натрия с хлоридом цинка (II).

Мы предположили, что реакция может быть интенсифицирована добавлением небольшого количества воды. Действительно при изучении кинетики было обнаружено, что скорость реакции увеличивается до 1,5 раз, причем такой эффект наблюдается не только для тиоцианатов, но и для алифатических нитрилов.

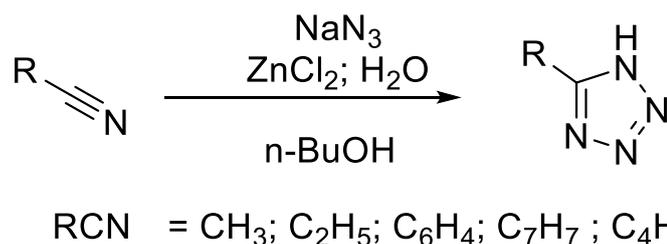


Схема 1. Синтез 5-замещенных-1H-тетразолов из нитрилов и азида натрия с использованием хлорида цинка (II) и воды в среде н-бутанола

Таким образом, было показано, что добавление небольшого количества воды позволяет увеличить скорость реакции нитрилов. Это дает возможность заметно сократить продолжительность синтеза 5-метил-1H-тетразола, 5-этил-1H-тетразола, 5-бутил-1H-тетразола, 5-бензил-1H-тетразола, и 5,5'-бензол-1,2-диилбис-(1H-тетразол), в особенности для тетразолов с алкильными заместителями.

Таблица 1. Продолжительность и выходы реакций получения 5-замещенных-1*H*-тетразолов

Систематическое название	Продолжительность реакции, ч	Продолжительность реакции при добавлении воды, ч	Выход, %
5-метил-1 <i>H</i> -тетразол	10	8,5	49
5-этил-1 <i>H</i> -тетразол	10	8,5	45
5-бутил-1 <i>H</i> -тетразол	10	8,5	58
5-бензил-1 <i>H</i> -тетразол	2	1,5	80
5,5'-бензол-1,2-диилбис-(1 <i>H</i> -тетразол)	1	0,8	91

Литература

- [1] Мызников Л.В., Ворона С.В., Зевацкий Ю.Э. *Химия гетероциклических соединений* 2021, 57(3), 224-233
- [2] Vorona S., Artamonova T., Zevatskii Y., Myznikov L. *Synthesis* 2014, vol. 46, # 6, art. no. SS-2013-Z0723-OP, p. 781 – 786

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Мызникову Л.В. за постоянное внимание к работе.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТНЫХ ДИСПЕРСИЙ

Зинковская Е.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и
дизайна*

Большая Морская ул., 18, Санкт-Петербург, Россия, 191186

e-mail: zinkovskaa@gmail.com

Нанесение на материал защитных покрытий помогает повысить износостойкость и улучшить его устойчивость к внешним воздействиям.

В данной работе в качестве покрытия используют лакокрасочные материалы на основе акрилатных дисперсий. Они позволяют достичь максимальной экологичности выпускаемой формы. В составе нет токсичных и пожароопасных органических растворителей, благодаря чему достигается экономичность, и сам процесс крашения является безвредным и пожаробезопасным. Кроме того, материал быстро высыхает, и есть возможность выполнять нанесение покрытия при повышенной влажности и нулевой температуре.

Появление различных дефектов (проколы, трещины) – одна из проблем при пленкообразовании покрытия. Чтобы ее контролировать нужно проводить тесты, которые помогут определить качество покрытия. В докладе будет рассмотрена комплексная методика по исследованию физико-механических свойств, которая за короткое время в полной мере может определить качество покрытия.

В качестве тестирования методики были приготовлены две лакокрасочные смеси с аналогичным составом, за исключением дисперсий. Для определения различных характеристик смесей.

Для приготовления смесей используются следующие соединения и материалы:

- Вода фильтрация
- Триполифосфат Na (диспергатор для распределения наполнителей и пигментов)
- Акремон ЛК-2 (диспергатор для распределения наполнителей и пигментов)
- Этиленгликоль (антифриз – противоморозная добавка)
- Бутилдигликоль (коалесцент для получения пленки покрытия)
- Консервант Rosima 622 (против бактерий в таре)
- Пеногаситель ВУК-094 (против образования пузырьков)
- Кальцит Микрокал 5 (наполнитель)
- Диоксид титана (белый пигмент)
- Ультрамарин синий 463 (отбеливатель для повышения белизны)
- Загуститель Benton EW (добавка против оседания)

- Метилгидроксиэтилцеллюлоза Walocell 20000 PV (загуститель для вязкости)
- Аммиак 25 % водный (подщелачивающий агент)
- Дисперсия

В первой смеси применяли дисперсию Эластен 404 – водный акриловый полимер, разработанный для создания эластомерных покрытий, обеспечивающий отличное соотношение механических характеристик и хороших грязеотталкивающих свойств. Может использоваться для производства разнообразных эластомерных покрытий: от матовых до шелковистых, сохраняя при этом эластичность и при высоких, и при низких температурах.

Во второй смеси использовали дисперсию Findisp A 10 – это непластифицированная стирол-акрилатная дисперсия с низкой вязкостью и очень хорошим размером частиц, стабилизированная специальной анионной системой эмульгатора. Дисперсия обладает большой связующей емкостью для пигмента и отличным сопротивлением к воде и щелочным средам. Дисперсия особенно подходит в качестве связующего для внутренних моющихся высокопигментированных лакокрасочных материалов.

Характеристики, которые используются в экспресс-тестах:

- Оседаемость и смешиваемость
- Массовая доли нелетучих веществ
- Вязкость
- Плотность
- Время высыхания
- Толщина покрытия
- Адгезия
- Блеск
- Устойчивость к царапанию
- Устойчивость к истиранию
- Морозостойкость

Таблица 1. Результаты работы, свойство ЛКМ

№ п/п	Название характеристики	Смесь 1	Смесь 2
1	Оседаемость и смешиваемость	Легко перемешивается, осадка нет или почти нет	Легко перемешивается, осадка нет или почти нет
2	Массовая доля летучих веществ составила, 100 °С, %	64,44	61
3	Вязкость, мПа·с	3720	7300
4	Плотность, г/см ³	1,238	1,215
5	Время высыхания составило, мин.	100	130

6	Толщины покрытия, нанесение валиком, мкм	109	61,2
	Толщины покрытия, нанесение кистью, мкм	167	81,2
7	Адгезия покрытия к асбестоцементной пластине через сутки, кгс/см ³	12,5	8,5
	Адгезия покрытий к деревянной пластине через сутки, кгс/см ³	9	20,5
8	Степень блеска, %	3,0	3,1
9	Вес груза, при котором создается видимая глазу царапина через 1 сутки, г	20	200
10	Истирание среднее количество оборотов пластинки в пересчете на 100 мкм покрытия через 3 сутки	0,1	72
11	Морозостойкость	Краска выдержала 5 циклов заморозки/оттаивания	Краска выдержала 5 циклов заморозки/оттаивания

Данная методика в полной мере может определить все характеристики ЛКМ по единой комплексной методике.

Литература

- [1] Степин, С.Н. Применение водно-дисперсионных материалов на основе акриловых сополимеров для антикоррозионной защиты металлов / С.Н. Степин, Т.В. Николаева, П.В. Гришин // 2014, 667.6., 219-220.
- [2] Кузнецова, О.П. Противокоррозионные свойства покрытий на основе водных дисперсий акриловых сополимеров / О. П. Кузнецова, А. А. Каюмов, С. Н. Степин, А. П. Светлаков // 2010, 667.637.2., 566-569.
- [3] Казакова, Е.Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения / Е.Е. Казакова, О.Н. Скороходова // 2003, Изд-во ООО "Пэйнт-Медиа", 136.
- [4] Катанов, В.Е. Покрытия на основе водных полиакрилатных дисперсий, наполненные наноразмерным оксидом кремния / В. Е. Катнов, С. Н. Степин, Р. Р. Катнова, Р. Р. Мингалиева, П. В. Гришин // 2012, 667.6., 95-96.

БЕЗОТХОДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Ивановский С.А., Сторожек Г.О.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: sdstd2012@yandex.ru

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) – один из основных потребительских полимерных материалов, занимающий долю в 10,2% от производимого во всем мире пластика. Как правило, ПЭТ используется для упаковки одноразовой тары, вследствие чего до 20% всех пластиковых отходов является ПЭТ пластик. За последние несколько десятилетий переработка ПЭТ стала важной инициативой во всем мире в результате возросшего уровня загрязнения и изменения климата. Усовершенствования в переработке вторичного полиэтилентерефталата для производства продуктов, в свою очередь, дадут ряд новых коммерчески обоснованных промышленных продуктов для потребителей и, в конечном счете, решат вопрос утилизации пластиковых отходов ПЭТ, тем самым окажут благоприятное воздействие на окружающую среду.

Существуют физические, химические и механические методы переработки ПЭТ отходов. Более перспективным являются химические методы, так как они позволяют получать продукты более высокого качества.[1] Одним из видов сольволиза является гликолиз, его проводят с использованием многоатомного спирта для получения бис(2-гидроксиэтил)терефталата (БГЭТ) и других продуктов гликолиза полиэтилентерефталата (рис.1).

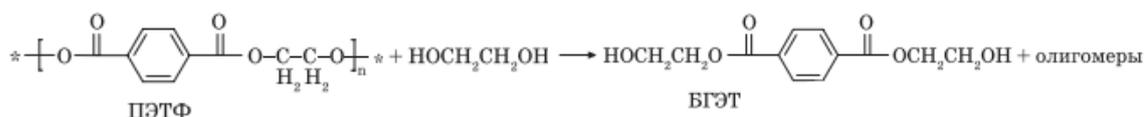
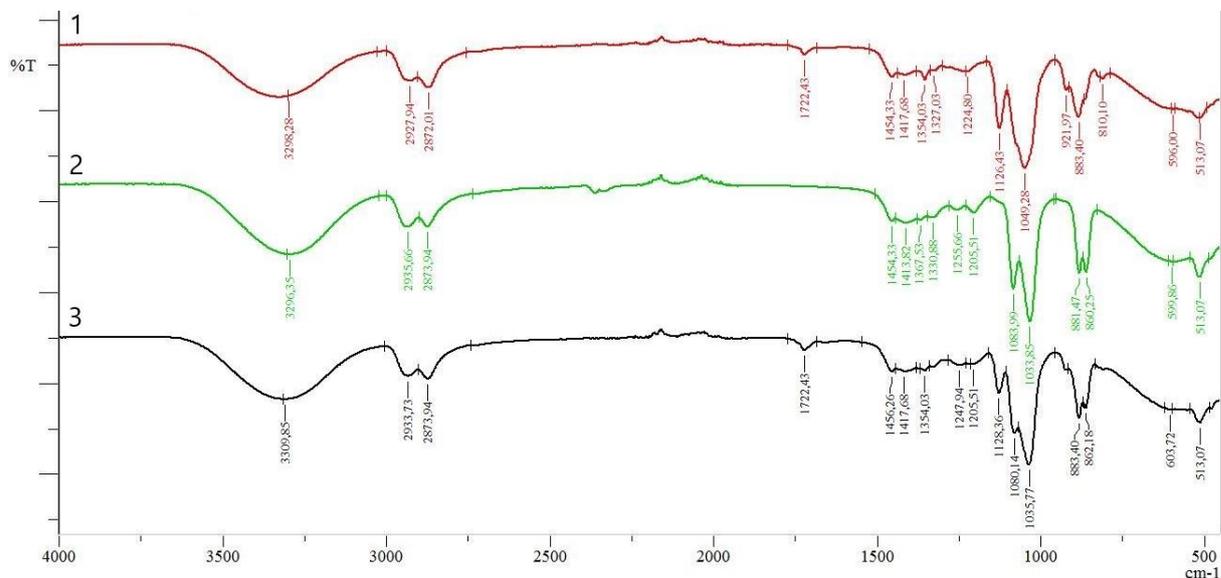


Рисунок 3. Гликолиз ПЭТ этиленгликолем

В ходе реакции переэтерификации образуется этиленгликоль, остается исходный многоатомный спирт, так как он берется в избытке, наряду с этим вторичный ПЭТ имеет множество таких примесей, как различные пластификаторы, красители и другие загрязнения. Поэтому, олигомерные продукты очищаются от этиленгликоля и других примесей методом вакуумной дистилляции. Основным веществом в получаемом дистилляте является этиленгликоль и многоатомный спирт, используемый в гликолизе, что видно по ИК-спектру представленному на рис. 2.

Пики на 1722 см⁻¹ и 1126 см⁻¹, характерные для ДЭГ и не наблюдающиеся в ЭГ, присутствуют в дистилляте. При этом, дуплеты (860;881) см⁻¹ и (1033;1083) см⁻¹, характерные для этиленгликоля, но отсутствующие в диэтиленгликоле так же наблюдаются в изменённом виде.



1- Диэтиленгликоль; 2- Этиленгликоль; 3- Дистиллят продукта, полученного гликолизом полиэтилентерефталата диэтиленгликолем.

Рисунок 2. ИК Фурье спектрограмма продуктов вакуумной отгонки гликолиза ПЭТ

Полученные олигомеры можно использовать для производства ненасыщенных смол, пенополиуретанов, сополиэфиров, акриловых покрытий и гидрофобных красителей.[2] Таким образом, переработка ПЭТ отходов гликолизом хоть и экологична, но не является безотходной из-за выделяющегося этиленгликоля (ЭГ).

Так как ЭГ в чистом виде используют для получения полиэфирных смол и полиуретанов [3], можно использовать получаемый дистиллят для синтеза низкоплавких материалов. По полученным данным их температура плавления в зависимости от соотношений и времени синтеза 60-100°C. Данные продукты реакции могут быть использованы для получения филамента для 3D печати методом FDM, синтетических волокон, термоформуемых пластиков.

Из целевого продукта гликолиза ПЭТ диэтиленгликолем после дистилляции можно получать непередельные полиэфирные смолы поликонденсацией с малеиновым и фталевым ангидридом, растворяя которые в стироле, добавляя стандартные катализаторы (соли кобальта), ускорители (диметиланилин), отверждая композиции органическими пероксидами (Бутанокс М-50). Характеристики полученных полиэфирных композиций представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики полиэфирных композиций.

Количество моль ДЭГ на 1 моль ПЭТ	Количество фталевого ангидрида, моль	Массовая доля стирола, %	Твердость по Бринелю, МПа
4	1	40	40-48
6	1	40	39-42
8	1	40	35-41

Полученные композиции обладают упругостью и могут восстанавливать форму в большом диапазоне деформаций.

Таким образом, были получены полиэфирные композиции, обладающие хорошими адгезионными и прочностными свойствами. Они могут найти свое применение в роли клеевых составов и стеклокомпозитов для корабельной промышленности.

Литература

- [1] Данюшина Г. А., Стрельников В. В., Шишка Н. В. Способ химической переработки полиэтилентерефталата //Инженерный вестник Дона. – 2017. – Т. 45. – №. 2 (45). – С. 164.
- [2] Логинова А. В., Тишин Д. Е. Современные способы переработки вторичного полиэтилентерефталата и области применения полученных материалов //Глобализация экологических проблем: прошлое, настоящее и будущее. – 2017. – С. 221-221.
- [3] Ишалина О.В., Лакеев С.Н., Миннигулов Р.З., Майданова И.О. Анализ методов переработки отходов полиэтилентерефталата // Производство и использование эластомеров. 2015. №3.

Авторы благодарят сотрудников кафедры химической технологии полимеров Санкт-Петербургского государственного технологического института за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов. Авторы выражают благодарность Дворко И. М. и Муравскому А. А. за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА И СООТНОШЕНИЯ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА НА УСТОЙЧИВОСТЬ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ И СТРУКТУРУ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пермякова А.О., Сорокин П.В., Шохина Д.А.

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9
e-mail: nastusha.permiakova@gmail.com*

В последние десятилетия возрос интерес к высокопористым полимерным материалам и продуктам на их основе. Благодаря своей пористой структуре и особому строению, такого рода материалы находят применение во многих областях науки и техники: в качестве сорбентов для разделения и очистки воды от ионов тяжелых металлов [1], для сорбции нефтепродуктов с водной поверхности [2, 3]. Так же исследуется возможность использования подобных структур для медицины, например, для создания пластырей для лечения ран [4]. Не менее интересным применением может стать использование таких материалов, как матрицу для теплоаккумулирующего материала [5].

Среди способов получения высокопористых полимерных материалов, можно выделить метод, основанный на полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий [6]. Такой подход открывает большие перспективы использования, так как задавать свойства полимерам можно еще на этапе получения эмульсии.

В высококонцентрированных обратных эмульсиях могут активно протекать процессы, приводящие к увеличению размера капель, - такие как Оствальдово созревание и коалесценция [7]. Поэтому следует уделить внимание изучению устойчивости эмульсий. Так как процесс полимеризации стирола проводят при температуре 60-70 °С, исследование устойчивости эмульсии следует проводить при схожей температуре - 65 °С.

В данной работе исследована устойчивость высококонцентрированных обратных эмульсий с дисперсионной средой, состоящих из стирола, дивинилбензола в различных объёмных соотношениях (10, 25 и 50 об.%) и дисперсной фазой из бидистиллированной воды. Для стабилизации эмульсий использовалось поверхностно-активное вещество сорбитанмоноолеат (Span 80, ГЛБ 4,3). Объёмная доля дисперсной фазы обратных эмульсий составляла 95%. Концентрация сорбитанмоноолеата варьировалась от 5 до 20 об.% от объёма органической фазы эмульсии.

Эмульсии получали методом высокоэнергетического диспергирования. Перемешивание осуществлялось верхнеприводной мешалкой, скорость перемешивания составляла 1200 об/мин. При постоянном перемешивании в

систему перистальтическим насосом со скоростью 3 мл/мин добавлялась водная фаза. После получения эмульсии помещали в конические пробирки с делениями. Образцы подвергались нагреву в печи при температуре 65°C. Эмульсии исследовались с помощью оптического микроскопа Axiostar plus, Carl Zeiss (Германия).

На рисунке 1 представлена микрофотография обратной высококонцентрированной эмульсии состава 95% водной фазы, 9:1 соотношения стирол/дивинилбензол, 0,2 мл Span-80.

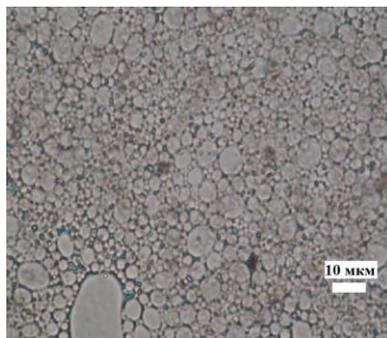


Рисунок 1. Микрофотография полученной обратной высококонцентрированной эмульсии

Средний размер капель обратных ВКЭ определялся по полученным микрофотографиям и составил 3,45 0,3 мкм при всех исследованных концентрациях ПАВ.

В ходе работы исследовалась устойчивость высококонцентрированных обратных эмульсий с дисперсионной средой, состоящей из стирола и дивинилбензола в различных соотношениях (от 1:1 до 9:1), и дисперсной фазой из бидистиллированной воды. Объёмная доля водной фазы составляла 95%. Полученные результаты представлены на рисунке 2.

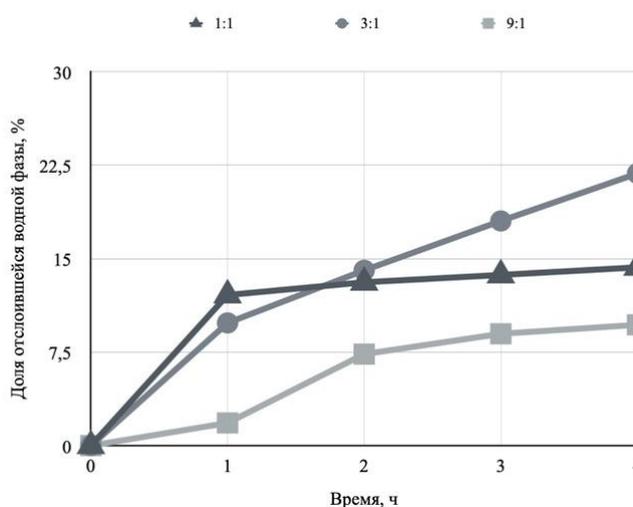


Рисунок 2. Зависимость доли отслоившейся водной фазы от времени

Также исследовалось влияние количества поверхностно-активного вещества Span 80 на устойчивость эмульсий. Соотношение стирол/дивинилбензол составляло 9:1. Количество ПАВ Span 80 варьировалось от 5 об.% до 20 об.% с шагом в 5 об.% от дисперсионной среды. График зависимости доли отслоившейся водной фазы от времени для эмульсий с разной концентрацией ПАВ представлен на рисунке 3.

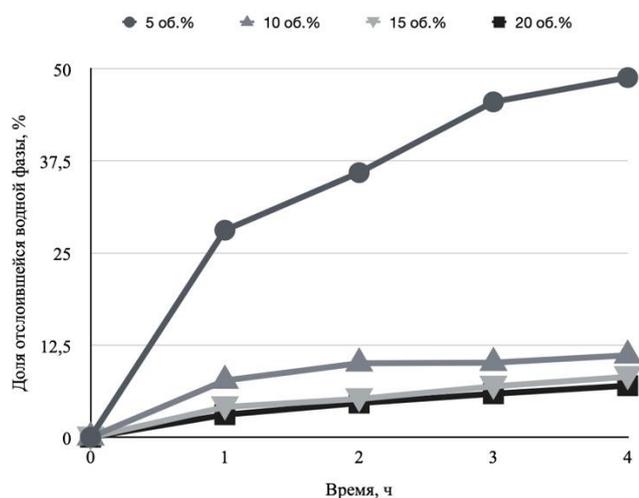


Рисунок 3. Зависимость доли отслоившейся водной фазы от времени

Основываясь на полученных данных, был сделан вывод, о том, что наиболее устойчивой из полученных эмульсий показала себя эмульсия с 20 об.% ПАВ от объема дисперсной фазы.

При содержании в дисперсионной среде дивинилбензола больше 50 об.% устойчивость ВКЭ снижалась и наблюдалось отслоение органической фазы. При уменьшении содержания дивинилбензола до 50 об.% полученная эмульсия показала хорошие результаты, но высокопористые полимеры, полученные из этих эмульсий, не оправдали ожиданий: избыток дивинилбензола привел к образованию хрупкой структуры малого объема, а также при полимеризации эмульсии наблюдалось слияние капель. Дальнейшее уменьшение содержания дивинилбензола приводило к увеличению стабильности эмульсий. Проведенное исследование показало, что наибольшую устойчивость показала эмульсия с 10 об.% дивинилибензола.

Увеличение количества сорбинатанмоноолеата (ПАВ) также влияет на увеличение устойчивости полученных эмульсий. Обратная ВКЭ с 20 об.% от объема органической фазы оказалась самой стабильной.

Литература

- [1] Moghbeli M. R., Khajeh A., Alikhani M. // Chem. Eng. J. 2017. V. 309. P. 552.
- [2] Koroleva M.Y., Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Yurtov E.V. // Polym. Test. 2019. V. 77. 105931.

- [3] Koroleva M.Yu., Shirokikh S.A., Khasanova L.Kh., Babusenko E.S., Yurtov E.V. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 176.
- [4] McGann C.L., Streifel B.C., Lundin J.G., Wynne J.H. // *Polymer.* 2017. V. 126. P. 408.
- [5] Холпанов Л.П., Квурт Ю.П., Дорошенко А.В., Костенюк В.В. Термические преобразователи солнечной энергии на основе полимерных материалов // *АЭЭ.* 2009. №6.
- [6] *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII, У78 No 10 (220).* – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – с. 20
- [7] Ерычев М. А. Классификация эмульсий, методы их получения, свойства и практическое применение. Научно-издательский центр «Мир науки». – Прага: Научно-издательский центр "Мир науки", 2018. – С. 25-38.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю М.Ю. Королевой и аспиранту кафедры наноматериалов и нанотехнологии Л. Э. Кулиевой за внимание при выполнении работы и ценные замечания.

ПОДБОР НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ОПТИМАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК 3D ПЕЧАТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОСТНЫХ И УПРУГИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТИ ESAN

Рахманов А.А.

*Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и дизайна,
198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.4.
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой пр. 31.
e-mail: andrey.rkh@yandex.ru*

В целях создания новых видов специальной одежды и средств индивидуальной защиты для рабочего персонала и повседневного использования ведутся изыскания, в том числе, по созданию композита микро ячеистой структуры посредством фотополимерной 3D печати [1]. Даная структура должна обладать высокими упругими свойствами для амортизации нагрузок и высокой прочностью на разрыв.

Наиболее подходящей из доступных является полиуретановая фотополимерная смола Hard Touch Resin от ESAN. Данный материал при определенных условиях: правильной закрепляющей фотополимеризации (дозасветки) светодиодами 405нм, мощности излучения 5-10 мВт/кв.см и запекании при температуре 50оС способен выдерживать 60 МПа на разрыв, что значительно больше других доступных смол для 3D печати [2].

Целью работы является изучение зависимости прочности и упругости полимеров от параметров 3D печати (таких как время засветки слоя 6-10 сек. и толщина слоя 50-150мкм) и времени дозасветки и запекания. А так же создание композита на основе фотополимера с добавлением наполнителей, поиск оптимального % соотношения добавок для повышения механических свойств этого композита, создание ячеистой структуры элементов защиты и проведение их испытаний.

Предварительный этап работы – это создание камеры запекания полимера со всенаправленной дозасветкой диодами 405нм.

На первом этапе были напечатаны лопатки для разрывной машины и проведены механические испытания фотополимера при различных параметрах 3D печати и разных условиях запекания.

Таблица 1. Результаты испытаний образцов фотополимера Esan Hard Touch Resin на разрывной машине

Образец	Ширина, мм	Толщина, мм	Площадь поперечного сечения, мм ²	Максимальное усилие, Н	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительная деформация при разрушении, %
Фотополимер.001	6,2	4,2	26,04	1071,4	41,144	2337,7	2,4
Фотополимер.002	6,15	4,2	25,83	868,6	33,628	2463,4	2,5
Фотополимер.003	6,25	4,2	26,25	1406,1	53,566	2255,1	5,6
Фотополимер.004	6,2	4,1	25,42	1363,2	53,627	2274,3	3,6
Фотополимер.005	6,25	4,1	25,625	1239,5	48,371	2350,1	3,6
Фотополимер.006	6,25	4,2	26,25	1434,6	54,651	2618,7	3,3
Фотополимер.007	6,3	4,1	25,83	1520,5	58,866	2490,1	3,3
Фотополимер.008	6,35	4,1	26,035	1310,5	50,336	2511,3	3,5
Фотополимер.009	6,3	4,08	25,704	1412,2	54,941	2384,2	4,9
Фотополимер.010	6,25	4,05	25,313	1236,7	48,857	2146,6	5,3
Фотополимер.011	6,13	4	24,52	1270,4	51,811	2111,8	7,6
Среднее					50	2360	4,15
СКО					7,1	156	1,554
Вариация					14,21	6,62	37,49
Погр.(95%)					±4,77	±105	±1,044

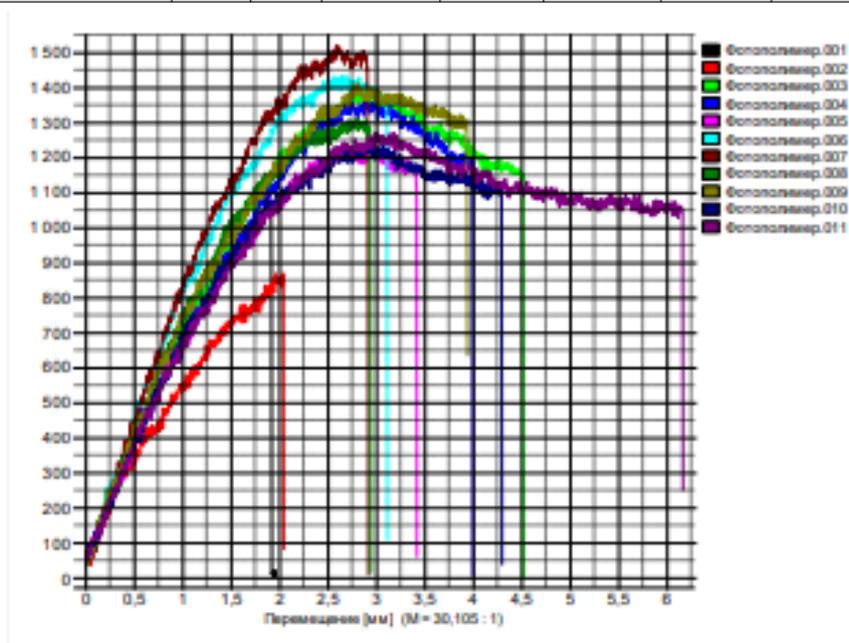


Рисунок 1. Зависимость удлинения при разрыве, % от максимального усилия, Н

Второй этап работы – это получение композитов на основе фотополимера с добавлением наполнителей - оксида кремния 50мкм, стекловолокна 0.3 мм и углеволокна 0.3 мм, и создание микро ячеистой структуры на их основе, способной выдержать большие нагрузки.

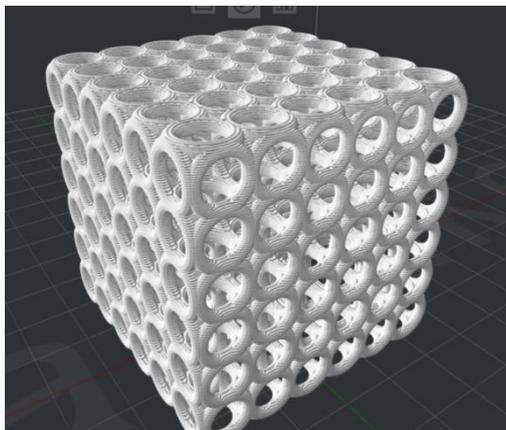


Рисунок 2. Структура ячеистой решетки посредством 3D печати

По результатам первых испытаний фотополимера, установлено, что наиболее высокие показатели упругости и прочности достигаются при запекании с дозасветкой в течении 1.5 часов, температура 45-50 оС (при толщине слоя 50мкм и времени засветки 10с).

Таблица 2. Результаты испытаний - в зависимости от времени засветки слоя и времени запекания

Образец	Макс. Усиление, Н	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительная деформация, %	Время засветки слоя	Время запекания	Обдув
Ф.003	1406,1	53,6	2255,1	5,6	10с	1час	
Ф.004	1363,2	53,6	2274,3	3,6	8с	1час	
Ф.011	1270,4	51,8	2111,8	7,6	6с	1час	
Ф.005	1239,5	48,4	2350,1	3,6	10с	0.5ч.	
Ф.006	1434,6	54,7	2618,7	3,3	10с	1.5ч.	
Ф.007	1520,5	58,9	2490,1	3,3	10с	2ч.	
Ф.009	1412,2	54,9	2384,2	4,9	10с	1час	обдув
Ф.010	1236,7	48,9	2146,6	5,3	10с	0.5ч.	обдув

Литература

- [1] <https://topwar.ru/165719-dospehi-boga-tehnologii-dlja-perspektivnyh-sredstv-individualnoj-bronezaschity.html>, <https://itigic.com/ru/ultralight-carbon-armor-that-outperforms-steel-and-kevlar/>
- [2] <https://www.esun3d.com/ru/hard-tough-resin-product/>, «How Mechanical Properties of Stereolithography 3D Prints are Affected by UV Curing»

Испытания проведены на базе лаборатории полимеров Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук, при непосредственном участии с.н.с. Ваганова Г.В. А также благодарность с.н.с. Симоновой М.А. за координацию в научной деятельности.

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН-
ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВОГО ПОЛИМЕРА ПУТЁМ ВВЕДЕНИЯ В ЕГО
СТРУКТУРУ БОРСИЛОКСАНОВЫХ ЗВЕНЬЕВ**

Рыжанов К.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49
литера А, e-mail: kostya-rizhanoff2012@yandex.ru*

Кремнийорганические полимеры характеризуются рядом уникальных свойств, прежде всего таких, как высокая термостойкость, хорошая биологическая совместимость, высокая гидрофобность, высокая газопроницаемость. В частности, некоторые силоксановые полимеры могут в инертной атмосфере кратковременно выдерживать нагревание до 350-400°C. Высокая газопроницаемость в сочетании с высокой гидрофобностью (угол смачивания водой может составлять 120° и даже выше) позволяет применять полимеры данного класса в качестве основы для формирования защитных покрытий, например, при консервации памятников архитектуры и иных уникальных объектов. Биологическая инертность позволяет использовать такие полимеры при создании различных протезов внутренних органов, вживляемых в человеческий организм, высокая термостойкость позволяет создавать на основе кремнийорганических полимеров материалы, предназначенные для работы в условиях повышенных температур, например, в изделиях аэрокосмического назначения.

Недостатком, существенно сдерживающим распространение данного класса полимеров, является их низкая прочность. Так, например, низкомолекулярные кремнийорганические гомополимеры, как правило, являются даже не эластомерами, а вязкими жидкостями. Наиболее простым путём преодоления данного недостатка является создание блок-сополимеров (БСП), состоящих из чередующихся фрагментов (блоков) – гибкого и жёсткого. В качестве гибкого блока обычно применяется простейший вариант кремнийорганического полимера – полидиметилсилоксан, иногда могут применяться и силоксаны с другими боковыми заместителями при атомах кремния. В качестве жёстких блоков могут быть использованы различные структуры, состоящие из конденсированных циклов, причем не обязательно кремнийорганической природы. В качестве одного из вариантов применяется полифенилсилсесквиоксан, представляющий собой жёсткий (температура стеклования свыше 300°C) полимер, макромолекула которого имеет так называемую «лестничную» структуру. Методика синтеза данного полимера описана в [1]. Схема данного полимера изображена на рис. 1.

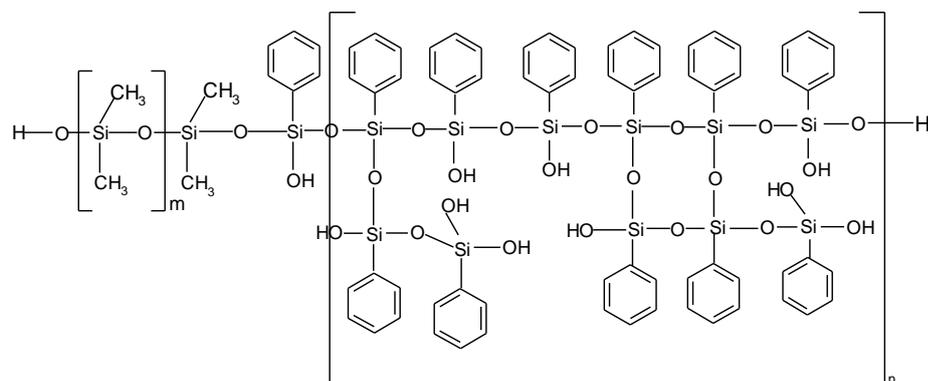


Рисунок 1. Блок-сополимер полидиметилсилоксан-полифенилсилсесквиоксан (ПДМС-ПФССО)

Увеличение прочности в БСП по сравнению с гомополимерами достигается за счёт формирования физической сетки при агрегации жёсткоцепных фрагментов макромолекул.

Содержание гидроксильных групп в данном полимере составляет от 0,7 до 1,1 миллимоль на грамм, большая их часть находится, согласно данным ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{29}Si , в дефектах жёсткого блока. Содержание гидроксильных групп было определено по методу Чугаева-Церевитинова, описанному в [2]. Данный метод является единственным прямым методом, позволяющим определить мольное содержание гидроксильных групп в исследуемом веществе. Он основан на реакции метилмагниййодида с гидроксильными группами, протекающей количественно. Далее, путём измерения объёма выделившегося метана, можно на основании уравнения состояния идеального газа (метан при комнатной температуре вполне допустимо считать идеальным газом) вычислить число его моль, и соответственно узнать число моль гидроксильных групп, содержащихся в исследованной навеске.

Мы предположили, что имеющееся количество гидроксильных групп в полимере является избыточным для создания трёхмерной сетки ковалентных связей при отверждении, уменьшение содержания гидроксильных групп в полимере должно привести к уменьшению числа дефектов лестничной силсесквиоксановой структуры, увеличению степени её регулярности, и, как следствие, повышению прочности БСП.

Навеска БСП ПДМС-ПФССО растворялась в высококипящем растворителе (хлорбензол, бромбензол, тетралин) в трёхгорлой колбе, снабжённой мешалкой, термометром и обратным холодильником. Далее, к раствору прибавлялось такое количество триметилбората, что мольное соотношение бора и кремния в реакционной смеси составляло 1:200 (0,5% мольных). Смесь подвергалась кипячению под обратным холодильником при интенсивном перемешивании в течение 8 часов, после этого полимер осаждался изопропиловым спиртом, подвергался вакуумированию при температуре 150°C . По окончании процесса полученный полимер был использован для формирования плёнок. Навеска полимера была растворена в толуоле, после чего методом полива на гладкие целлофановые подложки,

натянутые на стеклянные кольца, были сформированы плёнки. Фотографии плёнок приведены на рис. 2.

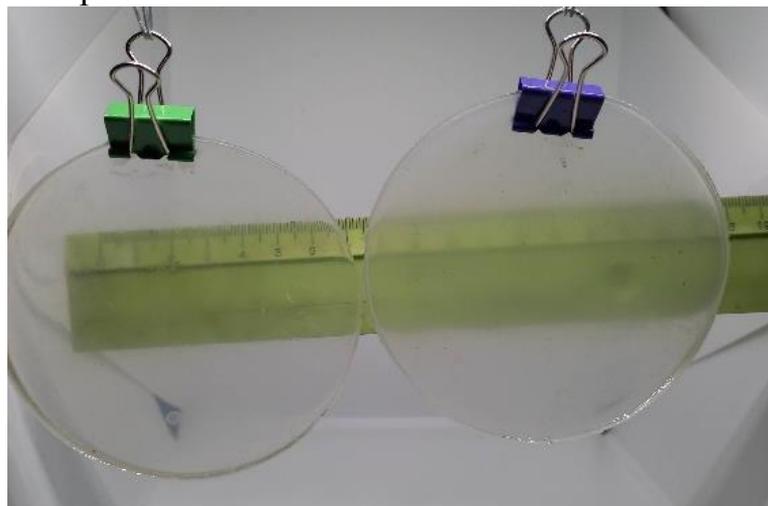


Рисунок 2. Плёнки из модифицированного (слева) и немодифицированного (справа) материалов

Хроматографию проводили на ВЭЖХ Breeze QS (Waters), оснащённом тремя различными колонками, соединёнными последовательно (HR-1, HR-2 и HR-4). В этом исследовании были использованы два детектора: ультрафиолетовый Waters 2487, работающий на длине волны 254 нм, и рефрактометрический детектор Waters 2414. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран (ТГФ) со скоростью потока 0,35 мл/мин при 35 °С. Система была откалибрована с использованием полистирольных стандартов с различными МВт, полученными от Sigma-Aldrich с использованием универсального метода калибровки.

По данным жидкостной гелепроникающей хроматографии (ГПХ), параметры молекулярно-массового распределения существенно не изменились. Основные параметры приведены в таблице 1.

Таблица 1. Хроматографические параметры

	Среднечисленная масса M_n (Дальтонов)	Средневесовая молекулярная масса, M_w (Дальтонов)
Исходный полимер (до модификации)	44 000	17 600
Модифицированный полимер	35 300	81 600

Далее сформированные плёнки были подвергнуты механическому испытанию. В механических испытаниях была использована разрывная машина РМИ-5. Результаты механических испытаний сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты испытаний

	Предел прочности R_m , МПа	Относительное удлинение A_{gt} , %
Исходный полимер (до модификации)	0,92	55,33
Модифицированный полимер	1,61	165,79

Модифицированный полимер вновь был исследован на содержание гидроксильных групп по методу Чугаева-Церевитинова. Оно составило от 0,3

до 0,6 миллимоль ОН на 1 грамм, что примерно вдвое ниже, чем в исходном полимере.

Из приведённых фотографий видно, что следствием модификации полимера явилось значительное изменение оптических свойств полимера. Если исходный полимер, обладая довольно сильной опалесценцией, является лишь умеренно прозрачным материалом, то после модификации его прозрачность существенно улучшается. Данный факт может быть объяснён тем, что за счёт вхождения борсилоксановых фрагментов в структуру жёсткого блока (рисунок 4) домены жёсткоцепных фрагментов макромолекул приобретают более упорядоченную структуру, что вызывает существенное уменьшение их размеров. По-видимому, в результате модификации, размер доменов жёсткого блока становится существенно менее 400 нм, то есть меньше длины волны видимого света, что и является причиной существенного увеличения прозрачности материала. Данное предположение также хорошо согласуется со значительным увеличением предела прочности материала при одновременном увеличении эластичности. Понятно, что большее число более плотных и компактных доменов, образованных жёсткоцепными макромолекулярными фрагментами, должны создавать более развитую физическую сетку, что при сохранении имеющейся длины гибкоцепных фрагментов, позволяет достичь увеличения как прочности, так и эластичности.

На первом взгляд парадоксальным выглядит некоторое уменьшение хроматографических параметров – среднечисленной и средневесовой молекулярной массы. Обычно уменьшение численных значений этих параметров свидетельствует о расщеплении и об уменьшении длины молекулярных цепей. Однако уменьшение длины макромолекул неизбежно должно приводить к ухудшению прочностных характеристик материала – предела прочности и относительного удлинения, а они в нашем случае, напротив, увеличились, как видно из таблицы 2. Чтобы объяснить это несоответствие, следует вспомнить, что гельпроникающая хроматография является непрямым методом исследования, и оценивает размеры молекулярного клубка, находящегося в том или ином растворителе. Поэтому тот факт, что полимер, имеющий несколько более компактные фрагменты жёсткого блока, обладающий более регулярным строением, характеризуется меньшими величинами хроматографических параметров, не должен вводить нас в заблуждение.

Предложен новый способ модификации блок-сополимера полидиметилсилоксана и полифенилсилсесквиоксана, приводящий к существенному возрастанию механических характеристик и изменению оптических свойств. Предполагается, что в данном случае имеет место упорядочение структуры жёсткоцепных фрагментов макромолекул.

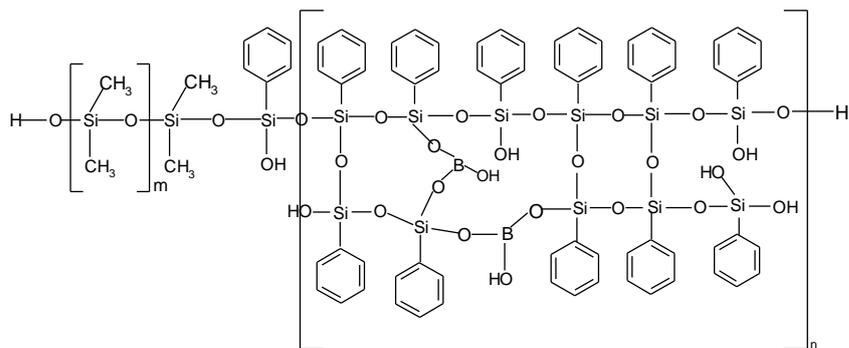


Рисунок 3. Предполагаемая структура полимера после модификации

Литература

- [1] Savchenko V. M., Aleskovskaja E. V., Grigorian G. V., Gusakova N. S., Egorov A. G., Kaganova E. V., Trifonova S. B., Kibets S. G. Method of producing polyphenylsilsesquioxane polydiorganosiloxane block copolymer //RU 2 439 092 C1
- [2] Иоффе С. Т., Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий. М.: Изд АН СССР, 1963. 564 с.

Автор выражает благодарность Калинину Алексею Владимировичу за помощь в проведении эксперимента и составлении текста тезиса.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ

Спиридонова Д.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: ssdariass@mail.ru*

Широкое применение полиэфирных смол в различных отраслях промышленности обусловлено комплексом их уникальных технологических и эксплуатационных свойств для получения полимерных материалов и изделий. На практике полиэфирные смолы являются наиболее удобными, чем другие поликонденсационные смолы, поскольку имеют невысокую динамическую вязкость, не требуют применения летучих растворителей, легко смешиваются с наполнителями, пигментами и модификаторами, менее чувствительны к точности дозировки инициаторов, а их композиции могут быстро отверждаться при температурах 15-25°C.

Особенностью процесса отверждения полиэфирных смол является образование пространственного полимера вследствие сополимеризации ненасыщенного олигоэфира и мономера, протекающей по радикальному механизму, без выделения побочных продуктов [1]. Образование сетчатого полимера сопровождается значительной усадкой, которая в ряде случаев может достигать 11-12%. Большая усадка является негативным свойством отвержденной смолы и приводит к повышению внутренних напряжений, образованию трещин, снижению физико-механических показателей полученных материалов.

Целью данной работы является исследование влияния специальных олигомерных модификаторов на продолжительность гелеобразования композиций, изменение усадки и прочности полиэфирмалеината общего назначения марки ПН-1.

Модификаторы синтезировали путем взаимодействия олигоэфирэпоксида марки Лапроксид-702 (Л702) и малеинового ангидрида (МА) при 160°C в течение 1,5 ч. Были получены два продукта при мольном соотношении компонентов 1 : 1 (Л702МА) и 1 : 2 (2Л702МА), которые использовали как добавки для модификации свойств композиций в количестве 10-15 масс.ч. на 100 масс.ч. полиэфирной смолы.

В качестве инициатора отверждения использовали пероксид бензоила (ПБ), в количестве 1,2 масс.ч., а в качестве ускорителя диметиланилин (ДМА) в количестве 0,125 масс.ч. на 100 масс.ч. полиэфирной смолы.

Определение продолжительности гелеобразования композиций при комнатной температуре, в зависимости от содержания модификаторов показывает возможность регулирования данного параметра (таблица 1).

Таблица 1. Продолжительность гелеобразование модифицированных композиций

Содержание, модификатора масс.ч.	Продолжительность гелеобразования, мин	
	Л702МА	2Л702МА
10	16	38
12	14	28
15	19	42

Отверждение композиций проводили в термостате при 60°C в течение 1 ч. Результаты определения свойств отвержденных образцов представлены в таблице 2 и таблице 3.

Таблица 2. Объемная усадка отвержденных образцов

Содержание, модификатора масс.ч.	Объемная усадка, %	
	Л702МА	2Л702МА
10	12,4	10,8
12	9,6	10,1
15	9,7	10,6

Установлено, что данные модификаторы влияют на значение объемной усадки отвержденных композиций. Наиболее предпочтительным модификатором является продукт Л702МА при содержании 12 масс.ч. на 100 масс.ч. полиэфирной смолы.

Также были получены результаты разрушающего напряжения при сжатии, представленные в таблице 2.

Таблица 3. Разрушающее напряжение при сжатии отвержденных образцов

Содержание модификатора, масс.ч.	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	
	Л702МА	2Л702МА
10	39,68	32,40
12	29,98	28,26
15	35,33	31,10

Представленные результаты позволяют сделать вывод о перспективности применения модификаторов на основе олигоэфирэпоксидов для ненасыщенных полиэфирных смол.

Литература

- [1] Пик, И.Ш. Технология пластических масс. М.: «Высшая школа», 1975, 375 с.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Старшова Я.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: miss17_02@mail.ru*

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) в наши дни признаны одними из самых перспективных и широко применяемых материалов в промышленных отраслях. Подобная востребованность возникла в связи с широкими возможностями модификации их физико-механических и диэлектрических свойств с помощью сочетания с различными наполнителями.

Основным объектом проводимых исследований является пенопласт марки ПЭН-И-150. Он представляет собой белый порошковый полуфабрикат на основе эпоксидно-новолачного блок-соолигомера, который после вспенивания и отверждения приобретает вид пеноматериала с закрытоячеистой однородной структурой. Благодаря своим уникальным свойствам (устойчивость к действию кислот и щелочей, растворам аммиака, бензо- и маслостойкость, тропико- и грибостойкость, повышенная теплостойкость, высокая адгезионная прочность, способность сохранять хорошие диэлектрические свойства в условиях повышенной влажности) данный пенопласт можно часто встретить как материал для изготовления легких и прочных конструкций (в том числе и крупногабаритных), для заполнения радиоэлектронных устройств и схем, для изготовления поплавковых изделий топливной промышленности [1].

Модификация ПЭН-И-150 различными наполнителями приводит к улучшению его физико-механических свойств. Так, например, диоксид титана TiO_2 , при введении его в композицию способен обеспечить стойкость материала к переменам погодных условий и защитить от воздействия агрессивных факторов. Оптически чистая двуокись титана сильно повышает диэлектрические свойства композита. Наполненные пеноматериалы также способны выдержать большее разрушающее напряжение при сжатии, однако необходимо экспериментально подобрать количество наполнителя, которое нужно добавлять в композиционный материал. Для пенопласта ПЭН-И-150 зависимость разрушающего напряжения при сжатии носит экстремальный характер и достигает максимума в точке 110 масс.ч.

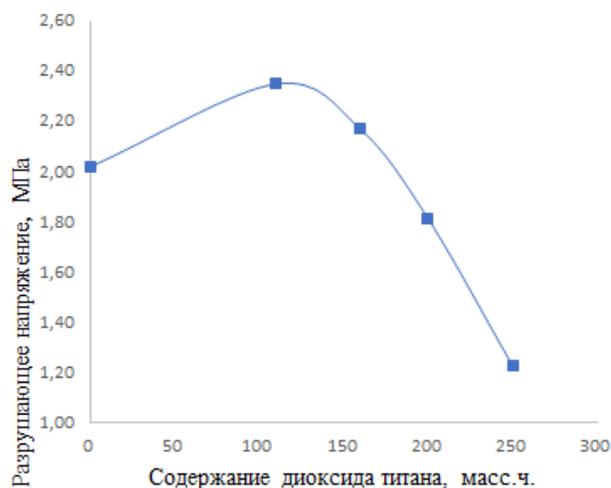


Рисунок 1. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии от содержания диоксида титана в образце

Еще одним довольно популярным наполнителем является пирогенный диоксид кремния, получивший название аэросил. Он представляет собой диоксид кремния высокой чистоты, обработанный гексаметилдисилазаном. При обработке многие поверхностные гидроксильные группы на диоксиде кремния заменяются на триметилсилильные группы, что придает кремнезему сильно гидрофобные свойства. В связи с этим в ходе данного исследования в дальнейшем будут проведены испытания пеноматериала ПЭН-И-150, модифицированного аэросилом, на водопоглощение. При введении небольшого количества (до 1 масс. ч.) наполнителя в композит наблюдается снижение плотности.

Таблица 1. Влияние содержания аэросила в образце на плотность.

Содержание аэросила, масс. ч.	Плотность, кг/м ³
0	138,3
1	135,6

Среди дисперсных наполнителей широкое применение нашли стеклосферы. Они представляют собой инертные, сферические кварцевые частицы, наполненные воздухом, отличающиеся высокой твердостью. Стеклосферы были разработаны для снижения себестоимости пластиков, а также для увеличения объема и снижения веса и плотности готового изделия. Уменьшение плотности состава связано с тем, что, несмотря на большую плотность стекла по сравнению со смолой, микросферы содержат вакуумные полости, при учете объема которых конечная плотность состава уменьшается. Введение стеклосфер в пеноматериалы не дало желаемого результата, так как в ходе эксперимента можно было наблюдать увеличение плотности, сопровождаемое снижением прочностных характеристик, однако это позволило задуматься над новым ответвлением в исследовании композиционных материалов.

Было принято решение отказаться от использования в рецептуре материала ПЭН-И порофора, заменив его микросферами. Таким образом были получены материалы, которые можно отнести к сферопластикам. Сферопластики – это композиционные материалы на основе полимерных

связующих, основным наполнителем которых являются полые микросферы. Такие композиты сочетают в себе низкую плотность и теплопроводность с высокими механическими характеристиками, что объясняет их широкое применение в судо- и авиастроении. В последнее время сферопластики рассматриваются еще и в качестве перспективных материалов для теплоизоляции технологического оборудования и трубопроводов, а также для их защиты от воздействия экстремальных температур в диапазоне $-196...+800-900^{\circ}\text{C}$ [2].

Экспериментально было подтверждено, что с увеличением количества наполнителя плотность композитов уменьшалась.

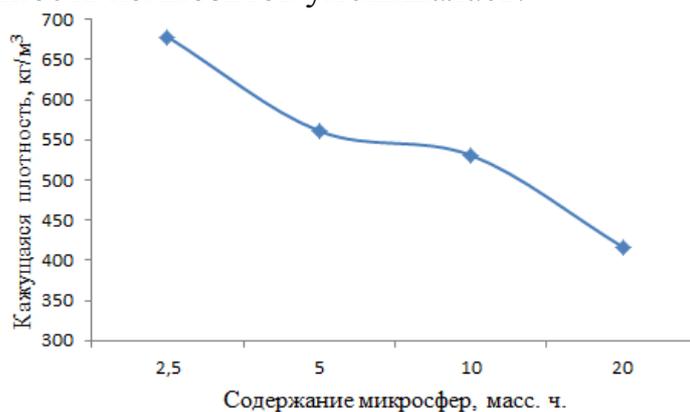


Рисунок 2. Зависимость плотности от содержания микросфер в образце

Стоит отметить, что значение разрушающего напряжения при сжатии тоже падает, однако оно все еще превышает показатели пеноматериалов. Целью ближайших исследований является введение достаточного количества микросфер в композит для приближения значений плотности пенопластов и сферопластиков, чтобы иметь возможность сравнить прочностные характеристики этих двух материалов, так как уже можно заметить, что увеличение содержания наполнителя приводит к тому, что сферопластик начинает по своей структуре приближаться к пеноматериалу.

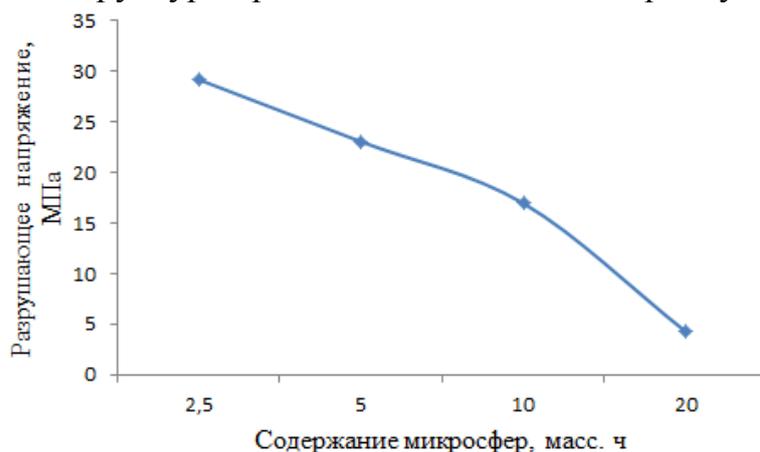


Рисунок 3. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии от содержания микросфер в образце

Таким образом, разработка и модификация ПКМ является достаточно перспективным направлением. Полимерные композиционные материалы

нашли применение в различных отраслях промышленности, что оправдывает актуальность исследований в этой области.

Литература

- [1] Берлин, А. А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров / А. А. Берлин, Шутов Ф. А. – Москва : Химия, 1978. 296 с.
- [2] Яковенко, Т. В. Сферопластики как термоизолирующие защитные материалы промышленного назначения / Т. В. Яковенко, Г. К. Яруллина, И. В. Гарустович, О. Н. Шишилов, Н. О. Мельников // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. XXX. - № 8. – С. 71-73.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю доценту кафедры химической технологии полимеров Д.А. Панфилову за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Тульский Г.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: egor.tulsk@gmail.com*

В настоящее время широко распространены материалы на основе полимеров и полимерных композитов в силу огромного спектра из возможного применения. Полимерные материалы обладают множеством ценных и уникальных свойств и используются в большом числе областей жизни человека – пленки, покрытия, резинотехнические изделия. Один из распространённых способов применения полимеров – конструкционные пеноматериалы [1].

В данной работе проведены исследования влияния гидроксилсодержащих соединений на свойства получаемых пеноматериалов на основе полиакриламида. Для изучения возможности модификации полимерных композитов выбранного класса соединений были взяты триметилпропан и полиэтиленгликоль-6000.

В ранее проводимых исследованиях была установлена возможность пластификации полиакриламида выбранными соединениями. При введении триметилпропана и полиэтиленгликоля в композиции полиакриламида температура стеклования понижалась [2, 3].

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии показал наличие химического взаимодействия полимера и модификаторов. Кривые ДСК изображена на рисунках 1, 2.

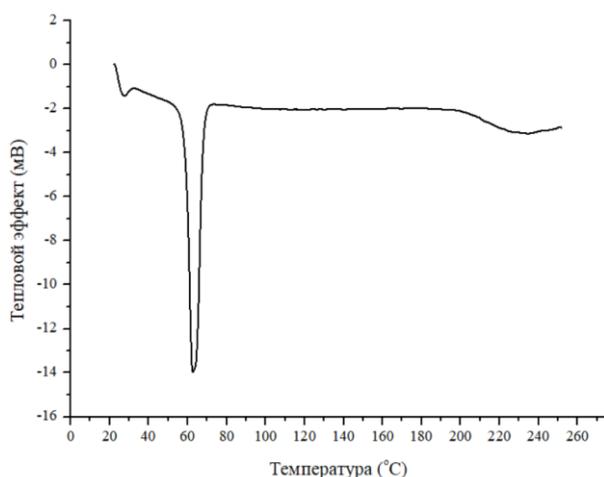


Рисунок 1. ДСК-кривая композиции полиакриламида и полиэтиленгликоля

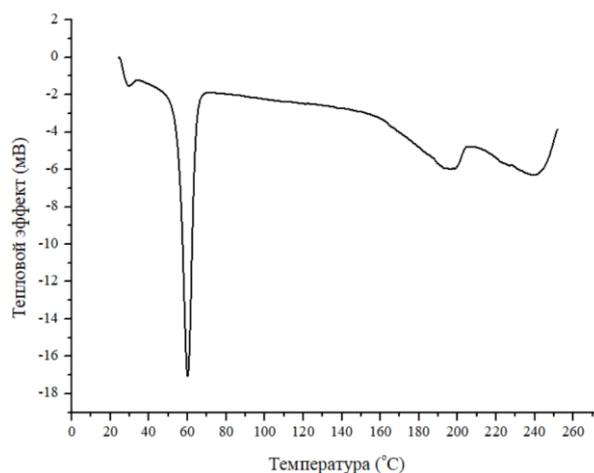


Рисунок 2. ДСК-кривая композиции полиакриламида и триметилпропана

Наличие минимумов на кривых при температурах 230° С для композиции с полиэтиленгликолем, 190° С и 240° С для композиции с

триметилпропаном свидетельствуют об эндотермическом эффекте протекания реакции имидзации и взаимодействия полиакриламида с модификатором.

Получение газонаполненных материалов проводилось с помощью термообработки композиции, состоящей из полимерной матрицы – полиакриламида, модификатора – триметилпропана или полиэтиленгликоля, газообразователя – щавелевой кислоты. Температура обработки составляла 230° С при выдержке на протяжении 2 часов в закрытых формах для вспенивания.

На рисунках 3, 4 приведены микрофотографии полученных материалов.

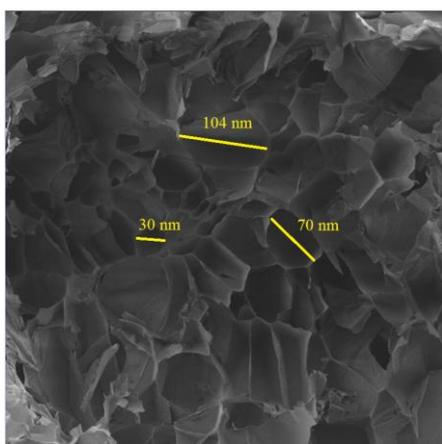


Рисунок 3. Микрофотография композиции, модифицированной триметилпропаном.

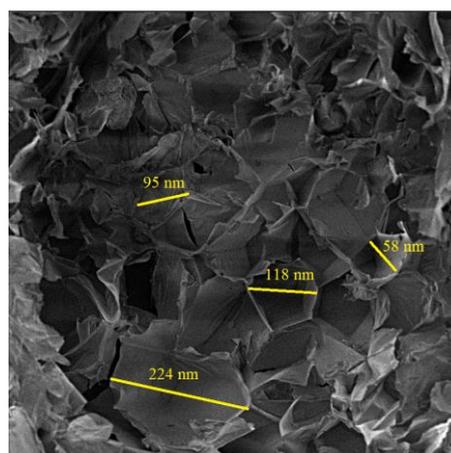


Рисунок 4. Микрофотография композиции, модифицированной полиэтиленгликолем.

Материалы имеют открытую ячеистую структуру с размером ячеек от 30 до 224 нм.

Физико-механические свойства полученных газонаполненных материалов при различном содержании модификаторов приведены в таблице 1 и таблице 2.

Таблица 1. Свойства композиций, модифицированных триметилпропаном

Свойство	Материалы, модифицированные триметилпропаном			
	5 масс.ч.	10 масс.ч.	15 масс.ч.	20 масс.ч.
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	3,5±0,9	3,9±0,9	21,9±3,1	10,4±1,7
Плотность, кг/м ³	231,0±36,6	380,5±19,9	738,3±49,9	770,5±30,2

Таблица 2. Свойства композиций, модифицированных полиэтиленгликолем

Свойство	Материалы, модифицированные полиэтиленгликолем			
	5 масс.ч.	10 масс.ч.	15 масс.ч.	20 масс.ч.

Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	1,2±0,1	2,2±0,5	3,9±0,9	1,4±0,3
Плотность, кг/м ³	125,0±11,1	213,9±15,4	294,6±19,9	167,2±18,9

Полученные данные показывают, что выбранные гидроксилсодержащие вещества могут использоваться как модификаторы для композиций полиакриламида, так как влияют на физико-механические свойства. Триметилпропан, как было показано методом ДСК, способен интенсивно реагировать со звеньями полиакриламида и создавать плотную пространственную структуру с полиакриламидом, о чем свидетельствуют высокие плотности и высокие разрушающие напряжения. Полиэтиленгликоль взаимодействует с полиакриламидом слабее, однако имеет высокий пластифицирующий эффект для данных композиций, что было изучено в раннее проводимых исследованиях [1] и подтверждают данные о более низкой плотности полученных образцов материалов.

Литература

- [1] Клемпнер Д. Полимерные пены и технологии вспенивания: пер. с англ. СПб.: Профессия, 2009. 600 с.
- [2] Тульский Г.В., Литосов Г.Э. Исследование пластификации полиакриламида гидроксилсодержащими соединениями. Сборник тезисов XII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки - 2022». с. 166.
- [3] Литосов Г.Э., Лавров Н.А., Дворко И.М., Чистяков Н.А., Муравский А.А. Модификация полиакриламида гидроксил-и карбоксилсодержащими соединениями. Пластические массы. – 2020. – С. 25-28.

КАПСУЛИРОВАНИЕ ПАРАФИНА В ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Шохина Д.А., Киреев М.В., Пермякова А.О.

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9
e-mail: diashalex92@gmail.com*

В настоящее время развитие технологий во всем мире повышает спрос на тепловую энергию, поэтому актуальной задачей является поиск новых источников такой энергии и способов ее хранения. Одним из способов накопления энергии, может быть, использование материалов с изменяемыми фазовыми состояниями (PCM – Phase Change Materials). Такие материалы способны совершать фазовые переходы в определенном интервале температур, что даёт возможность аккумулировать тепловую энергию [1, 2].

Наиболее часто в качестве PCM используются парафины, обладающие рядом таких свойств, как доступность, экологичность и небольшой перепад температур между точкой плавления и точкой затвердевания [3].

Материалы с изменяемым фазовым состоянием находят широкое применение в таких областях как охлаждение пищевых продуктов, тепловые системы космических кораблей, текстильная промышленность [4]. Не менее интересным применением является область строительства, где микрокапсулы могут быть внедрены в бетонные смеси, стеновые плиты или цементные растворы для удовлетворения энергетических потребностей здания в охлаждении, отоплении, кондиционировании воздуха, вентиляции, системах горячего водоснабжения и освещения. Встраивание микрокапсул PCM в бетон улучшает тепло- и звукоизоляцию стен [5].

Большинство материалов с изменяемым фазовым состоянием растекаются при плавлении, тем самым ограничивая возможности их применения. Эту проблему можно решить путем капсулирования PCM в различных оболочках. Кроме того, такой подход позволяет увеличить устойчивость к механическим воздействиям, повышенным температурам и большинству химикатов. А небольшой размер капсул позволяет эффективно применять их в самых различных областях.

В данной работе проводилось исследование оптимального состава высокопористого материала, изготовленного путём полимеризации дисперсионной среды обратной высококонцентрированной эмульсии (ВКЭ) на основе сополимеров стирола и дивинилбензола (Sigma-Aldrich), для капсулирования парафина. В качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) был использован сорбитан моноолеат Span 80 (Fluka), инициатором полимеризации выступил пероксодисульфат аммония (Sigma-Aldrich). В полимерную матрицу был включен парафин твердый (П-2, РусХим) путем его плавления и пропитки матрицы при постоянной температуре 65 °С и атмосферном давлении.

Органическая фаза, которая являлась дисперсионной средой высококонцентрированной обратной эмульсии, состояла из смеси сомономеров стирола и дивинилбензола в объемном соотношении 9:1. Стабилизатором данной эмульсии было выбрано ПАВ сорбитан моноолеат (Span 80) в количестве 0,5 об.% от общего объема эмульсии. Дисперсной фазой являлась бидистиллированная вода, доля которой составляла 80 - 95 об.% от общего объема эмульсии.

Для проведения процесса полимеризации в систему вводился инициатор радикальной полимеризации пероксодисульфат аммония. Так как пероксодисульфат аммония является водорастворимым, его добавляли в дисперсную фазу, а концентрация инициатора полимеризации составляла 3 мас.% от совокупной массы сомономеров.

Для получения исходной ВКЭ в емкость с органической фазой с помощью перистальтического насоса добавляли водную фазу со скоростью 3 мл/мин при постоянном перемешивании верхнеприводной мешалкой со скоростью 1200 об/мин. Процесс проводился при комнатной температуре. После окончания добавления водной фазы, содержащей инициатор полимеризации, емкость с эмульсией помещали в муфельную печь для проведения процесса полимеризации при температуре 65 °С. Затем полученные сополимеры стирола и дивинилбензола оставляли в печи при той же температуре до полного удаления водной фазы для образования высокопористого полимерного материала.

На рисунке 1 представлено СЭМ-изображение полученного высокопористого полимерного материала. А также на рисунке 2 приведена диаграмма распределения пор-отверстий и пор-пустот по размерам для образца с 95 об.% воды.

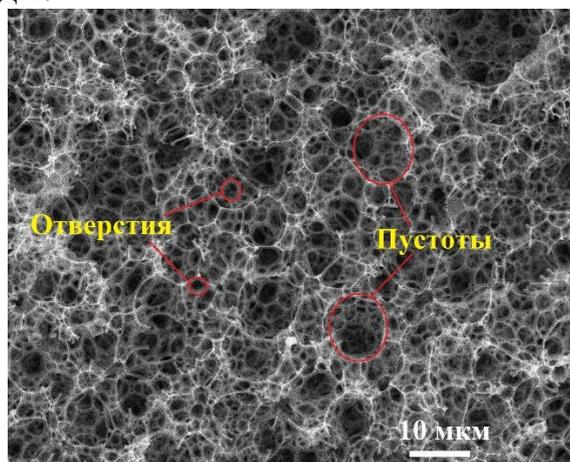


Рисунок 1. Микрофотография высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола с составом исходной эмульсии: 90% воды и 0,5 об.% ПАВ

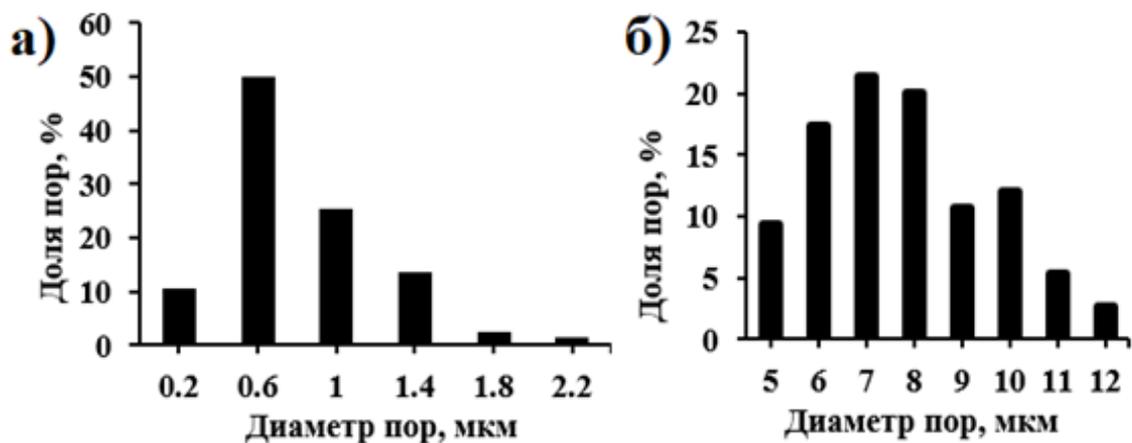


Рисунок 2. Диаграмма распределения (а) пор-отверстий и (б) пор-пустот по размерам в полимерной матрице

Капсулирование парафина в высокопористую матрицу

Композитные РСМ парафин/полимерная матрица изготавливались методом пропитки. Для пропитки были взяты полимерные образцы кубической формы с размером граней 1 см, которые были предварительно взвешены. Парафин был расплавлен и поддерживался в жидком состоянии при температуре 100 ± 5 ° С при атмосферном давлении. Затем, образец полимера погружался в жидкий парафин на 5 часов для полной пропитки пор матрицы. Для удержания высокопористого полимера в объеме жидкости использовалась конструкция из тонкой проволоки с грузом. После пропитки образцы снова были взвешены, из чего были получены данные по количеству поглощенного парафина. В сравнительной таблице 1 представлены полученные данные для образцов полимера с разным соотношением стирол : дивинилбензол в составе исходных ВКЭ.

Таблица 2. Сравнительная таблица образцов с разным соотношением стирол : дивинилбензол, полученных из исходных эмульсий состава: 0,5 об.% Span80 и 90 об.% воды

Стирол: дивинилбензол	Масса до пропитки, m_0 , г	Масса после пропитки, m_1 , г	m_1/m_0
1:1	0,0553	0,3019	5,5
2:1	0,0195	0,1271	6,5
3:1	0,0285	0,2291	8
4:1	0,0204	0,1271	6,2
9:1	0,0503	0,4779	9,5

Полученные образцы высокопористых полимерных материалов, имели два вида пор. Крупные — поры-пустоты образовывались при удалении дисперсной фазы эмульсии в процессе сушки. Мелкие — поры-отверстия, образовывались в местах частичной коалесценции капель эмульсии. Полученные микроизображения высокопористых полимеров использовались

для определения среднего диаметра пор-отверстий и пор-пустот построения распределения пор по размерам

Также были пропитаны образцы с соотношением 9:1 (стирол : дивинилбензол) и содержанием воды в исходной ВКЭ 75 – 95%. Данные по их пропитке приведены в таблице 2.

Таблица 3. Сравнительная таблица образцов с разной долей воды в исходной эмульсии при составе: 0,5 об.% Span80 и соотношении 9:1 (стирол : дивинилбензол)

Доля воды, об. %	Масса до пропитки, m_0 , г	Масса после пропитки, m_1 , г	m_1/m_0
75	0,0865	0,3423	3,9
80	0,0541	0,2772	5,1
90	0,0503	0,4779	9,5
95	0,0230	0,3300	14,35

В ходе работы было выяснено, что наиболее подходящим для капсулирования парафина является образец состава: 0,5 об.% Span80, 95 об.% воды с соотношением 9:1 (стирол : дивинилбензол). За счет большего объема испаряющаяся вода образует большую площадь поверхности внутри полимерной матрицы, что позволяет капсулировать большее количество парафина, а малый размер пор предотвращает вытекание при смене фазового состояния за счет капиллярного эффекта.

Литература

- [1] F. Tan and C. Tso, “Cooling of mobile electronic devices using phase change materials,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 24, no. 2-3, pp. 159–169, 2004.
- [2] S. Mondal, “Phase change materials for smart textiles—an overview,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 28, no. 11-12, pp. 1536–1550, 2008.
- [3] Кулиева Л.Э., Королева М.Ю. Капсулирование предельных углеводородов в высокопористых наноматериалах. *Успехи в химии и химической технологии*, 2022. С. 135-137.
- [4] Y. Lin, Y. Jia, G. Alva, and G. Fang, “Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 2730–2742, 2018.
- [5] Y. Konuklu, M. Ostry, H. O. Paksoy, and P. Charvat, “Review on using microencapsulated phase change materials (PCM) in building applications,” *Energy and Buildings*, vol. 106, pp. 134 –155, 2015.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю Королёвой М.Ю. и аспиранту кафедры наноматериалов и нанотехнологии Кулиевой Л.Э. за внимание к работе и своевременную поддержку.

СЕКЦИЯ 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В МЕДИЦИНЕ, ФАРМАКОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ

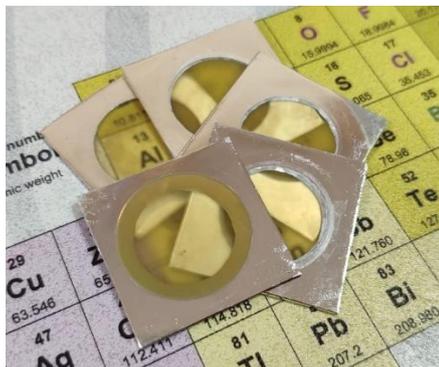
РАЗРАБОТКА РУЧНОГО ЛИПОСОМАЛЬНОГО ЭКСТРУДЕРА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Ануфриев И.Е.

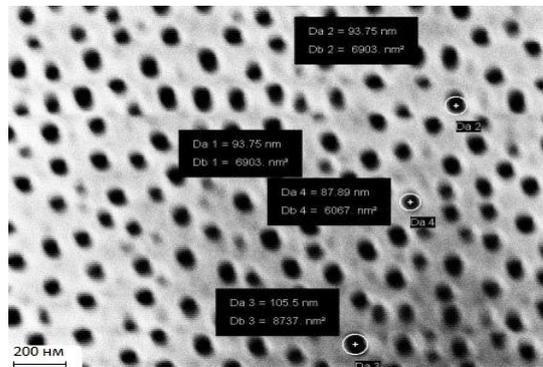
*ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», 197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5
e-mail:ilya_anufriev_00@mail.ru*

Исследования в области медицинских препаратов всегда направлены на создание эффективных методов лечения и предотвращения болезней, а также на уменьшение побочных действий данной терапии. Использование липосом в качестве транспорта и защитной оболочки внутри организма имеет хорошие перспективы, так как эти везикулы позволяют порционно доставлять действующее вещество в нужную область организма без вреда здоровым тканям[1-4]. Липосомы биосовместимы, а технология их создания давно известна и проста в освоении. Для использования их в медицинских целях, необходимо придать им размер, позволяющий беспрепятственно передвигаться в кровеносной системе, одним из лучших методов создания малых липидных везикул служит метод экструзии[5]. В данном методе используется специальный прибор, экструдер, который создает максимального гомогенные везикулы необходимого размера. На данный момент таких приборов немного, и все они зарубежного производства[6].

В настоящей работе был проведен анализ существующих моделей экструдеров, оценены их плюсы и минусы. Была предложена модель собственного ручного липосомального экструдера, отличающаяся большим размером гомогенизируемой жидкости и конструкцией крепления фильтра. Отработана технология изготовления мембран на основе пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) [7], используемых в экструдере для гомогенизации липосом. ПАОА представляет собой наноструктурную модификацию оксида алюминия, реализованную методом электрохимического анодирования на поверхности алюминия. Данный материал прочен, химически инертен, легок в производстве и обращении, это делает его перспективным материалом для использования в качестве фильтра. Мембраны синтезировались методом электрохимического анодирования алюминия в растворе электролита на основе неорганических кислот [8-10]. Размер пор фильтра задавался условиями анодирования [8-11] и варьировался в диапазоне 50 - 200 нм (рис 1).



а) Фото мембраны ПАОА. Фольга толщиной 500 мкм



б) РЭМ-изображение ПАОА.
Электролит на основе щавелевой
кислоты

Рисунок 1. Мембраны пористого оксида алюминия

В результате данной работы был собран экструдер, успешно прошедший проверку в НИЛ нанотехнологий, центре экспериментального биомоделирования института экспериментальной медицины ФГБУ "НМИЦ им. В. А. Алмазова" Минздрава России. Отработана технология создания фильтров для экстракции. Себестоимость разработанного набора для гомогенизации липосом оказалась более чем в два раза дешевле аналогов.

Литература

- [1] Вистельник, А. В., Ханин, А. Л. // Медицина в Кузбассе 2014. Т. 13. № 2. С. 7–16.
- [2] Gabizon, A. et al. Tumor Cell Targeting Of Liposome Entrapped Drugs With Phospholipid Anchored Folic Acid PEG Conjugates // Adv. Drug Deliv. Rev. 2004. V. 56. P. 1177–1192.
- [3] Cusi, M. G. Efficient Delivery Of DNA To Dendritic Cells Mediated By Influenza Virosomes / M. G. Cusi et al. // Vaccine. 2004. V. 22. P. 735–739.
- [4] Gorodetsky, R. et al. Liposome Transduction Into Cells Enhanced By Haptotactic Peptides (Haptides) Homologous To Fibrinogen Ctermini // J. Control. Release. 2004. V. 95. Pp. 477–488.
- [5] Shah, V. M., Nguyen, D. X., Patel, P., Cote, B., Al-Fatease, A., Pham, Y., Huynh, M. G., Woo Y., Alani, A. W. Liposomes Produced By Microfluidics And Extrusion: A Comparison For Scale-Up Purposes // Nanomedicine. 2019. № 18. P. 146–156.
- [6] Дмитриева, М. В. и др. Метод экструзии в технологии получения липосом // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2020. № 3. С. 87–96.
- [7] Сокол, В. А. Особенности роста пористого оксида алюминия // Доклады БГУИР. 2003. № 1 (1).
- [8] Муратова Е.Н. Физика и химия стекла. Т. 39. № 3. С. 473-480. (2013)
- [9] Муратова Е.Н. и др., Физика и химия стекла, Т.43, №2, С. 207-215. (2017)
- [10] Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование / Практикум. Под ред. В.А. Мошников, О.А. Александровой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. 248 с.
- [11] Диагностика материалов методами сканирующей зондовой микроскопии / Уч. пособие. Под ред. Проф. В.А. Мошников. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2012. 172 с.

О СПОСОБЕ ПОЛУЧЕНИЯ СУММЫ ФУРАНОКУМАРИНОВ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО

Беспалов Д.С.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
den_chim@mail.ru*

Борщевик Сосновского (лат. *Heracléum sosnówskyi*) – растение с неоднозначной репутацией. С одной стороны, его неконтролируемое разрастание представляет серьёзную угрозу для биологического разнообразия. Кроме того, общеизвестны его ядовитые свойства [2]. Вместе с тем, в растении заложен грандиозный потенциал физиологически активных начал, представляющих интерес для науки и медицины [5]. Отсюда вытекает исключительная актуальность темы переработки борщевика Сосновского в полезные продукты.



Рисунок 1. Разрастание *Heracléum sosnówskyi* в Средней полосе России и Европе [4].

Сейчас медикаменты для лечения витилиго (лейкодермии) на основе фуранокумаринов производится в виде галеновых препаратов из плодов амми большой (лат. *Ámmi május*), содержащей по данным Регистра лекарственных средств России лишь около 2% активных начал. По литературным данным [4] *Heracléum sosnówskyi* содержит до 6% активных начал в пересчёте на сухое вещество. Это делает *Heracléum sosnówskyi* перспективным источником фуранокумаринов.

Фуранокумарины *Heracléum sosnówskyi* исследовались и ранее [1,3-7]. Наиболее распространены способы выделения фуранокумаринов, основанные на экстракции органическими растворителями [1,5-7]. Также имеются данные об опытах по совместному выделению пектина и фуранокумаринов методом гидролиза растительной ткани *Heracléum sosnówskyi* [4]. Извлечение при этом ведётся подкисленной водой.

Данное исследование предлагает новый способ получения суммы фуранокумаринов *Heracléum sosnówskyi*, основанный на экстракции ЛРС

раствором щёлочи, исходя, непосредственно, из свежего растения. Метод не использует дорогого оборудования и легко может быть осуществлён в промышленных масштабах. Кроме того, он может быть применён даже в полевых условиях для изучения содержания кумариноподобных начал в образцах произрастающего на месте борщевика.

Цель: Создание новой лабораторной методики по выделению суммы фуранокумаринов *Heracléum sosnówskyi* из свежего растения, не использующей органические растворители.

Задачи:

- Изучить существующую литературу,
- Провести экстракцию растительного сырья и выделить растительные фуранокумарины

Объект исследования: трава (стебли, листья, цветки) *Heracléum sosnówskyi*.

Предмет исследования: экономически выгодные способы получения суммы фуранокумаринов *Heracléum sosnówskyi*.

ИЗОБРЕТЕНИЕМ является методика получения суммы фуранокумаринов *Heracléum sosnówskyi*, отличающаяся от описанных ранее тем, что экстракция проводится разбавленным водным раствором щёлочи при нагревании, а в качестве сырья берутся свежие части растений.

Экспериментальная часть

В экспериментальной части исследования приведена разработанная методика получения суммы фуранокумаринов *Heracléum sosnówskyi*.

1. СБОР СЫРЬЯ

Сбор сырья производился в начале июля, в Ленинградской области. Предпочтение отдавалось зацветающим растениям без внешних дефектов. Сбор производился в солнечную сухую погоду, поскольку при ярком освещении количество фуранокумаринов в тканях и соке растений максимальное. Собиралось всё растение целиком.

2. ВЫДЕЛЕНИЕ ФУРАНОКУМАРИНОВ

Очищенная от грязи свежая трава (стебли, листья, цветки)* *Heracléum sosnówskyi* (всего было использовано 10,4 кг сырья) измельчалась и порционно помещалась в круглодонную колбу объёмом 1 л. Затем порция сырья заливалась 0,7 л 0,1М раствора NaOH и колба нагревалась в кипящей водяной бане 3 часа с обратным холодильником. После этого использованное сырьё отбрасывалось, а экстракт профильтровывался сперва через марлю, потом – через бумажный складчатый фильтр. Полученный таким образом экстракт был совершенно прозрачен, имел красивый рубиновый цвет и специфический запах. Он, в свою очередь, вновь подогревался на кипящей водяной бане около 5 минут, после чего добавлялся равный объём 0,1М раствора HCl, при чём наблюдалось выделение хлопьевидного осадка и зелёная опалесценция. Раствор вместе с осадком нагревался на водяной бане

ещё 15 минут, после чего охлаждался. Через 2 часа тонкий осадок полностью созревал. Раствор декантировали, а осадок многократно промыли дистиллированной водой. Отфильтрованный осадок был собран и высушен. Выход 17,11 г. Следовательно, в 1 кг зелёной массы *Heracléum sosnówskyi* содержится 1,65 г. суммы фуранокумаринов.

*Замечание: В ходе серии предварительных холостых опытов было выяснено, что при длительном кипячении мясистые черешковые части листьев способны давать продукты гидролиза растительной ткани, которые при охлаждении экстракта превращаются в трудноотделяемую густую слизь. Поэтому при проведении экстракции большого количества сырья из него предварительно удалялись нижние части стеблей и черешки листьев *Heracléum sosnówskyi*.



Рисунок 2 Листья до и после экстрагирования



Рисунок 3. Осадок фуранокумаринов, выпавший при подкислении экстракта



Рисунок 4. Образец полученной суммы фуранокумаринов

Вывод

Heracleum sosnowskyi превосходит другие виды по процентному содержанию фуранокумаринов, потому является их перспективным источником.

Используя химические свойства активных начал борщевика Сосновского, их можно выделять из щелочного раствора при подкислении.

Из всех зелёных частей растения в качестве сырья следует предпочесть зацветающие верхушки и листья без черешков.

Предложенный лабораторный способ по выделению суммы фуранокумаринов *Heracleum sosnowskyi* является наиболее экономичным из описанных, поскольку не использует органические растворители.

Полученная сумма фуранокумаринов легко может быть разделена на отдельные составляющие путём хроматографии [5]. В перспективе изучение её фармацевтического действия и подбор лучшей лекарственной формы для неё.

Литература

- [1] Есбатыр А.Е., Корулькин Д.Ю. Выделение кумаринов для использования в фармацевтической промышленности- Вестник КазНМУ №4-2016
- [2] Журба О.В., Дмитриев М.Я. Лекарственные, ядовитые и вредные растения. - М.: КолосС, 2008. – 512 с.
- [3] Кирилл Ткаченко. Борщевик Сосновского: растение-терминатор или культура будущего? / Кирилл Ткаченко./ Журнал "Коммерсантъ Наука" (30.09.2020). [Электронный ресурс]. URL: https://elementy.ru/nauchno-populyarnaya_biblioteka/435518/Borshchevik_Sosnovskogo_rastenie_terminator_ili_kultura_budushchego (дата обращения 2.09.2021).
- [4] Купов И. С., Золотарева М. С. Разработка метода выделения пектина и фуранокумаринов из борщевика Сосновского – материалы Открытой городской научно-практической конференция «Инженеры будущего» 18–20 апреля 2019 года среди работ учащихся школ г. Москвы. – 2019.
- [5] Орлин Н.А. Об извлечении кумаринов из борщевика. - Успехи современного естествознания. – 2010. – № 3. – С. 13-14;
- [6] Фархутдинов Р.Г., Кудашкина Н.В., Зайнуллин Р.А., Хасанова С.Р., Латыпова Г.М., Иванов И.И., Основы фитохимического анализа: учебное пособие// Уфа: РИЦ БашГУ, 2016. - 288 с.
- [7] Юрлова Л. Ю., Черняк Дарья Михайловна, Кутовая О. П., Фурукумарины *Heracleum sosnowskyi* и *Heracleum moellendorffii* // ТМЖ. 2013. №2 (52).

ПОИСК ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ СИСТЕМ ГЛУБОКО ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ САХАРОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Воробьев М.А., Штольман Е.А., Меркушева С.С.

*Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 14
email: maksim.vorobev@spcpi.ru*

Одна из основных задач современной области физико-химических методов анализа заключается в поиске эффективных, доступных, нетоксичных и экологически чистых сред для проведения исследований и контроля качества производимой продукции [1]. В последние годы все большую популярность среди экстрагирующих сред приобретают глубокие эвтектические растворители (ГЭР) (deep eutectic solutions - DES) [2].

Глубоко эвтектические растворители сегодня выступают экологически чистой и технологически безопасной альтернативой ионным жидкостям и органическим растворителям [3] как экстрагирующие среды при проведении анализов [4] и в сфере контроля качества [5]. Эти вещества представляют собой гомогенную смесь компонентов определенного количественного состава в расплавленном и гетерогенную в твердом состоянии, называемую эвтектической смесью. Глубоко эвтектические растворители имеют массу преимуществ перед своими аналогами, наиболее важными из которых являются доступность, безопасность, простота в использовании и широкая вариативность свойств, а из физико-химических свойств - низкая температура плавления, растворимость в большинстве веществ-загрязнителей, высокая стабильность соединений и низкая летучесть. [6]

ГЭР представляет собой смесь двух и более компонентов, являющихся кислотами и основаниями по Льюису, которые образуют эвтектическую смесь - мелкодисперсную механическую смесь кристаллов разнородных веществ. Эвтектика - термин, обозначающий систему эвтектического состава (состава, который характеризуется наивысшей текучестью и наименьшей температурой плавления для данной совокупности веществ) в жидком (эвтектический раствор) или в твердом (эвтектический сплав) состоянии. [7].

В последнее время ГЭР получили широкое распространение не только как эффективные экстрагенты, но как различные аналитические и реакционные среды в других направлениях [8].

Актуальность данной работы заключается в изучении физико-химических свойств двухкомпонентных систем глубоко эвтектических растворителей на основе глюкозы.

Цель работы состояла в синтезе глубоко эвтектических растворителей на основе ряда сахаров и органических кислот, определение температуры плавления кристаллизации смесей, точки эвтектики для исследуемых соотношений и построены диаграммы состояний для двухкомпонентных систем. В ходе исследования использовалась глюкоза, и органические кислоты: щавелевая и яблочная.

Для построения фазовых диаграмм использовался метод термического анализа. Компоненты смешивались в рассчитанных мольных соотношениях, взвешивались на аналитических весах, после чего нагревались в термоблоке до полного сплавления компонентов и образования гомогенной смеси. После плавления расплавы помещались в штатив и осуществлялось измерение температур расплавов при помощи термометров через фиксированные промежутки времени в ходе естественного воздушного охлаждения. По полученным данным осуществлялось построение кривых охлаждения и фазовых диаграмм состояния.

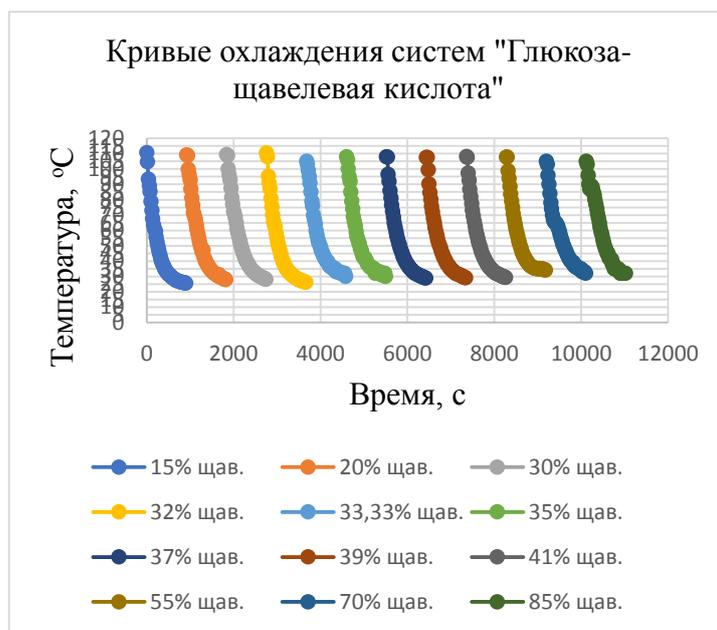


Рисунок 1. Кривые охлаждения системы «глюкоза – щавелевая кислота»

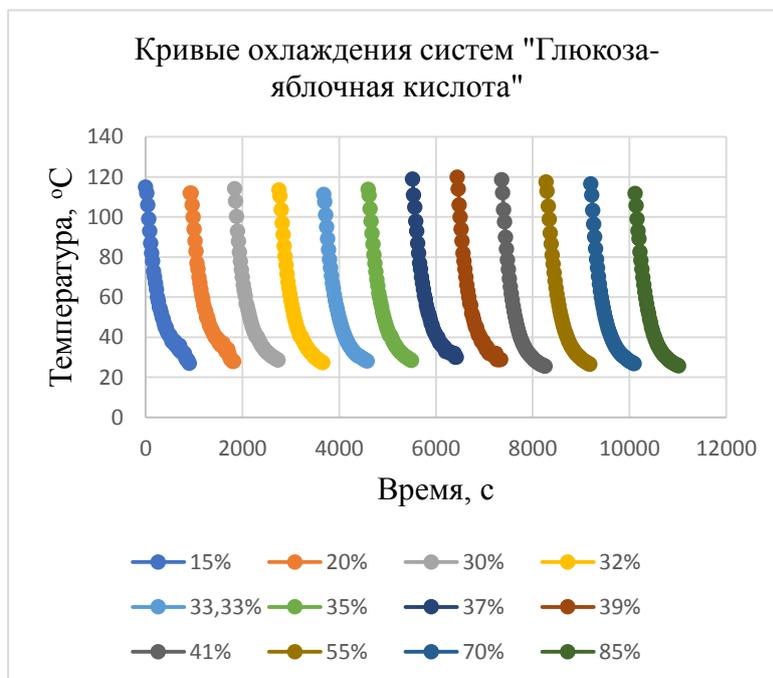


Рисунок 2. Кривые охлаждения системы «глюкоза – яблочная кислота»



Рисунок 3. Диаграмма плавкости системы “глюкоза – щавелевая кислота”.



Рисунок 4. Диаграмма плавкости системы “глюкоза – яблочная кислота”

На основании проведенной работы были установлены эвтектические соотношения для систем «Глюкоза-яблочная кислота» и «Глюкоза-щавелевая кислота» и температуры их образования. Температура полной кристаллизации образца с щавелевой кислотой составила около (-2) °C, температура полной кристаллизации образца с яблочной кислотой составила около 6 °C. Образцы обладают относительно невысокой температурой образования и низкой температурой полной кристаллизации, а также достаточными вязко-текучими свойствами для их использования в качестве сорбирующих сред.

Проведенные исследования затрагивают перспективную область научного знания о системах, компоненты которых образуют эвтектики, а потому обладают уникальными физико-химическими свойствами, наиболее полезными из которых являются высокая сорбирующая способность, низкая температура плавления и вязкость.

Данные свойства могут позволить создавать инертные среды-носители для веществ, обладающих биологической активностью, что делает их потенциально пригодными для использования в качестве лекарственных форм для активных фармацевтических субстанций.

Литература

- [1] Shishov, A. Pochivalov, L. Nugbienyo, V. Andruch, A. Bulatov, Deep eutectic solvents are not only effective extractants, *TrAC Trends Anal. Chem.* (2020) 115956.
- [2] K. Xu, Y. Wang, Y. Huang, N. Li, Q. Wen, A green deep eutectic solvent-based aqueous two-phase system for protein extracting, *Anal. Chim. Acta.* 864 (2014) 9–20.
- [3] J.J. Li, H. Xiao, X.D. Tang, M. Zhou, Green Carboxylic Acid-Based Deep Eutectic Solvents as Solvents for Extractive Desulfurization, *Energy and Fuels.* 30 (2016) 5411– 5418.
- [4] G. Li, T. Zhu, K.H. Row, Isolation of Ferulic Acid from Wheat Bran with a Deep Eutectic Solvent and Modified Silica Gel, *Anal. Lett.* 50 (2017) 1926–1938.
- [5] R. Germani, M. Orlandini, M. Tiecco, T. Del Giacco, Novel low viscous, green and amphiphilic N-oxides/phenylacetic acid based Deep Eutectic Solvents, *J. Mol. Liq.* 240 (2017) 233–239.
- [6] Tan Ting, Qiao Xin, Wan Yiqun, Qiu Hongdeng, Deep eutectic solvent: a new kind of mobile phase modifier for hydrophilic interaction liquid chromatography, *Chinese Journal of Chromatography* (2015) 934-937.
- [7] Shishov, A., Bulatov, A., Locatelli, M., Carradori, S. & Andruch, V. Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. *Microchem. J.* 135, 33–38 (2017).
- [8] Y.L. Chen, X. Zhang, T.T. You, F. Xu, Deep eutectic solvents (DESs) for cellulose dissolution: a mini-review, *Cellulose.* 26 (2019) 205–213.

Работа выполнена на кафедре физической химии с согласия зав. кафедрой физ. и колл. химии ФГБОУ ВО СПХФУ М.А. Радина. Автор выражает благодарность своему научному руководителю А.С. Чухно за внимание, помощь при работе с материалами и публикации работы. Автор благодарит кафедру физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО СПХФУ за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций преподавателей.

ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ПЕРСПЕКТИВНОГО ХЕМОСЕНСОРА НА АММИАК И ОРГАНИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Галкина Д.В.

*Дальневосточный федеральный университет,
Россия, 690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10
e-mail: galkina.dv@students.dvfu.ru*

В настоящее время анализ летучих соединений является одним из самых перспективных методов оценки здоровья человека. Известно, что при заболеваниях, связанных с нарушением азотистого обмена, например, хроническая почечная недостаточность, острая лучевая болезнь, рак, в выдыхаемом воздухе присутствует аммиак и органические амины, которые являются биомаркерами заболеваний. Разработка сенсорного устройства для индикации эндогенных соединений азота будет способствовать ранней диагностике и выявлению заболеваний, что полностью соответствует идеологии Национальной технологической инициативы по направлению HealthNet (персонализированная медицина) [1].

В ходе исследования структурных, люминесцентных и прочих свойств о-гидроксидибензоилметаната дифторида бора (HODVMBF_2) (см. рис. 1) было установлено, что данное соединение является перспективным для обнаружения гидратированного аммиака благодаря способности взаимодействовать с акцепторами протонов [2].

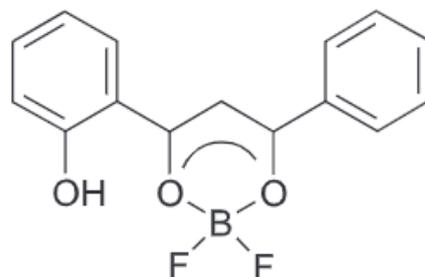


Рисунок 1. Структурная формула о-гидроксидибензоилметаната дифторида бора (HODVMBF_2) [2]

При использовании полимерных пленок, в качестве матрицы, легированной соединением HODVMBF_2 , наблюдается длительное время отклика и слабая чувствительность, так как пленки представляют собой сплошную полимерную поверхность, а молекулы-сенсоры находятся в массиве материала [2, 3].

Вероятность встречи агента с молекулой-сенсором может быть увеличена при использовании материалов с высокоразвитой поверхностью, например, пористых объектов из микро- и нановолокон. Применение таких волокон в качестве матрицы способствует увеличению вероятности контакта хемосенсора с определяемым веществом, что приведет к повышению чувствительности и уменьшению времени отклика.

В данной работе приведены результаты исследования сенсорных свойств полимерной люминесцентной композиции (ПЛК) на основе микроволокон из поликарбоната, допированных HODVMBF_2 (2,5 мас. %).

Получение микроволокон осуществлялось на лабораторной установке бесоплового центробежного формования, в результате был получен волокнистый материал с радиальным распределением волокон. Исследование полученных образцов волокнистого материала проводилось на оптическом микроскопе Olympus SZX16 с использованием программы Stream Basic. В данной работе использовались волокна поликарбоната диаметром $6,44 \pm 0,44$ мкм (см. рис. 2).

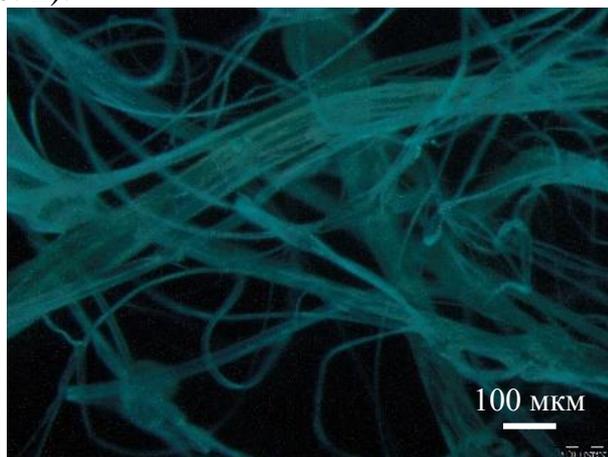


Рисунок 2. Микроволокна из поликарбоната, допированные HODVMBF_2 (2,5 мас. %) (снимок при облучении УФ светом, 254 нм)

Образцы микроволокон были испытаны на чувствительность к монометиламину при следующих концентрациях аналита: 27, 56, 100, 150, 200 ppm. В конических колбах микроволокна подвешивали на нитке по центру, чтобы избежать контакта со дном. На дне размещали точную навеску гидрохлорида монометиламина, которую затем смачивали 40 % раствором гидроксида натрия, обеспечивая реакцию выделения газообразного метиламина. Растворимость метиламина в щелочном растворе пренебрегали, прохождение реакции считали количественным.

Через определенный промежуток времени (см. табл. 1) регистрировали тушение люминесценции, которое проявляется в изменении цвета с ярко желтого на светло-оранжевый и/или отсутствии отклика на УФ облучение.

Таблица 1. Время отклика люминофора при взаимодействии с метиламином

№ пробы	Характеристика			
	$m(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})$, г	$V_{\text{колбы}}$, мл	$C(\text{CH}_3\text{NH}_2)$, ppm	$t_{\text{отклика}}$, с
1	0,0007	385	27	159
2	0,0006	158	56	120
3	0,0011	158	100	22
4	0,0016	158	150	8
5	0,0021	158	200	3

Зависимость времени отклика от концентрации монометиламина приведена на рис. 3.

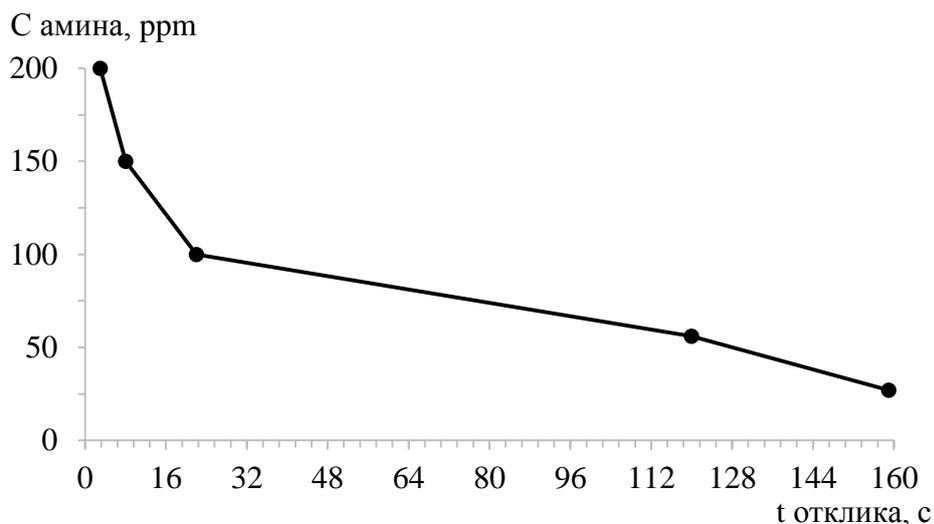


Рисунок 3. Зависимость времени отклика от концентрации монометиламина

Таким образом, исследованы хемосенсорные свойства ПЛК на основе микроволокон из поликарбоната, допированных HODVMBF_2 (2,5 мас. %). Выявлена зависимость времени отклика от концентрации метиламина. Дальнейшие исследования будут направлены на разработку хемосенсорного устройства для количественного определения паров органических аминов и аммиака.

Литература

- [1] Галкина Д.В., Сайдакова К.В., Щёлоков А.И., Шипицин Ю.С. Региональная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по естественным наукам, 15-30 апреля 2020 г. : сборник мат. конференции, Владивосток, 2020, 399.
- [2] Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, **223**, 10.
- [3] Иштокина Е.Ю., Хребтов А.А. Региональная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по естественным наукам, 15-30 апреля 2021 г. : сборник мат. конференции, Владивосток, 2021, 489.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Л.А. Лим за постоянное внимание к работе и ценные замечания. Автор благодарит Федоренко Е.В., ведущего научного сотрудника лаборатории светотрансформирующих материалов Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, за предоставленный люминофор для изготовления полимерных люминесцентных композиций; Хребтова А.А., младшего научного сотрудника лаборатории светотрансформирующих материалов Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук за помощь и консультации.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИБУПРОФЕНА В РАЗНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Коледенко Д.В., Демина Е.В., Кони́на М.Д.

*Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
197376, Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, д. 14, Российская Федерация
E-mail: dmitrij.koledenko@spcpi.ru*

Ибупрофен – производное пропионовой кислоты из группы нестероидных противовоспалительных средств. Его довольно часто применяют в качестве жаропонижающего, противовоспалительного и обезболивающего препарата [1].

Ибупрофен представляет собой рацемическую смесь двух оптических лево- и правовращающих изомеров – энантиомеров S-(+) и R(-). Рейнсфорд К.Д. показал, что клиническая эффективность ибупрофена обусловлена в основном действием формы S-(+), однако наличием изомера R(-) объясняют некоторые противовоспалительные свойства ибупрофена. [2]. Морозова Т.Е. при сравнении частоты нежелательных реакций желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) отмечала, что для ибупрофена характерна высокая безопасность, обусловленная наличием малоактивного энантиомера R(-), являющегося конкурентом для активной формы S-(+) за активный центр ЦОГ-1, отвечающий за синтез PG, которые обеспечивают защиту слизистой оболочки ЖКТ [3]. В настоящее время существуют препараты, представляющие собой как рацемическую смесь, так и один S-(+)-энантиомер.

Цель работы - исследовать возможность количественного определения ибупрофена и дексипрофена в разных лекарственных формах.

Задачами исследования являются определение содержания ибупрофена в таблетках разных производителей спектрофотометрическим методом, интерпретация и сравнение полученных результатов.

Определять содержание ибупрофена можно различными методами: ВЭЖХ, титриметрическим методом и спектрофотометрией. Каждый из указанных методов имеет как преимущества, так и недостатки [4, 5].

Титриметрический метод заключается в титровании растворенного ибупрофена в спирте этиловом 95% раствором 0,1 М гидроксида натрия. Индикатором является фенолфталеин (ФС 42-2823-92 «Ибупрофен», с.3). Этот метод определения является трудоемким, у него сравнительно невысокая чувствительность (предел обнаружения 10^{-2} - 10^{-3} моль/л), погрешность определения от 0,2% до 1,0%.

В методе ВЭЖХ используется жидкостный хроматограф, размер частиц у колонки которого равен 5 мкм, детектор используется масс-спектрометрический, что в совокупности повышает чувствительность (предел обнаружения 0,1 мкг/л) и позволяет уменьшить объем пробы до 20 мкл. Однако для использования метода ВЭЖХ требуется дорогостоящее оборудование, что является определенным минусом данного метода.

Погрешность определения в спектрофотометрии 1-3%, т.е. больше, чем в титриметрии и ВЭЖХ, однако данный метод имеет ряд преимуществ: он менее дорогой, чем ВЭЖХ, многие аналитические лаборатории оснащены спектрофотометрами; у него более высокая чувствительность (предел обнаружения 10^{-5} - 10^{-8} моль/л) по сравнению с титриметрией.

Для спектрофотометрического анализа нужны отсутствующие на данный момент стандартные государственные образцы, что затрудняет анализ спектрофотометрическим методом. Однако Сыроватский И.П., Артасюк Е.М. и Илларионова Е.А. – авторы патента «Способ количественного определения ибупрофена» – разработали методику, в которой стандартным рабочим образцом служит раствор феррицианида калия, а растворителем – 0,1М раствор гидроксида натрия, что позволяет повысить воспроизводимость результатов определения и чувствительность анализа[6].

Дальнейшее сравнение образцов таблеток ибупрофена и дексипрофена проводилось методом спектрофотометрии в ультрафиолетовом диапазоне длин волн.

Материалы и методы.

В качестве объектов исследования были выбраны различные лекарственные формы, содержащие ибупрофен, и субстанция ибупрофена (см. табл. 1).

Таблица 1. Объекты исследования

Образец	Название	МНН	Форма выпуска	Содержание основного вещества	Производитель
№1.	Субстанция ибупрофена	Ибупрофен			
№2	Ибупрофен Велфарм	Ибупрофен	таблетки, покрытые пленочной оболочкой	400 мг	ООО "Велфарм", г.Курган, проспект Конституции, д.11, Россия
№3.	«Зотек»	Дексипрофен		300 мг	Эвертоджен Лайф Саенсиз Лтд для "Органосин Лайф Саенсиз", Индия
№4.	«Адвил»	Ибупрофен		400 мг	Производитель: Вайет Ледерле С.п.А., Италия, Владелец РУ«Пфайзер Корпорэйшн Австрия ГмбХ», Австрия
№5	«Адвил»	Ибупрофен	Капсулы	200 мг	Advil Liqui Gel

Количественное определение субстанции ибупрофена начали с взвешивания точной навески порошка, которую поместили в мерную колбу вместимостью 200 мл и растворили в 20 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия,

затем довели объем до метки тем же раствором. После тщательного перемешивания раствора проводили измерение оптической плотности относительно 0,1 М раствора гидроксида натрия.

Для количественного определения ибупрофена в таблетках по 0,2 г взяли точную навеску порошка растертых таблеток, поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл и растворили в 20 мл этанола, затем довели объем до метки. После тщательного перемешивания раствор отфильтровали и аликвоту фильтрата объемом 5 мл поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл. Объем раствора довели 0,1 М раствором гидроксида натрия до метки, перемешали и определили оптическую плотность относительно 0,1 М раствора гидроксида натрия.

Параллельно был приготовлен стандартный раствор феррицианида калия. Выбор данного вещества обуславливается тем, что Герасимчук Т.В. [5] была установлена зависимость, которая показывает, что в качестве образцов сравнения можно применять вещества, у которых интервал между аналитической длиной волны и максимумом (или минимумом поглощения) этого образца сравнения не превышает половины полуширины его полосы поглощения. Оптимальная область поглощения для использования феррицианида калия - 255-267 нм.

Точную массу феррицианида калия (0,0600 г) поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл, растворили в 20 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия, довели объем раствора этим же растворителем до метки и перемешали. Аликвоту 5 мл поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл, довели объем до метки 0,1 М раствором гидроксида натрия и перемешали. Далее определили оптическую плотность образца относительно 0,1 М раствора гидроксида натрия [6].

Результаты и обсуждение

Были получены спектры поглощения образцов №1-5 в диапазоне длин волн 200-500 нм (см. табл. 2).

Таблица 2. Результаты измерения содержания ибупрофена в образцах №№2-4

Показатель	Образец №2	Образец №3	Образец №4	Образец №5
Масса ибупрофена (теоретическая), мг	400,0	300,0	200,0	200
Масса ибупрофена (экспериментальная), мг	398,2	313,7	208,4	259,4
X, %	1,8	4,6	4,2	29,7

Для всех образцов в 0,1 М растворе натрия гидроксида в области от 240 до 300 нм максимумы и плечо наблюдаются при одних и тех же длинах волн (соответственно 258 ± 2 нм и 264 ± 2 нм). Следовательно, качественный анализ показывает присутствие именно ибупрофена во всех образцах.

Количественный анализ проводили в соответствии с методикой расчета в патенте [6].

В ходе исследования рацемата ибупрофена: субстанции (образец №1), таблеток (образцы №2 и №4) и S (+)-энантиомера ибупрофена - дексипрофена (образец №3) было установлено, что отклонение во всех

случаях не превышает 5%. Образец №5 (капсулы с гелеобразным содержимым) показывает отклонение 29,7%, что может быть вызвано трудностями пробоподготовки для спектрофотометрического исследования.

Заключение

Таким образом, возможно проводить количественный анализ таблеток, покрытых оболочкой, методом спектрофотометрии, а для анализа капсул требуется дополнительное исследование.

Литература

- [1] Ayres, J.G. Ibuprofen. The American Society of Health-System Pharmacists. The Lancet: journal. — Elsevier, May, 1987, **1082**, 8541.
- [2] Rainsford K.D. Ibuprofen: pharmacology, efficacy and safety. Inflammopharmacology, 2009, **275-342**.
- [3] Морозова Т.Е., Андрущишина Т.Б., Антипова Е.К. Ибупрофен: безопасность и эффективность применения в широкой клинической практике. Терапевтический архив, 2013, **85(3)**, 124.
- [4] Артасюк Е.М., Илларионова Е.А., Сыроватский И.П. Способ определения ибупрофена. Медицинский вестник Башкортостана, 2006. **187-189**.
- [5] Герасимчук Т.В. Спектрофотометрическое определение ибупрофена в таблеточной массе и таблетках, покрытых оболочкой. М. Современные методы анализа фармацевтических препаратов, 1988, **39-42**.
- [6] Артасюк Е. М., Илларионова Е. А., Сыроватский И. П. Патент РФ RU2333490C2, 2008.

Авторы выражают благодарность научным руководителям Широковой И.Ю. и Кучук В.И. за внесение коррективов в процессе постановки экспериментов и ценные советы.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС НАБУХАНИЯ ЧАСТИЦ ПЛОДОВ СОФОРЫ ЯПОНСКОЙ

Лебедев А.А., Васильева П.А.

*Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, д. 14,
e-mail: andrej.lebedev@spcpi.ru*

Исследован процесс набухания софоры японской при различных значениях рН среды, времени набухания и температуре. Рассмотрено набухание частиц в 50 % этиловом спирте и в воде. Определена степень набухания софоры японской при данных условиях. Рассчитана константа скорости набухания.

Препараты на основе лекарственного сырья играют важную роль в фармацевтической отрасли [1]. Повсеместное широкое применение растительного материала в качестве исходного сырья для производства лекарственных средств в медицине происходит благодаря уменьшению побочного действия при использовании препарата, низкой стоимости исходного сырья и обширному спектру действия. Процесс выделения биологически-активных веществ из лекарственного растительного сырья состоит из нескольких этапов, одним из наиболее важных из которых является процесс набухания сырья [2]. Изучение процессов набухания частиц в разных условиях является важной составляющей для улучшения экстракции.

Цель работы являлось изучение процессов набухания софоры японской при заданных рН среды, времени набухания и температуре.

В качестве объекта исследования использовался Софора японская. Количество набухшей софоры определяли по изменению объёма, который занимают частицы плодов софоры японской, измерение проводили во времени.

Набухание софоры японской определяли по увеличению объёма сырья в цилиндре в течение 120 минут. Затем рассчитали степень набухания при различных условиях по формуле:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$

где V - объём, занимаемый частицами плодов софоры японской через время (t); V_0 - объём, занимаемый частицами плодов софоры японской в начале процесса.

На рис. 1 представлена зависимость степени набухания от времени протекания процесса для спирта этилового 50 % и воды.

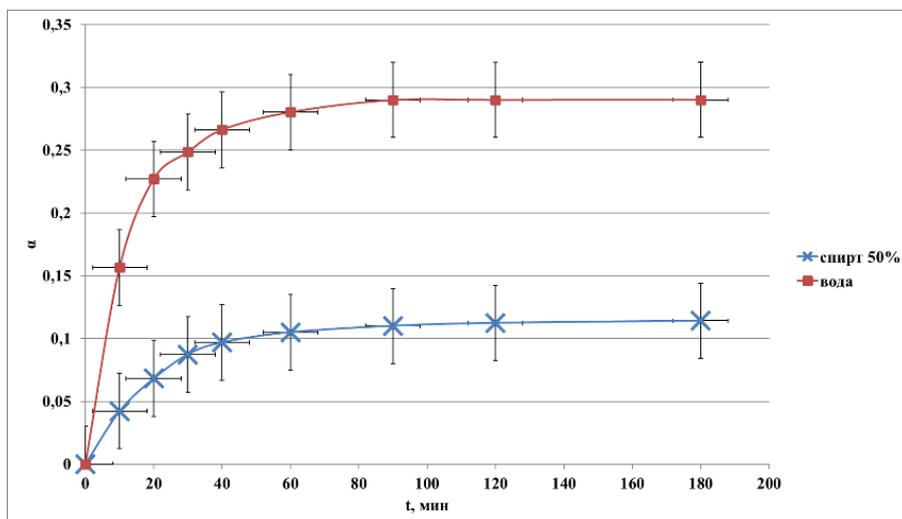


Рисунок 1. Зависимость степени набухания частиц плодов софоры в воде и 50 % спирте этиловом японской от времени

Из рис. 1 видно, что набухание в воде происходит лучше – степень набухания больше, чем в случае набухания в 50 % этиловом спирте. Этиловый спирт обладает денатурирующими свойствами, которые затрудняют процесс проникновения жидкости в клетку и ее дальнейшего набухания.

Далее было исследовано влияния рН среды на процесс набухания сырья (рис. 2).

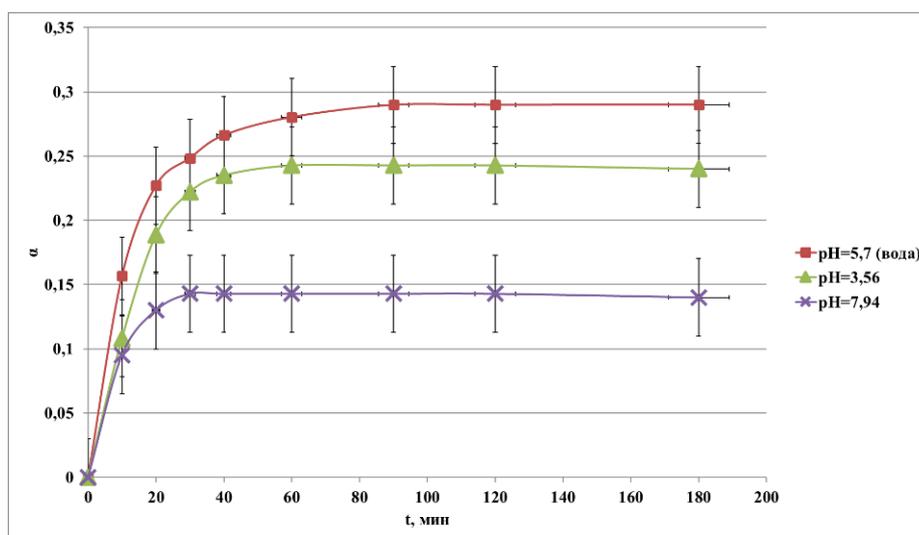


Рисунок 2. Зависимость степени набухания частиц плодов софоры японской при различных рН от времени

В воде, при рН = 5,7 происходит максимальное набухание частиц (степень набухания наибольшая), так как достигается рН изоэлектрической точки плодов софоры японской [3]. При отклонении рН как в кислую, так и в щелочную область набухание ухудшается.

Степень набухания частиц софоры японской с увеличением температуры увеличивается (рис. 3), это объясняется тем, что поверхностное натяжение молекул уменьшается с увеличением температуры, следовательно, улучшается набухание [4].

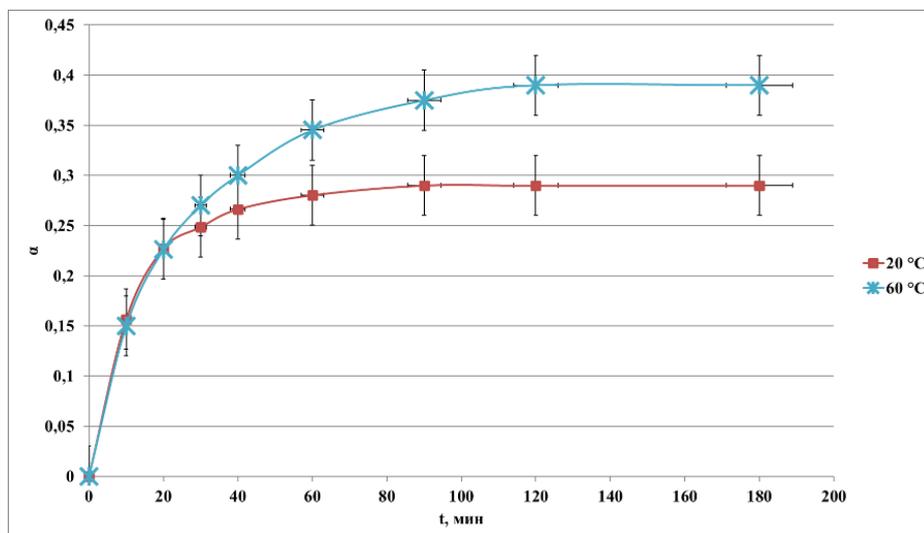


Рисунок 3. Зависимость степени набухания частиц плодов софоры японской при температуре 60 °C и 20 °C от времени

Во всех исследуемых случаях набухание частиц софоры японской увеличивается в течении времени и выходит на постоянное значение (рис.1, 2, 3). При набухании в воде при различных значениях рН, 50 % этиловом спирте увеличение степени набухания происходит в первые 30 минут, а при набухании при повышенной температуре в первые 50 минут, что объясняется одинаковой скоростью набухания в воде, но увеличением степени набухания.

В работе установлено, что степень скорости набухания резко увеличивается не зависимо от условий, далее выходит на плато. При настаивании в воде при температуре 60 °C получен наибольший коэффициент набухания. В спирте происходит наихудшее набухание из-за денатурирующих свойств спирта, в следствии которых затрудняется процесс проникновения жидкости в клетку. При значениях рН отличных от рН воды (5,7) набухание происходило хуже, так как изоэлектрическая точка измельченных плодов софоры японской находится в диапазоне значения рН 5,0 - 6,0, это значение соответствует лучшему набуханию сырья.

Литература

- [1] Феськова Е.В., Леонтьев В.Н., Игнатовец О.С., Адамцевич Н.Ю., Бесараб А.Ю. Труды БГТУ, 2019. С. 49-53.
- [2] Титова Л.М., Нугманов А.Х.,. Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. материалы VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. 2013. С. 307-309.
- [3] Васильева П.А., Нестерова Д.И., Чеботова П.А., Чухно А.С.. «EurasiaScience» XXXIX Международная научно-практическая конференция. 2021. С. 16-21
- [4] Масимов Э.А., Эйвазов Э.А., Ибрагимли А.Б., Мирзоева Г.Г. Анализ температурной зависимости поверхностного натяжения жидкостей. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. С. 622-624

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю И.Б. Дмитриевой за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОЛЯРИМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ ИБУПРОФЕНА

Малков С.Д., Зарифи К.О., Кибирев М.А.

*Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
197376, Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, д. 14, Российская Федерация
e-mail: sergej.malkov@spcpi.ru*

Современные технологии позволили разделить рацемат, состоящий из двух право- и левовращающихся оптических изомеров – энантиомеров S (+) и R (-) и получить лекарственный препарат, содержащий дексипрофен в качестве действующего вещества. Исследована возможность использования метода поляриметрии для качественного и количественного анализа S-(+)-ибупрофена.

Ибупрофен был открыт в 1961 г. доктором Стюартом Адамсом. ЛС относится к нестероидным противовоспалительным препаратам (НПВП), обладающим анальгетическим, противовоспалительным и жаропонижающим действием за счёт неизбирательной блокады ЦОГ1 и ЦОГ2 и оказывающим ингибирующее влияние на синтез простагландинов. В тоже время, ибупрофен имеет различные побочные эффекты: тошнота, диспепсия, диарея, запор, желудочно-кишечные изъязвления, кровотечения, головная боль, головокружения, сыпь [1]. Применение высоких доз данного препарата может увеличиваться риск сердечной, почечной и печеночной недостаточности.

Ибупрофен - (2RS)-1[4-(2-метилпропил)фенил]-пропионовая кислота - это рацемическая смесь, состоящая из двух оптических изомеров право- и левовращающихся - энантиомеров S (+) и R (-). Клиническая эффективность ибупрофена обуславливается наличием энантиомера формы S (+). При приеме рацемата ибупрофена форма R (-) частично метаболизируется в кишечнике и печени в форму S (+), которая является гораздо более эффективной, чем R (-) [2]. Отсюда возникает актуальность поиска способов разделения рацемической смеси на оптические изомеры и методов дальнейшего контроля качества.

В связи с этим, целью данной работы является изучение ибупрофена (дексипрофена) методом поляриметрии.

В основе поляриметрии лежит свойство оптически активных молекул вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света [6].

Закон Био связывает оптическую активность с величиной удельного вращения, которую можно определить, измерив угол поворота плоскости поляризации при прохождении света через раствор с известной концентрацией в кювете поляриметра при заданной длине пути света в растворе (обычно для D-линии в спектре натрия $\lambda = 589$ нм):

$$[\alpha]_T \lambda = 100\alpha / Lc,$$

где α – наблюдаемое значение угла вращения, T – температура, L – длина оптического пути (длина кюветы), c – объемная концентрация вещества г/100 мл. Удельное вращение $[\alpha]$ соединения меняется с длиной волны света, при которой проводится измерение.

Объектами исследования являлись: субстанция ибупрофена [3], таблетки, покрытые плёночной оболочкой, капсулы с жидким содержимым.

Таблица 1. Характеристика объектов исследования.

Образец	Название	МНН	Форма выпуска	Содержание основного вещества	Производитель
№1.	Субстанция ибупрофена	Ибупрофен			
№2	Ибупрофен Велфарм	Ибупрофен	таблетки, покрытые пленочной оболочкой	400 мг	ООО "Велфарм", г.Курган, проспект Конституции, д.11, Россия
№3.	«Зотек»	Декс-ибупрофен		300 мг	Эвертоджен Лайф Саенсиз Лтд для "Органосин Лайф Саенсиз", Индия
№4.	«Адвил»	Ибупрофен		400 мг	Производитель: Вайет Ледерле С.п.А., Италия, Владелец РУ «Пфайзер Корпорэйшн Австрия ГмбХ», Австрия
№5	«Адвил»	Ибупрофен	Капсулы	200 мг	

В качестве метода исследования был выбран метод поляриметрии. В основе метода лежит свойство оптически активных молекул вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света [4,5]. Рацемат не обладает оптической активностью, а разделённые изомеры вращают плоскость поляризации в противоположные стороны. Результаты определения угла оптического вращения образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты исследования угла оптического вращения образцов.

Образцы	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4	Образец №5
α , град.	0	0	+3,5	0	0

Данные эксперимента подтверждают присутствие рацемата ибупрофена и отсутствие оптически активных веществ во вспомогательных веществах в образцах №№1,2,4,5. Угол оптического вращения образца №3 составил +3,5.

Таким образом, результаты исследования угла оптического вращения образцов показали его наличие только в образце №3, что связано с наличием S-(+)-ибупрофена, обладающего оптической активностью.

Литература

- [1] Ayres, J.G. Ibuprofen. The American Society of Health-System Pharmacists / Ayres, JG; Fleming, D; Whittington, R. / The Lancet : journal. — Elsevier, 1987. — 9 May (vol. 1, no. 8541). — P. 1082. — doi:10.1016/S0140-6736(87)90499-5. — PMID 2883408
- [2] Бушра Р. Обзор клинической фармакологии ибупрофена./ Бушра Р., Аслам - Н.: Oman Med J., 2010 - Jul; 25 (3): 155-1661. DOI: 10.5001 / omj.2010.49. [PubMed: 22043330].
- [3] ФС 42-2823-92 «Ибупрофен», с.3
- [4] Василенко И.А. Оптические изомеры в фармацевтике. / Василенко И.А., Лебедева М.В., Листров В.А. - Разработка и регистрация лекарственных средств, 2015 - №1 (10) - С.92-104
- [5] Артасюк Е.М. Способ определения ибупрофена / Артасюк Е.М., Илларионова Е.А., Сыроватский И.П. - Медицинский вестник Башкортостана.-2006.-№ 1. -С. 187-189.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю И.Ю. Широковой за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

СИНТЕЗ КОНТРАСТНЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ НА ОСНОВЕ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА И НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Митин Д.Е., Петров К.Д.

*Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 8
Новосибирский государственный университет, Россия, 630090, Новосибирск, ул.
Пирогова, 1
e-mail: d.mitin@g.nsu.ru*

Магнитно-резонансная томография (МРТ) является одним из основных методов диагностической визуализации в медицинской практике и часто используется для обнаружения раковых опухолей. МРТ-изображения обладают превосходным контрастом мягких тканей, но в некоторых случаях определить границы опухоли достаточно проблематично. Поэтому в таких случаях применяют контрастные препараты (КП). Существует большое количество разнообразных КП, использующихся в медицинской практике для усиления контрастности МРТ-изображений. Особой популярностью пользуются КП на основе хелатных комплексов или оксидов тяжелых металлов таких элементов как Gd, Mn, Fe. КП на основе тяжелых металлов являются токсичными, имеют серьезные побочные эффекты и довольно высокую цену. Таким образом, актуально задачей является разработка безметаллических контрастных веществ для ^1H -МРТ.

Целью работы является разработка безметаллических контрастных препаратов для ^1H -МРТ с использованием конъюгата на основе человеческого сывороточного альбумина (HSA) и нитроксильных радикалов.

Альбумин может быть использован в качестве привлекательного кандидата для разработки систем доставки лекарств из-за его повышенного поглощения тканью опухоли, биоразлагаемости, стабильности и т. д. Для получения конъюгатов модифицированного HSA были использованы различные сайт-специфические агенты на основе тиолактона гомоцистеина и малеимида [1]. Реакция взаимодействия альбумина с нитроксильными радикалами представлена на рис. 1. Мечение белка проводили в условиях близким к физиологическим. Степень модификации, определенная с помощью ЭПР и MALDI ToF MS, составляет 15-25 нитроксильных радикалов на одну молекулу.

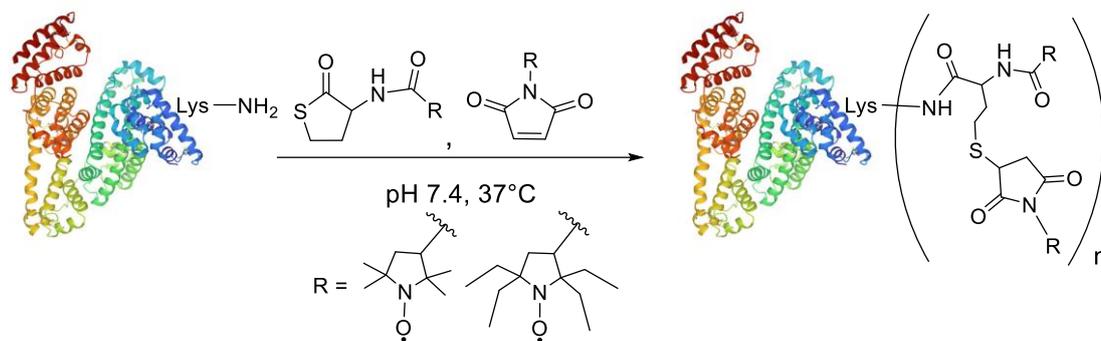


Рисунок 1. Синтез модифицированного HSA с нитроксильными радикалами

В биологических условиях существует проблема быстрого восстановления нитроксильных радикалов. При использовании HSA в качестве системы доставки пространственно затрудненных нитроксильных радикалов удастся уменьшить константы восстановления в сотни раз, что позволяет говорить о пролонгированном действии КП. При модификации альбумина может меняться вторичная структура, что потенциально приводит к образованию токсичных бета-амилоидов. Для определения содержания альфа-спиралей и бета-листов в белке использовали метод кругового дихроизма, который показал незначительное уменьшение альфа-спиралей и сохранение бета-листов на уровне нативного белка. С помощью электрофореза в полиакриламидном геле с додецилсульфатом натрия подтвердили отсутствие образования потенциально токсичных агрегатов. Тест МТТ на цитотоксичность подтвердил биосовместимость у контрастных препаратов.

Релаксивности r_1 и r_2 указывают на уровень чувствительности при регистрации T_1 и T_2 взвешенных МРТ-изображений. Значение r_1 для контрастных препаратов на основе нитроксидных радикалов сопоставимо со значением релаксивности препарата на основе парамагнитного комплекса, а значение r_2 превышает его. Для подтверждения полученных данных зарегистрированы фантомные изображения МРТ in vitro.

Литература

- [1] Dobrynin S. et al. Human serum albumin labelled with sterically-hindered nitroxides as potential MRI contrast agents // *Molecules*. 2020. Vol. 25, № 7. P. 5–9.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-74-00120, и стипендии президента СП-4330.2021.4. Автор выражает благодарность своему научному руководителю А.С. Чубарову за постоянное внимание к работе и ценные замечания. Автор благодарит НИОХ СО РАН за предоставленные реактивы и МТЦ СО РАН за предоставленную возможность использования приборной базы.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТИНА И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В МЕДИЦИНЕ

Прокопенко Е.С.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: prokopenko.ekaterina01@mail.ru*

Хитин – это природный, нерастворимый в воде макромолекулярный материал, который был впервые обнаружен в грибах, и широко распространен в панцирях ракообразных и членистоногих, а также моллюсков. Хитозан – водорастворимый полимер, полученный путем деацетилирования хитина. На рисунке 1 схематично изображены структуры хитина и хитозана.

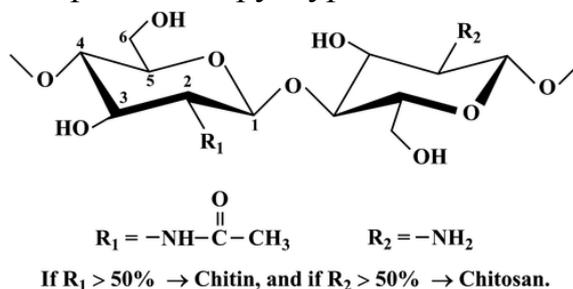


Рисунок 1. Схематичное изображение структуры хитина и хитозана

Актуальность исследований хитина и хитозана как материалов обусловлена их высоким потенциалом для медицинского применения благодаря их биосовместимости, нетоксичности, а также другим уникальным физико-химическим свойствам. Немаловажен тот факт, что хитин широко распространен в природе: этот биополимер естественным образом вырабатывается со скоростью около 1010 тонн в год, но большая часть хитина (около 6–8 миллионов тонн в год) выбрасывается в качестве коммерческих отходов [1].

В этой работе дается краткий обзор наноматериалов на основе хитина и хитозана, методов их получения и их биомедицинского применения.

Хитин представляет собой полисахарид с прямой цепью, состоящий из повторяющихся звеньев N-ацетил-D-глюкозамина, связанных друг с другом через β -(1,4) гликозидную связь. Хитин существует в трех кристаллических полиморфных формах. Внутри каждой формы микрофибриллы расположены по-разному: α -хитин имеет антипараллельные цепи, β -хитин имеет параллельные цепи, а γ -хитин имеет смесь параллельных и антипараллельных цепей (рисунок 2).

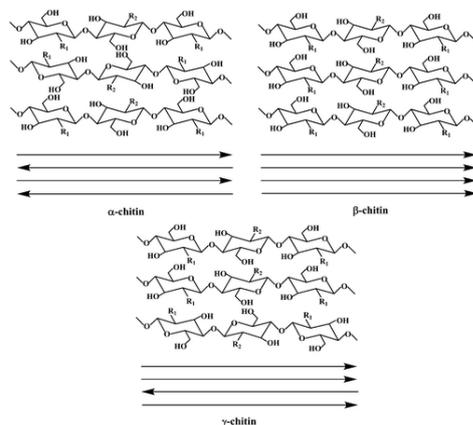


Рисунок 2. Изображение структур различных форм хитина

В структуре α-хитина имеются водородные связи между гидроксильными группами в положениях 3 и 5 в цикле глюкозамина и между атомами N, H ацетамидной группы. Молекулярные цепи расположены антипараллельно, что делает структуру кристаллов α-хитина наиболее стабильной. Аналогичные водородные связи существуют в кристаллах β-хитина, но все молекулярные цепи расположены параллельно с протяженной структурой параллельных цепей [2]. β-хитин может быть перекристаллизован в α-хитин путем погружения в HCl (6Н-8Н) [3], концентрированный раствор HNO₃ [4] или 30%-ный раствор гидроксида натрия [5]. γ-хитин содержит чередующиеся гликозидные цепи, две из которых находятся в одном направлении, одна из которых находится в противоположном направлении. Его структура нестабильна, и ее легко изменить на другие кристаллические формы.

Хитиновые нановолокна покрыты белком, образуя хитиновые белковые волокна, и встроены в минеральную белковую матрицу, такая иерархическая структура повышает твердость, гибкость и эластичность внешней оболочки. Следовательно, очистка хитина требует деминерализации, депротенинизации и обесцвечивания.

Существует два подхода к получению нанохитина: "сверху вниз" и "снизу вверх". В методе "сверху вниз" нанохитин отделяется от природного хитинового материала в объеме панцирей ракообразных. Обычно это происходит в два этапа: первый этап — это очистка хитина. В основном это щелочная обработка (KOH или NaOH) или ферментативный гидролиз для удаления белка, кислотную обработку (HCl) для удаления неорганических минералов, затем отбеливающая обработка (CH₃CH₂OH или NaClO₃) для удаления пигментов и липидов. Хитин может быть высушен или оставаться влажным в виде суспензии для последующей обработки. Второй стадией является микрофибрилляция очищенного хитина. В основном этот этап включает кислотный гидролиз либо механическую обработку (ультразвук, измельчение, гомогенизация под высоким давлением).

При подходе "снизу вверх" чистый хитин полностью растворяется до молекулярного уровня в специальных растворителях, а отдельные макромолекулы хитина самоорганизуются с образованием нанохитина путем регенерации в осадителях или с помощью таких методов, как электроформование и мокрое прядение [6]. Рассмотрим один из методов получения волокон нанохитина – самосборку.

Метод самосборки является методом получения нановолокон, при котором хитин растворяется в специальных растворителях, после чего регенерирует с образованием нановолокон. Эти растворители легко вызывают разрыв водородных связей, включая токсичные растворители, зеленые растворители (ионные жидкости) и растворители на водной основе (такие как раствор мочевины гидроксида натрия). Дуан и др. [7] сообщили о способе получения микросфер из хитиновых нановолокон путем термически индуцированной самосборки в водном растворе мочевины-NaOH (рисунок 3 а). При высокой температуре оболочка из мочевины и NaOH вокруг хитина немедленно разрушается, и хитиновые цепи быстро сталкиваются и самоагрегируются за счет водородных связей и гидрофобного взаимодействия с образованием нановолокон со средним диаметром около 27 нм (рисунок 3 б–ж).

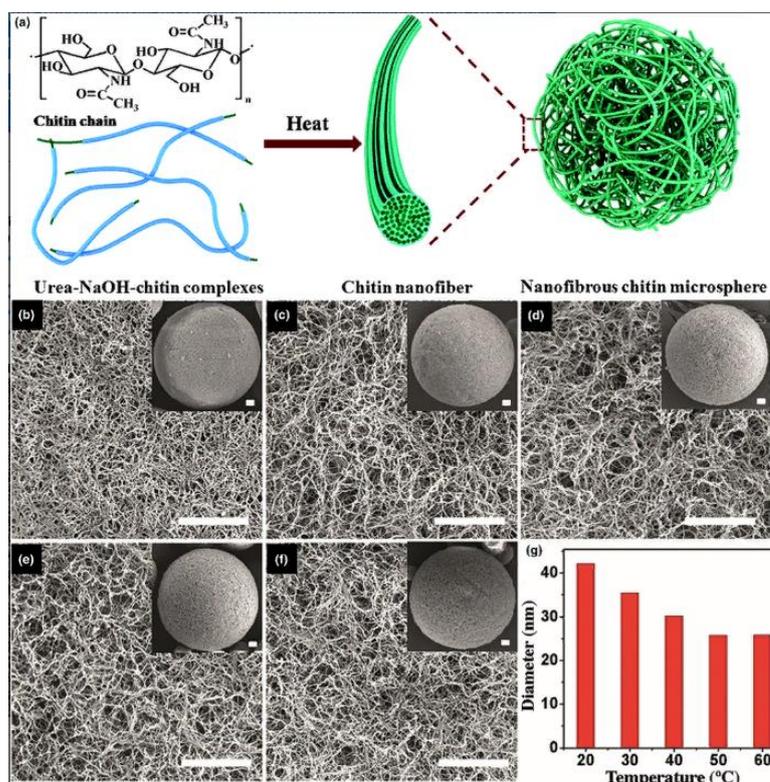


Рисунок 3. а) Схема изготовления нанофиброзных микросфер, самостоятельно собранных из хитина в комплексном растворе мочевины-NaOH-хитин. SEM-изображение поверхности микросфер из нановолокнистого хитина, изготовленных при б) 20, в) 30, г) 40, д) 50 и е) 60 ° С. ж) Распределение размеров по диаметру одиночных хитиновых нановолокон на хитиновых микросферах.

Как наноматериал с большим потенциалом, хитин не только сохраняет характеристики исходного хитина, но также имеет высокое соотношение сторон, большую площадь поверхности, низкую плотность и обилие функциональных групп, что способствует функционализации поверхности, благодаря чему этот материал нашел широкое применение в биомедицине.

В последние годы хитин и его композитные материалы продемонстрировали большой потенциал в тканеинженерных каркасах, восстановлении костной ткани и тканевой инженерии сосудов. Добавление хитина может не только улучшить механические свойства композитных материалов, но и способствовать адгезии клеток, росту и пролиферации.

Нанокompозитный гидрогель на основе хитиновых усов и альгината обладает определенной кристалличностью и иерархической структурой, которая аналогична структуре внеклеточного матрикса [8]. Нанокompозитный гидрогель был успешно применен к костному каркасу из остеобластов MC3T3-E1. Он обладает хорошей биосовместимостью и низкой цитотоксичностью, может значительно способствовать адгезии и пролиферации остеобластов и имеет широкие перспективы применения в инженерии костной ткани. Кроме того, самосборные гели, армированные хитиновыми нановолокнами, способствуют росту, пролиферации и выравниванию эндотелиальных клеток пупочной вены человека (HUVECs) и мезенхимальных стволовых клеток человека (hMSCs) и формируют стабильную сосудистую сеть на этих гелевых субстратах, которые имеют хорошие перспективы применения в сосудистой тканевой инженерии [9].

Также хитин нашел широкое применение в противоопухолевых препаратах. Он обладает очевидной цитотоксичностью для многих видов раковых клеток, но низкой токсичностью для нераковых клеток, а также может индуцировать апоптоз раковых клеток. Солайрадж и др. [10] оценили токсичность наночастиц хитина (CNP), наночастиц серебра (AgNP), наночастиц меди (CuNP), нанокompозитов хитин/серебро (CNP/AgNP) и нанокompозитов хитин/медь (CNP/CuNP) при раке молочной железы человека (MCF-7). В клетках MCF-7 металлические нанокompозиты с CNP обладали более сильной цитотоксичностью, чем только AgNP и CuNP, а CNP/AgNP обладали очевидным эффектом, индуцирующим апоптоз. Кроме того, токсичность AgNP и CuNP для нераковых клеток HEK-293T снижалась после добавления CNP, что указывало на то, что композитный материал обладал высокой активностью в отношении раковых клеток. Наноструктура хитина, включающая металлические нанокompозиты, может быть использована для разработки новых противоопухолевых препаратов.

Литература

- [1] Ghorbel-Bellaaj O, Younes I, Maalej H, Hajji S, Nasri M, et al. Chitin Extraction from Shrimp Shell Waste Using Bacillus Bacteria // *Int J Biol Macromol.* – 2012. - №51(5). - p.1196-1201.
- [2] Diego Carlström THE CRYSTAL STRUCTURE OF α -CHITIN (POLY-N-ACETYL-D-GLUCOSAMINE) // *Biophys and Biochem Cytol.* - 1957. - №3 (5). - p. 669-683.
- [3] Y. Saito, J-L. Putaux, T. Okano, F. Gaill, and H. Chanzy Structural Aspects of the Swelling of β Chitin in HCl and its Conversion into α -Chitin // *Macromolecules.* - 1997. - №30. - C. 3867–3873.
- [4] Lotmar, W., Picken, L.E.R. A new crystallographic modification of chitin and its distribution. *Experientia.* – 1950. - №6. - p. 58–59
- [5] Yasutomo Noishiki, Hiroko Takami, Yoshiharu Nishiyama, Masahisa Wada, Shigeru Okada, and Shigenori Kuga Alkali-Induced Conversion of β -Chitin to α -Chitin // *Biomacromolecules.* - 2003. - №4. - p. 896–899.
- [6] Asier M. Salaberria, Jalel Labidi, Susana C.M. Fernandes Different routes to turn chitin into stunning nano-objects // *European Polymer Journal.* – 2015. - №68. – p. 503-515
- [7] Bo Duan, Xing Zheng, Zhixiong Xia, Xiaoli Fan, Lin Guo, Prof. Jianfeng Liu, Prof. Yanfeng Wang, Prof. Qifa Ye, Prof. Lina Zhang Highly Biocompatible Nanofibrous Microspheres Self-Assembled from Chitin in NaOH/Urea Aqueous Solution as Cell Carriers // *Angew. Chem.* - 2015. - №54. - p. 5152.
- [8] Yao Huang, Mengyu Yao, Xing Zheng, Xichao Liang, Xiaojuan Su, Yu Zhang, Ang Lu, and Lina Zhang Effects of Chitin Whiskers on Physical Properties and Osteoblast Culture of Alginate Based Nanocomposite Hydrogels // *Biomacromolecules.* - 2015. - №16. - p. 3499–3507.
- [9] P. Hassanzadeh, M. Kazemzadeh-Narbat, R. Rosenzweig, X. Zhang, A. Khademhosseini, N. Annabi and M. Rolandi Ultrastrong and flexible hybrid hydrogels based on solution self-assembly of chitin nanofibers in gelatin methacryloyl (GelMA) // *Journal of Materials Chemistry B.* - 2016. - №15. - p. 2539.
- [10] Dhanasekaran Solairaj, Palanivel Rameshthangam, Gnanapragasam Arunachalam,
- [11] Anticancer activity of silver and copper embedded chitin nanocomposites against human breast cancer (MCF-7) cells, *International Journal of Biological Macromolecules.* – 2017. - №105. - p. 608-619.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ БИОУГОЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Романов Г.В., Баландинский Д.А.

*Санкт-Петербургский горный университет (СПГУ), Россия, 199106,
Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, д.2;
e-mail: rectorat@spmi.ru*

В работе исследованы сорбционные свойства материала биологического происхождения, полученного из свежего куриного помета методом высокотемпературного пиролиза (1000 °С) по отношению к тяжелым металлам, бензолу, фенолу, карбонильным соединениям, нефтепродуктам и серосодержащим газам. Материал содержит в себе как минеральную часть (карбонат и фосфат кальция, хлорид калия), так и органические компоненты, содержащие различные функциональные группы с атомами азота, кислорода и фосфора. Особенности строения, щелочная природа, наличие железа, магния и кальция также могут повышать степень извлечения загрязняющих веществ за счет различных механизмов, включая гидрофобное и координационные взаимодействия, соосаждение и обмен, заполнение порового пространство.

В процессе определения свойств материала использовали физико-химические методы рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового, спектрофотометрического метод, газохроматографического анализ, метод тепловой десорбции азота для определения удельной поверхности и размеров пор, люминесцентно-фотометрический анализ жидкой фазы.

Полученные значения сорбционной емкости по отношению к ионам металлов соответствуют таковым биоуглеродистым материалам. Высокое значение сорбционной емкости для ионов свинца объясняется образованием малорастворимых свинецорганических соединений с исследуемым материалом и, как следствием, ростом хемосорбционного эффекта удерживания соли свинца в матрице материала, что согласуется с литературными данными [1, 2].

В результате исследования были получены высокие значения сорбционной емкости материала (в статических условиях более 120 г/кг) по отношению к органическим соединениям: ацетону (кетону), бензину, дизельному топливу (нефтепродукты), моторному маслу (масла) и мазуту. Высокое значение емкости к мазуту объясняется его большой адгезионной способностью. Однако более низкие емкостные характеристики материала к фенолам и бензолам можно объяснить особым составом исследуемого материала, который содержит около 30% углерода органического происхождения, из которого основными составляющими являются продукты деструкции целлюлозы, аминокислот и клетчатки, представляющие собой полярные соединения, такие как, сложные эфиры, амиды, жирные кислоты.

Содержание газообразных веществ зависит от исходного давления. При атмосферном давлении количество серосодержащих газов на порядок меньше,

чем величина емкости аналогов, например, активированных углей (около 200 г/кг). Низкое значение сорбционной емкости обусловлено недостаточной концентрацией активных центров поверхности, где велика ненасыщаемость связей.

Литература

- [1] Park J.-H., Wang J.J., Kim S.-H., Kang S.-W., Cho J.-S., Delaune R.D., Ok Y.S., Seo D.-C. Lead sorption characteristics of various chicken bone part-derived chars// *Environmental Geochemistry and Health*. – 2019. – Vol. 41. – № 4. – P. 1675-1685.
- [2] Gao J., Liu Y., Li X., Yang M., Wang J., Chen Y. A promising and cost-effective biochar adsorbent derived from jujube pit for the removal of Pb (II) from aqueous solution// *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – Номер статьи 7473.

Автор выражает благодарность Научному центру «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПОЛИМЕРНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Na^+ и Cl^- В ПОТОВОЙ ЖИДКОСТИ

Сюткин В.С.

Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ),

Россия, 198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

e-mail: st087670@student.spbu.ru

Муковисцидоз — это наследственное заболевание, обусловленное мутацией гена трансмембранного регулятора, при котором нарушаются функции желёз внешней секреции. В результате развиваются воспалительные процессы в различных органах – легких, поджелудочной железе и др. По данным регистра больных муковисцидозом, в России на 2020 год наблюдалось около 3200 человек с этим диагнозом, однако из-за трудности диагностирования, на каждого выявленного больного обычно приходится 100 невыявленных. Раннее выявление и своевременное начало терапии позволяет предупредить развитие тяжелых осложнений, улучшает показатели физического развития, замедляет темпы снижения функции легких, снижает потребность в госпитализации [1].

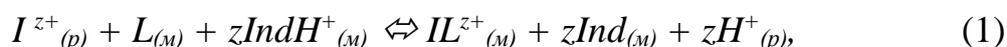
Диагностика включает в себя три стадии, одна из них — это потовый тест, где выявляют содержание ионов Na^+ и/или Cl^- в потовой жидкости. Химический состав пота и соотношение его компонентов зависят от степени потовыделения организма, интенсивности обмена веществ, здоровья человека, его эмоционального и физического состояния. В любом случае нормальный состав пота очень сложно повторить в лабораторных условиях, поэтому в статье [2] и ГОСТе [3] описано много модельных составов, которые исчерпывающе описывают всю многокомпонентность состава настоящего пота. Результат потового теста является положительным в случае превышения концентрации ионов натрия и хлора уровня 60-70 ммоль/л. В настоящее время метод включает пробоотбор путем электрофореза с пилокарпином (метод Гибсона и Кука) [4] и последующим тестом в лаборатории. Из-за сложности пробоотбора в случае новорожденных, недостаточного выделения образца для анализа и длительности данный метод несовершенен. Все эти проблемы можно решить, используя оптические сенсоры, селективные к ионам Na^+ и Cl^- .

На сегодняшний день в научной практике представлено широкое разнообразие классов оптических сенсоров (оптодов). Но в основе функционирования любого объемного оптода лежит обменная реакция между активными компонентами сенсора с компонентами контактирующей водной фазы, в том числе, и с аналитом, вследствие чего изменяются оптические свойства сенсора.

Наиболее распространены гидрофобные оптоды на основе поливинилхлорида (ПВХ) и пластификаторов, которые наносят на подложку. Для получения сигнала на ионы в растворе в оптодные ионоселективные композиции добавляют ионофоры (лиганды). Это химические вещества, которые способны селективно образовывать комплекс с исследуемым ионом.

Также добавляют хромоинофор – гидрофобный рН-индикатор, который окрашивает фазу оптода в определённый цвет и изменяет свое светопоглощение в зависимости от степени протонирования. В состав композиции должна входить ионная добавка (ионообменник), представляющая собой соль гидрофильного катиона и липофильного аниона или липофильного катиона и гидрофильного аниона, которая вводится в сенсорную фазу для поддержания электронейтральности фазы.

В ходе ионного обмена, описываемого уравнением (1), катионный аналит переходит из фазы раствора в фазу мембраны и селективно связывается с ионофором, образуя заряженный/нейтральный комплекс. При этом, в силу сохранения электронейтральности, индикатор в фазе мембраны депротонируется, и протон переходит в раствор. Таким образом меняется соотношение протонированной и депротонированной форм индикатора в мембране, и, соответственно, оптические свойства сенсора.



В (1) I^{z+} – катионный аналит, L – ионофор, селективный к I^{z+} , Ind – индикатор, (p) , (m) – фазы раствора и мембраны.

Отклик катион– и анион–селективных оптодов (в случае однозарядных ионов) задан уравнениями (2) и (3) соответственно в виде неявной функции от составов раствора и оптода [5], и обычно представляет собой S-образную кривую зависимости оптического сигнала от логарифма активности аналита (при заданном рН), либо от рН (при заданной активности аналита), либо от логарифма отношения активностей аналита и протона в растворе.

$$\frac{a_I}{a_H} = (K_{\text{exch}})^{-1} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \frac{R_T^-(1-\alpha)Ind_T}{[L_T-(R_T^-(1-\alpha)Ind_T)]}, \quad (2)$$

$$a_X a_H = K_{\text{coex}}^{-1} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \frac{\alpha Ind_T}{L_T - \alpha Ind_T}, \quad (3)$$

где $\alpha = [Ind]/Ind_T$ — доля депротонированной формы индикатора (оптический сигнал), Ind_T , L_T , R_T^- — брутто-концентрации в мембране индикатора, ионофора и ионной добавки соответственно.

Главными достоинствами оптических сенсоров являются гибкость диапазона их функционирования, которым можно управлять с помощью вариации концентрации активных компонентов (Ур. 2,3), а также то, что их легко наносить на носимую на коже гибкую подложку.

В данной работе проводилась теоретическая и экспериментальная оптимизация состава оптических сенсоров для измерения содержания ионов Na^+ и Cl^- в потовой жидкости. В качестве модельных составов были выбраны три композиции искусственного пота [2], [3], различающиеся рН и качественным составом (Табл. 1). Для каждого из модельных образцов был оптимизирован состав оптодной мембраны согласно уравнениям (2, 3).

Таблица 1. Растворы искусственного пота и подходящие модельные составы оптодных композиций. Концентрации компонентов даны в г/л.

Название состава	EN [2]	«щелочной» пот [3]	«кислый» пот [3]
pH	6.5	8.0	5.5
молочная кислота (88%)	1.20	–	–
Мочевина	1.30	0.50	–
три(гидроксиметил)аминометан (ТРИС)	–	5.00	–
нитрилотриуксусная кислота	–	0.50	–
L-гистидин·HCl·H ₂ O	–	–	0.50
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	–	–	2.20
оптимальный состав оптода, селективного к Na ⁺ (индикатор : ионная добавка : ионофор, ммоль/кг)	ChIII:NaHFPB:NaX 10:12:60	ChIII:NaHFPB:NaVI 10:20:50	1) Ch I:NaHFPB:NaX 10:21:40 2) ChII:NaHFPB:NaVI 15:35:41
оптимальный состав оптода, селективного к Cl ⁻ (индикатор : ионофор)	ChI : Cl II 10:170	ChIII : Cl II 10:105	–

Методом спектрофотометрии провели тестирование оптодных композиций с оптимизированным теоретически качественным составом. Результаты, представленные на Рисунке 1, говорят о том, что в образцах искусственного пота оптодные композиции с подобранным качественным составом демонстрируют отклик в интересующем диапазоне концентраций.

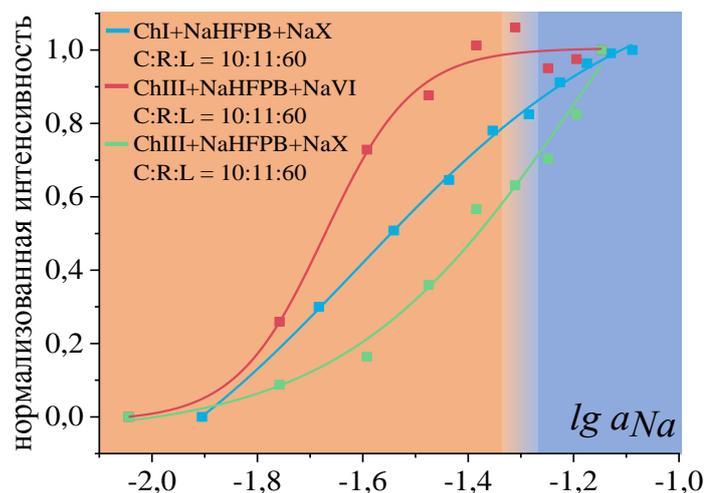


Рисунок 1. Градуировка натрий-селективных оптодных составов по модельным растворам пота, нормированная на единицу. Синяя кривая – «кислый» пот; красная кривая – «щелочной» пот; зеленая кривая – нейтральный стандарт. Коричневый диапазон – нормальная концентрация Na^+ в поте, синий – повышенная концентрация.

Проведенное исследование показало, что априори оптимизированные сенсорные составы имеют выраженный отклик в диапазоне интересующих концентраций иона Na^+ . Оптоды, селективные к хлорид-аниону, нуждаются в дальнейшей доработке, так как их отклик был далек от теоретического, что может объясняться неточностью измерения соответствующих констант комплексообразования и протонирования в полимерной фазе.

Выбранные составы Na^+ - селективных оптических сенсоров оказались пригодны для анализа модельных растворов пота в диапазоне, характерном для нормальных и патологических уровней натрия в потовой жидкости.

Литература

- [1] Разработчики: союз педиатров России, ассоциация медицинских генетиков, Российское респираторное общество. *Клинические рекомендации «Кистозный фиброз (муковисцидоз)»*, 2020, ISBN: 978-5-983080-93-5.
- [2] C. Callewaert, B. Buyschaert, E. Vossen, V. Fievez, T. van de Wiele, and N. Boon, "Artificial sweat composition to grow and sustain a mixed human axillary microbiome," *J Microbiol Methods*, vol. 103, pp. 6–8, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.mimet.2014.05.005.
- [3] ГОСТ Р ИСО – 11641. «КОЖА. Испытания на устойчивость окраски. Метод определения устойчивости окраски к «поту». 2015
- [4] Gibson L., Cooke R. A test for concentration of electrolytes in sweat in cystic fibrosis of the pancreas utilizing pilocarpine by iontophoresis. // *Pediatrics*. 1959, doi.org/10.1542/peds.102.S1.230
- [5] U. E. Spichiger-Keller, "Ion- and substrate-selective optode membranes and optical detection modes," *Sens Actuators B Chem*, vol. 38, no. 1–3, pp. 68–77, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0925-4005(97)80173-6.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-73-10033. Автор выражает благодарность своему научному руководителю М.А. Пешковой за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

СЕКЦИЯ 5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗВИТИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ И АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

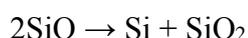
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДОВ ЛИА НА ОСНОВЕ МОНООКСИДА КРЕМНИЯ: ВЛИЯНИЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ В HF

Грушина А.А.

*Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический
Университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия, 194021, Санкт-
Петербург, ул. Политехническая, 26
e-mail: gruschina@bk.ru*

В настоящее время активно ведутся разработки новых анодных материалов для улучшения работы литий-ионных аккумуляторов. Особое внимание уделяется материалам на основе монооксида кремния (SiO) ввиду их высокой теоретической ёмкости относительно графита и высокой скорости переноса заряда. Тем не менее, данный материал обладает рядом недостатков, такими как низкое значение проводимости и кулоновской эффективности, что уменьшает их практическое использование. Одним из эффективных способов решения данных проблем является отжиг монооксида кремния (d-SiO) в сочетании с карбонизацией [1]. В работах [1,2] детально исследовалось влияние температуры отжига на электрохимические характеристики d-SiO/C электродов. Было обнаружено, что снижение в d-SiO/C композитах оксидной составляющей существенно улучшает емкостные характеристики полученных из них анодов. В настоящей работе проводится изучение этого явления путем предварительной модификации SiO с помощью отжига при высокой температуре и обработки в плавиковой кислоте с последующей карбонизацией фторуглеродом.

В процессе отжига происходит диспропорционирование SiO на диоксид кремния и на кремний [3]:



При этом процесс диспропорционирования при $T = 1200$ °С, согласно качественному и количественному рентгенофазовому анализу, приводит к увеличению размера Si кристаллитов от 3.6 нм до 13.3 нм и количеству фазы Si от 6.7 wt. % до 35 wt. % [4].

После высокотемпературного отжига осуществлялась травление исходного SiO и d-SiO в плавиковой кислоте (HF), в ходе которого были получены порошки SiO-HF и d-SiO-HF. Принимая во внимание тот факт, что с увеличением соотношения кислорода в SiO_x увеличивается скорость травления в HF, можно прийти к заключению, что в первую очередь растворяется диоксид кремния, образовавшийся в результате диспропорционирования SiO при высокой температуре. Таким образом,

последующая обработка d-SiO в HF приводит к уменьшению доли оксидной матрицы (таб.1).

Таблица 1. Элементный состав образцов

№	Образец	Si, ат. %	O, ат. %	F, ат. %	$x = [O]/[Si]$ (эффективный состав SiO _x)
1	SiO	54.22	45.78	0	0.84
2	SiO-HF	55.67	41.36	2.97	0.74
3	d-SiO	53.40	46.60	0	0.87
4	d-SiO-HF	72.69	25.54	1.77	0.35

Для изготовления электродов полученный материал карбонизировался с помощью фторуглерода, в результате чего были получены композитные электроды: SiO/C, SiO-HF/C, d-SiO/C и d-SiO-HF/C.

В ходе электрохимических экспериментов установлено, что наилучшие результаты дает модификация, состоящая из диспропорционирования с последующей обработкой в HF (рис. 2). Первая часть модификации обеспечивает формирование кремниевых наночастиц, вторая уменьшает содержание кислорода в оксидной матрице, обеспечивая доступ ионов Li⁺ к данным частицам.

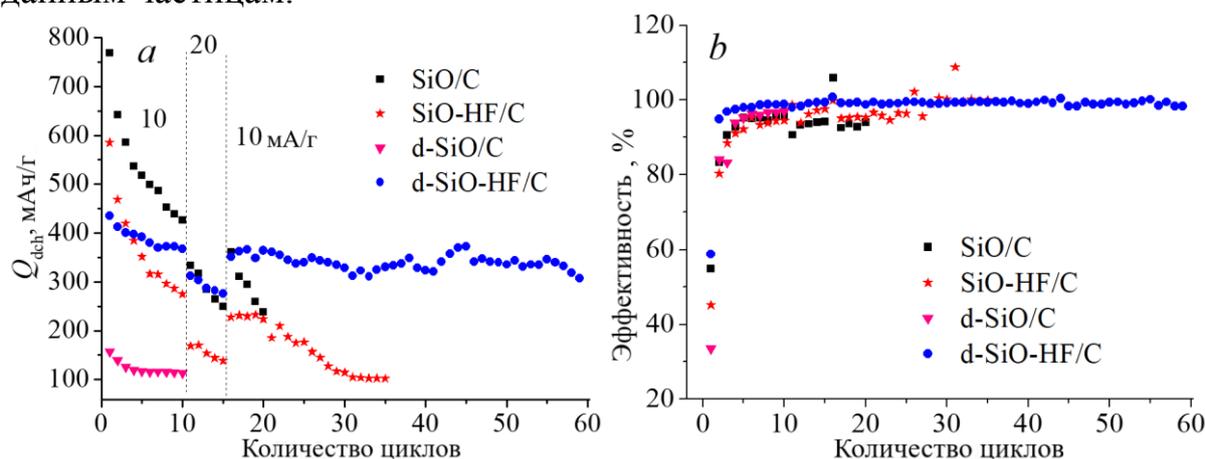


Рисунок 1. Зависимость разрядной емкости (а) и кулоновской эффективности (б) от номера цикла

Литература

- [1] Ложкина Д.А., Астрова Е.В., Лихачев А.И., Парфеньева А.В., Румянцев А.М., Смирнов А.Н., Улин В.П. *ЖТФ*, 2021, **91** (9), 1381.
- [2] Ложкина Д. А., Астрова Е. В., Румянцев А. М. *ЖТФ*, 2022, **92** (3), 421.
- [3] Mamiya M., Kikuchi M., Takei H. *J. of Crystal Growth*, 2002, **237** (3), 1909.
- [4] Ложкина Д.А., Астрова Е.В., Соколов Р.В., Кириленко Д.А., Левин А.А., Парфеньева А.В., Улин В.П. *ФТП*, 2021, **55** (4), 373.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Д. А. Ложкиной за постоянное внимание к работе и ценные замечания. Автор благодарит лабораторию литий-ионных технологий и лабораторию мощных полупроводниковых приборов ФТИ им. А. Ф. Иоффе за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Гусева Е.М., Паюсова Е.А., Иванова А.С.

*Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: katigusewa@yandex.ru*

Исследователями, специализирующимся в области материаловедения, в настоящее время ведется активный поиск, создание и апробация новых оксидных материалов, которые могут быть использованы в качестве конструктивных частей твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Основной задачей подобных исследований следует назвать решение проблемы деградации мощностных характеристик ТОТЭ при понижении рабочих температур элемента с 1000 до 600 °С [1]. Снижение мощности среднетемпературных ТОТЭ обусловлено медленной кинетикой реакции восстановления кислорода на трехфазной границе и повышением поляризационных потерь, в случае если материалом катода является традиционный сложный оксид $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Альтернативными катодными материалами, характеризующимися значительно меньшими величинами поляризационного напряжения на границе электрод/электролит, являются сложные оксиды, принадлежащие классу смешанных электрон-ионных проводников. Среди широко изучаемых соединений данного класса интерес вызывают твердые растворы на основе никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, имеющие структуру фаз Раддлесдена-Поппера 1-го порядка [2].

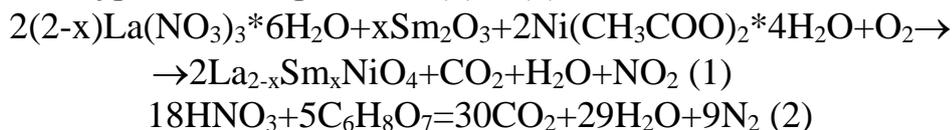
Проведенные ранее исследования показывают, что замещение части ионов лантана на щелочноземельные металлы приводит, с одной стороны, к увеличению электропроводности допированного материала, но, с другой стороны, вызывает уменьшение содержания высокоподвижного междуузельного кислорода [3, 4, 5]. Возможным путем сохранения в изучаемых материалах высокого содержания избыточного кислорода, ответственного за быструю кинетику реакции восстановления кислорода на катоде, рассматривается замещение части ионов лантана на ионы редкоземельных элементов [6, 7, 8].

Кроме того, оптимальный выбор иона-заместителя при допировании базового $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ может решить проблему химической и механотермической совместимости материала катода с материалом электролита. Отсутствие совместимости конструктивных материалов ТОТЭ является ещё одной причиной падения долговременной стабильности элемента. Выбор самария в качестве элемента, замещающего лантан, обоснован отсутствием образования карбонатов, блокирующих доступ кислорода к каталитической поверхности

катода [3, 4], что наблюдается при замещении лантана в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ щелочноземельными металлами.

Целью настоящего исследования является синтез сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, фазовая и структурная аттестация полученных порошковых материалов, исследование электропроводности спеченных керамических образцов в широком интервале температур.

Сложные оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0.0-0.8$) синтезированы методом пиролиза органическо-нитратных композиций. В качестве органического топлива и хелатного агента при растворении использована лимонная кислота. Необходимые количества исходных веществ и лимонной кислоты рассчитывали по уравнениям реакций (1) и (2), соответственно.



Отжиги порошковых образцов проводили ступенчато в следующем режиме: 10 ч при 900 °С, по 13 ч при 1000 и 1100 °С, 15 ч при 1170 °С. Скорость нагрева/охлаждения печи 150 град /ч. Между стадиями образцы перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта. Преимуществами разработанной в работе методики синтеза являются снижение (по сравнению с твердофазным методом [8]) температуры финального отжига с 1250 до 1170 °С, и исключение наличие примесей кремния вследствие долгого перетирания образцов между многоступенчатыми отжигами.

Фазовую и структурную аттестацию сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на воздухе при $T=25$ °С на дифрактометре ДРОН-6 в Cu-K_α излучении с плоским графитовым монохроматором. Съёмку рентгенограмм вели в интервале углов $10 < 2\theta, ^\circ < 90$ с шагом 0.04 и выдержкой 1 сек в точке. Идентификацию фаз осуществляли при помощи программных пакетов *fpeak* и *MainMenu*. Расчет параметров элементарных ячеек $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ проводили в программе CELREF, уточнение параметров кристаллической структуры проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда при помощи программного пакета *FullProf*.

Для измерения электропроводности порошки $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ прессовали при помощи гидравлического пресса под давлением 40–60 атм. Спекание компактных образцов проводили при 1500 °С в течение 4 часов. Скорость нагрева/охлаждения печи составляла 100 град/час. Относительная плотность керамических образцов составляла 92-95%. Измерение электрической проводимости спеченных образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ проводили четырехконтактным методом на постоянном токе на воздухе в температурном интервале 200-900 °С.

Электродные шликеры для измерения поляризационных характеристик были приготовлены из синтезированных порошков, которые смешивали с промышленными чернилами на основе α -терпинеола (Fuelcellsmaterials Ink Vehicle) в соотношении 2:1 в агатовой ступке. Методом трафаретной печати

были изготовлены электроды для симметричных ячеек с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, которые припекали при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа, с промежуточной выдержкой 1 час при $700\text{ }^\circ\text{C}$ для полного выжигания органики. Поверх функционального слоя наносили коллекторный слой из $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta} + 3\% \text{CuO}$, который припекали при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, с промежуточной выдержкой 1 час при $700\text{ }^\circ\text{C}$. Скорость нагрева/охлаждения печи составила 150 град/час . Поляризационное сопротивление электродов измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата и электрохимического интерфейса Solartron Industries Inc.

Данные рентгеновской порошковой дифракции на образцах $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0.0-0.8$) представлены на рис. 1 а. Из данных рисунка видно, что все синтезированные сложные оксиды являются однофазными и имеют структуру фаз Раддлесдена-Поппера.

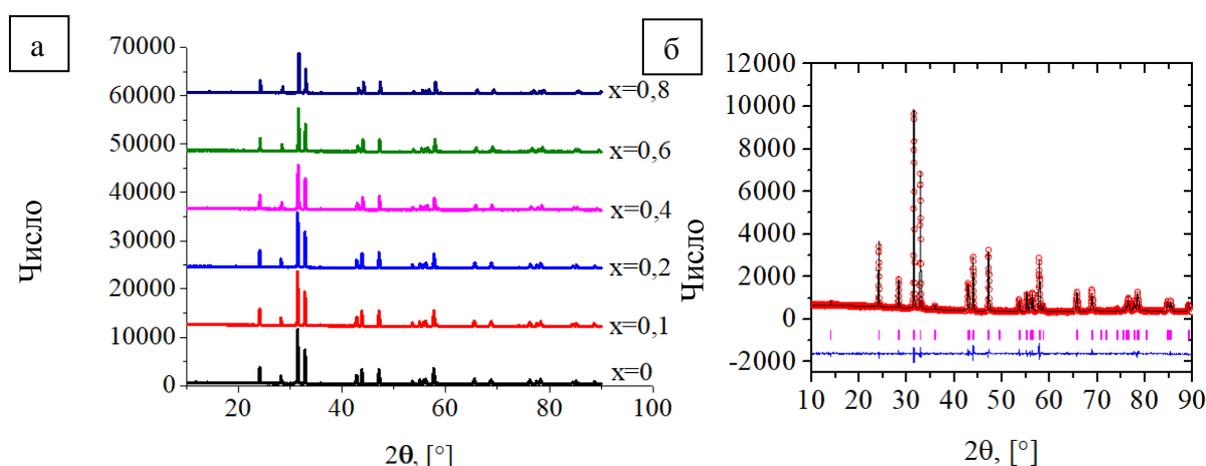


Рисунок 1. Данные рентгеновской порошковой дифракции: а) экспериментальные рентгенограммы ряда $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$; б) экспериментальный и расчетный профили состава $\text{La}_{1.6}\text{Sm}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$

Проведенные расчеты и уточнение профильных и кристаллоструктурных параметров (рис. 1 б) показали, что все синтезированные сложные оксиды имеют при данных условиях тетрагональную структуру (пространственная группа $I4/mmm$), как и базовый $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [6]. Приведенные на рис. 2 концентрационные зависимости профильных (рис. 2а) и структурных (рис. 2б) параметров свидетельствуют, что с увеличением замещения лантана на самарий в ряду $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, наблюдается уменьшение всех рассчитанных параметров, что объясняется размерным эффектом: ионный радиус $\text{Sm}^{+3}_{\text{IX}}$ меньше ионного радиуса $\text{La}^{+3}_{\text{IX}}$: 1.132 \AA и 1.216 \AA , соответственно, [9].

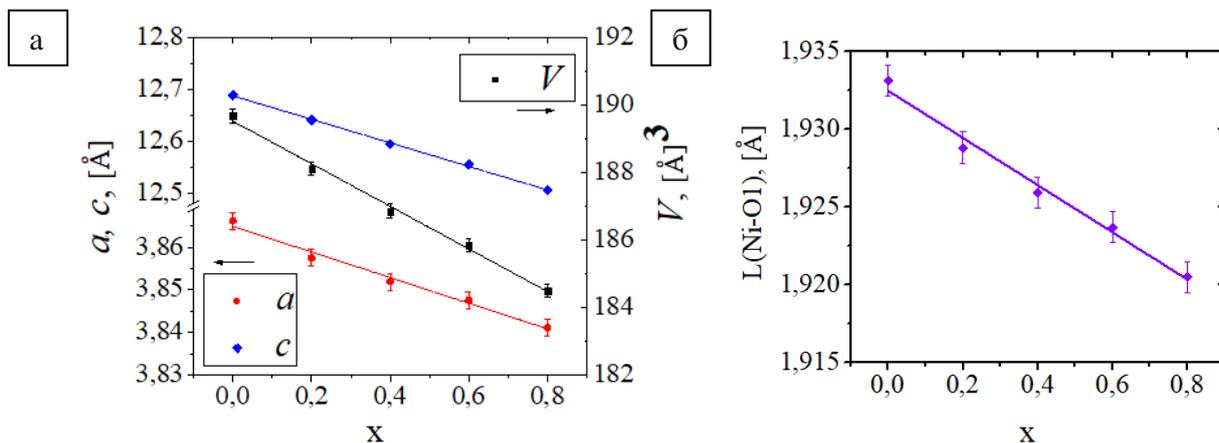


Рисунок 2. Концентрационные зависимости профильных и структурных параметров $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$: а) параметры и объем элементарной ячейки; б) межатомные расстояния Ni-O1

Температурные зависимости электропроводности керамических образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ представлены на рис. 3. Наличие максимумов на зависимостях электропроводности обусловлено двумя антибатно действующими факторами: увеличением подвижности носителей заряда (электронных дырок, локализованных на ионах Ni^{3+}) с температурой и одновременным снижением их содержания в связи с потерей образцом избыточного кислорода при повышении температуры.

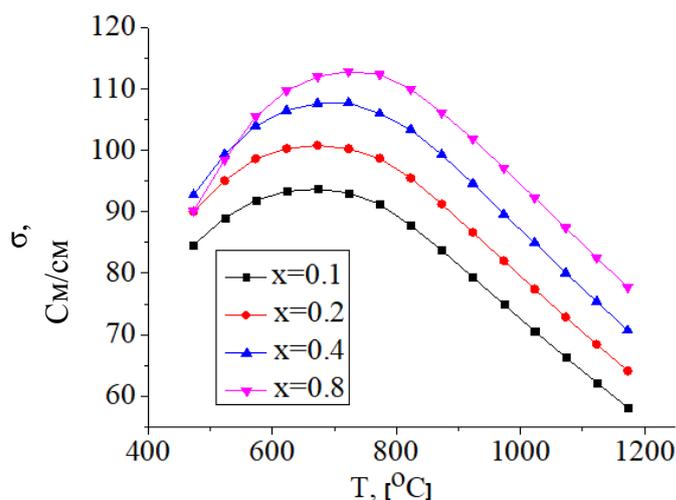


Рисунок 3. Температурная зависимость электропроводности ряда $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Из данных рисунка 3 видно, что при увеличении содержания самария в ряду $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ электропроводность образцов увеличивается, что можно объяснить сокращением межатомного расстояния Ni-O1 в перовскитной ячейке (рис. 2 б). Уменьшение длины связи Ni-O1 при увеличении степени замещения самарием обеспечивает более быстрый транспорт электронов по “прыжковому механизму”, что увеличивает электронный вклад электропроводности.

Значения энергии активации проводимости, рассчитанные после линеаризации графиков электропроводности в координатах Аррениуса в температурном интервале 200-400 °C, являются характерными для активации проводимости ‘поляронов малого радиуса’ у фаз Раддлесдена-Поппера [6].

Согласно результатам электрохимических измерений электродов из $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3+3}$ масс. % CuO в паре с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, были рассчитаны значения поляризационного сопротивления R_p , которые при 700°C для составов $x=0.2; 0.4; 0.6$ составили $0.954; 0.860$ и $1.212 \Omega \text{ см}^2$, соответственно.

Результаты структурной аттестации, измерений электропроводности и поляризационного сопротивления ряда твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, полученные в настоящей работе, позволяют сделать вывод, что Sm-замещенные оксиды $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ являются многообещающими материалами для использования в качестве катодов среднетемпературных ТОТЭ.

Литература

- [1] Yamamoto O. *Electrochem. Acta*, 2000, **45**, 2423.
- [2] Ding P., Li W., Zhao H. et al. *J. Phys. Mater.*, 2021, **4(2)**, 022002
- [3] Pikalova E.Y., Kolchugin A.A., Bogdanovich N.M. et al. *Adv. Sci. Tech.*, 2014, **93**, 25.
- [4] Pikalova E., Sadykov V., Sadovskaya E. et al. *Crystals*, 2021, **11(3)**, 297.
- [5] Sadykov V.A., Sadovskaya E.M., Ereemeev N.F. et al. *Carbon Resources Conversion*, 2020, **3**, 112.
- [6] Tsvinkinberg V.A., Tolkacheva A.S., Filonova E.A. et al. *J. Alloys Compd.*, 2021, **853**, 156728.
- [7] Pikalova E., Kolchugin A., Zakharchuk K. et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, **46(32)**, 16932.
- [8] Pikalova E., Ereemeev N., Sadovskaya E. et al. *Solid State Ionics*, 2022, **379**, 115903.
- [9] Shannon R. D. *Acta Cryst. A*, 1976, **32**, 109.

Авторы выражают благодарность за ценные советы при планировании исследования и обсуждении результатов своим научным руководителям, доц. КФИНХ ИЕНиМ УрФУ Филоновой Е.А. и с.н.с. ИВТЭ УрО РАН Пикаловой Е.Ю., и благодарят за консультации при проведении экспериментов сотрудников ИВТЭ УрО РАН Максимчук Т.Ю., Цвинкинберга В.А. и Кольчугина А.А.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$)

Иванова А.С., Гусева Е.М., Паюсова Е.А.

*Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина,
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: dornlovesuchek30@gmail.com*

В настоящее время одной из перспективных отраслей науки о материалах является создание новых многофункциональных материалов для решения проблемы обеспечения человечества чистой и возобновляемой энергией. К устойчивым видам энергетики, не основанных на сжигании углеводородных полезных ископаемых и не вызывающих неблагоприятного влияния на окружающую среду, относят, например, водородную энергетику. Наиболее широко известными электрохимическими устройствами, напрямую преобразующими энергию водорода в электрическую энергию, являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) [1].

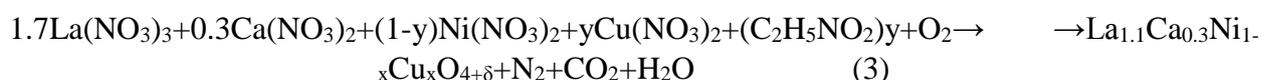
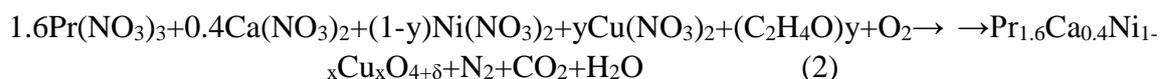
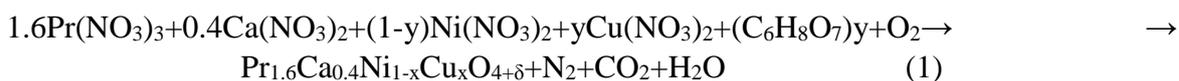
Основной проблемой разработанных к настоящему моменты ТОТЭ является высокий интервал их рабочих температур, что сказывается на долговечности и мощности. Разработка новых сложнооксидных материалов, которые будут использованы в качестве конструкционных частей низко- и среднетемпературных ТОТЭ, обеспечат более высокую производительность и продолжительную работу ТОТЭ при отсутствии деградации [1]. Понижение рабочей температуры ТОТЭ, однако, вызывает падение его мощности, что, в основном, вызвано снижением электрохимической активности катода. В качестве перспективных катодов для среднетемпературных ТОТЭ широко исследуются сложные оксиды со структурой Раддлесдена-Поппера $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) [2].

Замещение иона редкоземельного элемента, находящегося в *A*-позиции, на ионы кальция в $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ приводит к увеличению электропроводности материалов, по сравнению с незамещенными [3, 4], что обусловлено увеличением количества электронных дырок. Тогда как замещение иона никеля, находящегося в *B*-позиции, на ионы меди влияет на электропроводность и спекаемость материалов, как показано для $\text{Ln}=\text{Nd}$ в работах [5, 6], что, в свою очередь, тоже представляет интерес, так как повышение электропроводности материала и понижение температуры припекания электродов являются весьма актуальными задачами.

Таким образом, перед настоящим исследованием были поставлены задачи по синтезу твёрдых растворов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.0-0.4$) и $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.0-0.4$), изучению факторов, влияющих на протекание

процесса пиролиза и фазовый состав полученных образцов, и определению кристаллической структуры сложных оксидов в зависимости от температуры.

Синтез образцов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ осуществляли методом пиролиза органическо-нитратных композиций (модифицированным методом Печини). Для синтеза $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ использовали в качестве органического топлива и хелатного агента лимонную кислоту (1), поливиниловый спирт (2). Для синтеза $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ использовали в качестве органического топлива и хелатного агента глицин (3).



Температуры финальных отжигов образцов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, полученных методами (1) и (2), составляли 1100 °С и 900 °С, соответственно. Температура финальных отжигов образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ составляла 1000 °С. Охлаждение после заключительного отжига проводили со скоростью 100°С/час. Фазовый состав образцов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ определяли методом рентгенофазового анализа, проведенном на дифрактометре Inel Equinox 3000 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении, снабжённом высокотемпературной приставкой HDK S1 при 25 °С и в температурном интервале 25–900 °С. Съёмку рентгенограмм проводили в интервале углов 10–90° с шагом 0.04 и выдержкой 1 сек в точке.

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученным на порошковых образцах, все сложнооксидные материалы, синтезированные в настоящей работе, являются однофазными и принадлежат к фазам Раддлесдена-Поппера 1-го порядка. Рентгенограммы образцов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, полученных двумя методами синтеза и обладающих при 25 °С орторомбической структурой (описаны в рамках пространственной группы *Smca*), представлены на рисунке 1.

Настоящее исследование показало, что путем подбора оптимального органического топлива, образцы $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ могут быть получены однофазными при достаточно низкой температуре отжига, что не характерно для синтеза подобных соединений [3, 5, 6]. Разработанный алгоритм синтеза является большим преимуществом, так как более низкая температура отжигов позволяет получить образцы никелатов с развитой удельной поверхностью, что положительно влияет на электрохимическую активность электродов, повышая скорость реакции восстановления кислорода на катоде.

Рентгенограммы образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, обладающих орторомбической структурой при 25 °С (описаны в рамках пространственной группы $Cmca$) представлены на рисунке 2.

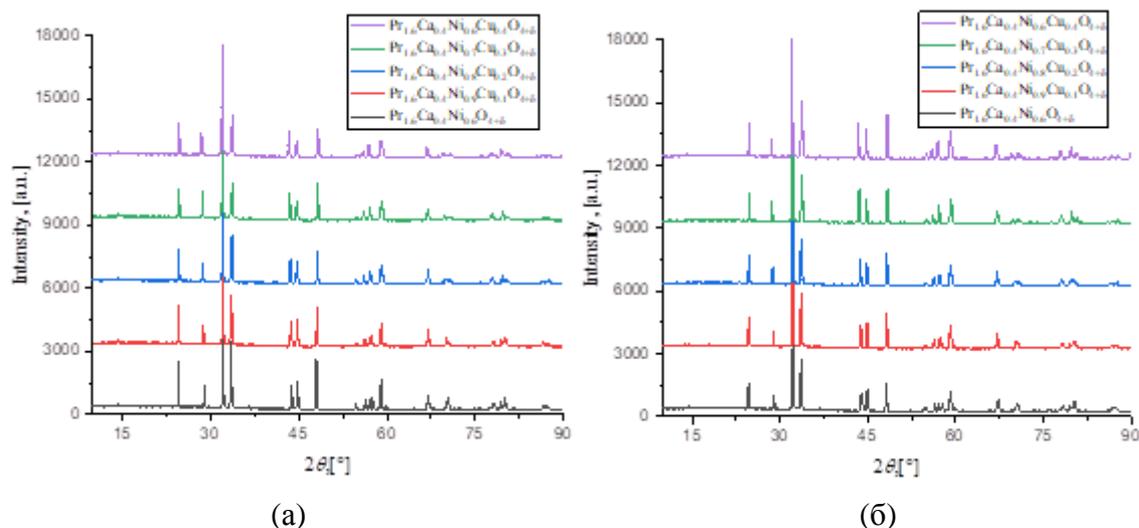


Рисунок 1. Порошковые рентгенограммы для $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, полученных цитрат-нитратным (а) и полимер-нитратным (б) методами.

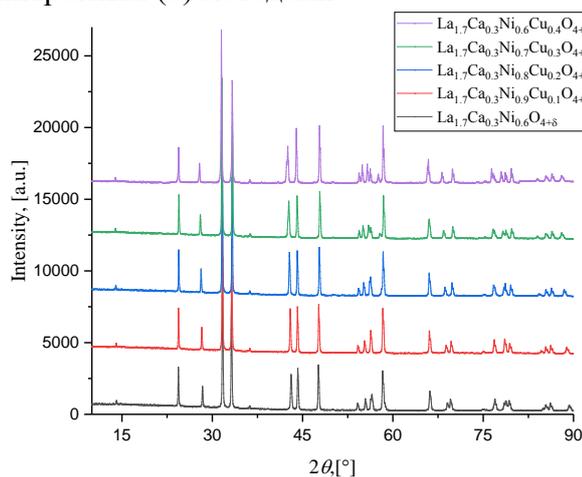


Рисунок 2. Порошковые рентгенограммы для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$.

Так как при повышении температуры у оксидных материалов, используемых в качестве конструктивных частей ТОТЭ, возможно наличие фазовых переходов, которые могут вызвать резкое изменение в поведении термического расширения катода и привести к отслаиванию электрода, в настоящей работе были проведены высокотемпературные рентгеновские исследования порошковых образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.2; 0.4$) и $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.0; 0.4$, полученных цитрат-нитратным методом).

Согласно данным высокотемпературного фазового анализа (ВРФА), сложные оксиды $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ при температурах 140 и 180 °С, соответственно, испытывают структурный переход из орторомбической структуры в тетрагональную ($Cmca \rightarrow I4/mmm$). Можно предположить, что наличие данного перехода соответствует началу обмена кислорода в образцах с окружающей средой, как это наблюдалось ранее

$\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ [5]. Температурные зависимости параметров элементарных ячеек для $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$, представленные на рисунке 3, демонстрируют наличие фазового перехода: значения параметров a и b начинают сходиться при $T > 25$ °C и выравниваются при температурах 150 и 250 °C, соответственно.

Как видно из данных ВРФА, представленных на рисунке 4, сложные оксиды $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ характеризуются фазовым переходом $\text{Cmca} \rightarrow \text{I4/mmm}$ при 95 и 85 °C соответственно, а параметры a и b начинают сближаться при температуре выше комнатной и становятся равными при 125 и 115 °C, соответственно.

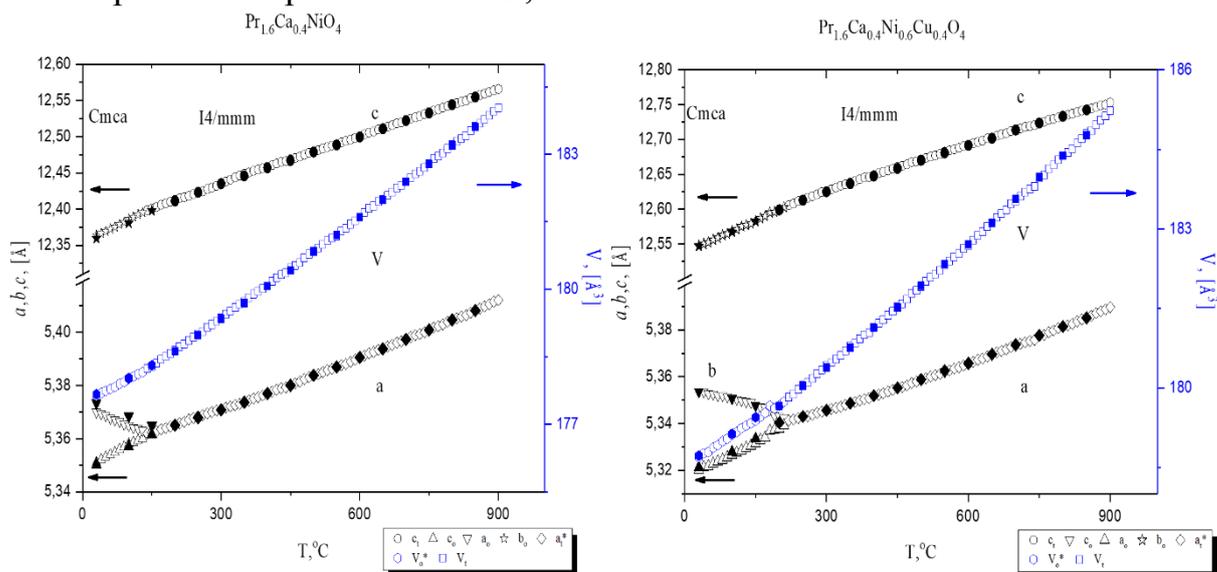


Рисунок 3. Температурные зависимости параметров и объема элементарных ячеек $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.0; 0.4$), полученных цитрат-нитратным методом.

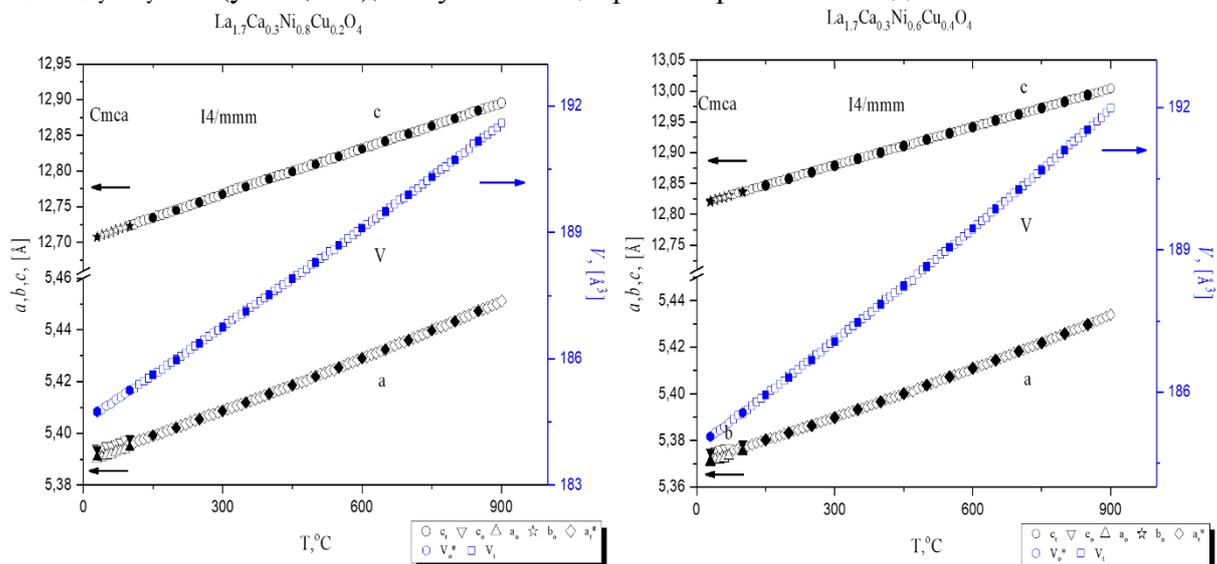


Рисунок 4. Температурные зависимости параметров и объема элементарных ячеек $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.2; 0.4$).

Из данных рисунков 3 и 4 видно, что объем элементарной ячейки имеет линейную зависимость от температуры для всех исследованных составов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.2; 0.4$) и $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.0; 0.4$). Данная

тенденция является положительной с точки зрения перспективности использования сложных оксидов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, в качестве катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ. Это связано с тем, что именно резкое изменение объема материала при повышении температуры ответственно за термическое расширение индивидуальных материалов и механическую совместимость конструктивных частей ТОТЭ между собой.

Таким образом, на основании результатов синтеза и данных по высокотемпературному поведению твёрдых растворов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ можно сделать вывод о перспективности дальнейших исследований данных сложных оксидов.

Литература

- [1] Tarutin A.P., Lyagaeva J.G., Medvedev D.A. et al. *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 154.
- [2] Ahmad M.Z., Ahmad S.H., Chen R.S. et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2022, **47(2)**, 1103.
- [3] Mishchenko D., Vinokurov Z., Gerasimov E. et al. *Crystals*, 2022, **12(3)**, 344.
- [4] Sadykov V.A., Pikalova E.Yu., Kolchugin A.A. et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, **45(25)**, 13625.
- [5] Filonova E. A, Pikalova E.Yu., Maksimchuk T.Yu. et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, **46(32)**, 17037.
- [6] Maksimchuk T., Filonova E., Mishchenko D. et al. *Applied Sciences*, 2022, **12(8)**, 3747.

Авторы выражают благодарность за ценные консультации своим научным руководителям: доц. КФИНХ ИЕНиМ УрФУ Филоновой Е. А. и с.н.с. ИВТЭ УрО РАН Пикаловой Е. Ю.

ГРАФЕНОВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ОХЛАЖДАЮЩИХ НАНОЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Калашникова Е.И.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Россия,
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
e-mail: kalashnikatja@bk.ru*

Охлаждающие жидкости (ОЖ) до настоящего времени активно используются в качестве теплоносителей в системах охлаждения различных устройств, от двигателей внутреннего сгорания до систем охлаждения электронных систем компьютера. Широкое распространение воды в качестве ОЖ обусловлено её характеристиками (теплопроводность при 20°C - 0,6 Вт/(м*К); удельная теплоёмкость - 4180 Дж/(кг*°C), динамическая вязкость - 1004 мПа*с). С развитием техники объемы тепла, которые необходимо отводить с помощью ОЖ постоянно возрастают, что вызывает увеличение используемого объема теплоносителя. Кроме того, из-за условно низкой теплопроводности воды, для эффективного рассеяния тепла требуется увеличение площади ректоров, а это не всегда возможно.

Поскольку размеры транзисторов продолжают уменьшаться, а плотность упаковки увеличивается, управление температурой становится критическим моментом для разработки нового поколения компактной и гибкой электроники [1]. Увеличение использования компьютеров и постоянно растущая зависимость от облачных систем требуют более совершенных методов отвода тепла от электронных компонентов. Важными составляющими терморегулирования являются материалы термоинтерфейса (TIMs).

В нашей работе для повышения теплофизических характеристик воды в качестве модифицирующей добавки использовался малослойный графен (МГ), синтезированный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из глюкозы [2], который был дополнительно перемолот в шаровой мельнице в течение 60 минут. Для получения электронных изображений синтезированных образцов использовался электронный микроскоп TESCAN Mira-3M. Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния проводилась на приборе ИНТЕГРА СПЕКТРА II (лазер 532 нм.) Для получения устойчивой суспензии в воде МГ подвергали ультразвуковой обработке в течение 15 минут. Концентрация МГ в суспензии составляла 0,1%, 0,2%, 0,5%. Теплофизические свойства конечных наножидкостей измеряли методом монотонного охлаждения.

На рисунке 1 представлено электронное изображение синтезированного МГ. На рисунке 2 представлен спектр комбинационного рассеяния синтезированного МГ.

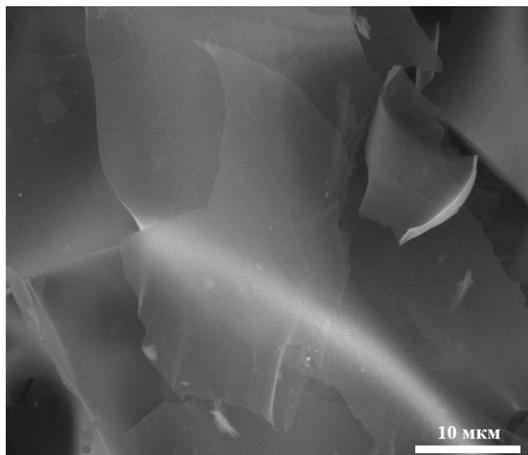


Рисунок 1. Электронное изображение частиц МГ

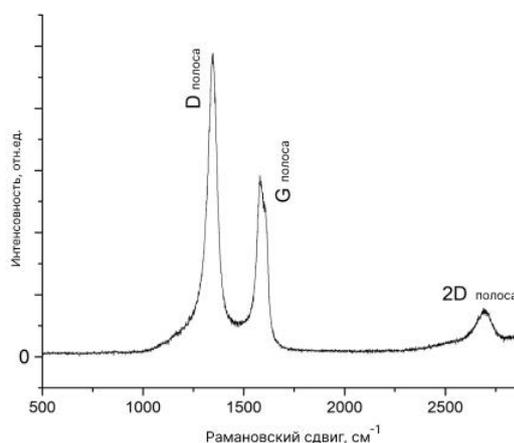
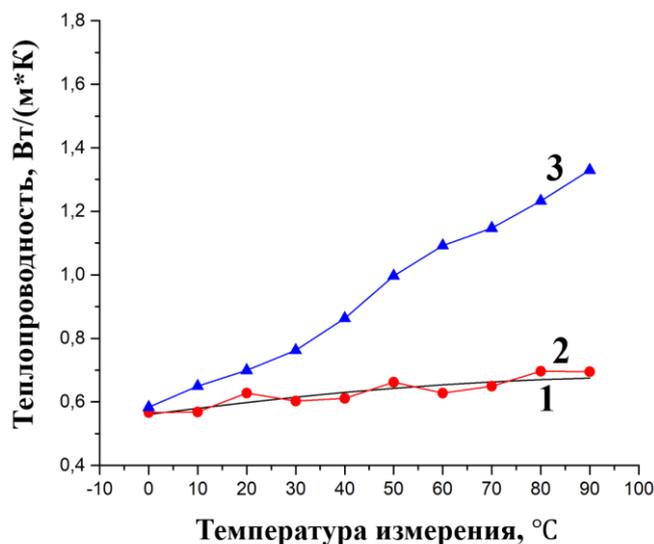


Рисунок 2. Спектр комбинационного рассеяния МГ

Как видно из рисунка 1, синтезированные частицы имеют малослойную структуру и имеют линейные размеры до нескольких десятков микрон.

В синтезированных образцах наблюдаются различные активные моды. Спектры комбинационного рассеяния всех образцов содержат три пика, характерные для графитовых материалов, соответствующие D ($1340\text{--}1345\text{ см}^{-1}$), G ($1570\text{--}1580\text{ см}^{-1}$), 2D ($2680\text{--}2690\text{ см}^{-1}$).

На рисунке 3 представлены результаты измерения теплопроводности синтезированной наножидкости в зависимости от температуры. На рисунке 4 представлен график зависимости вязкости от температуры для воды и наножидкости.



1. справочные данные для воды, 2. экспериментальные данные для воды, 3. 0,2 масс. % концентрация малослойного графена
Рисунок 3. Зависимость теплопроводности от температуры для воды и наножидкости

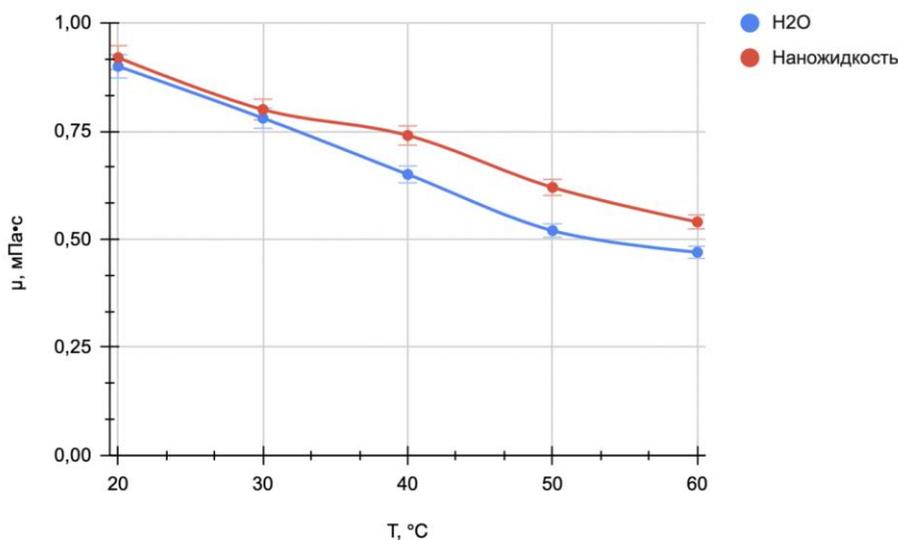


Рисунок 4. Зависимость вязкости от температуры для воды и наножидкости

Как видно использование в качестве добавки МГ позволило достичь роста теплопроводности до 21%, а вязкости на 32% по сравнению с чистой водой при концентрации 0,2 масс. %. Полученная наножидкость может найти применение в качестве ОЖ в таких областях как компьютерная техника.

Литература

- [1] Smoyer J.L., Norris P.M. *Heat Transfer Eng.*, 2019, 404.
- [2] Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Kidalov S. *Nanomaterials*, 2022; **12(4)**, 657.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ №20-53-04026. Автор выражает благодарность своему научному руководителю А.А. Возняковскому за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ЕМКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТУ

Кутлимуратов Р.М.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра технологии электрохимических производств, Россия, 190013,
Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: ruslan.kutlimuratoff@yandex.ru*

В настоящее время суперконденсаторы на основе двойного электрического слоя (СК ДЭС) являются одними из наиболее перспективных устройств для хранения энергии, поскольку обладают продолжительным сроком службы и высокой мощностью.

На сегодняшний день в качестве материала для электродов СК ДЭС часто используется активированный уголь (АУ). Он обладает высокой электрической проводимостью и большой площадью поверхности. Однако, в процессе синтеза АУ отсутствует контроль над поверхностно-активными группами (ПАГ), морфологией и структурой материала, что в итоге приводит к образованию непредсказуемой структуры. На этом фоне выделяется технический углерод (ТУ), который может послужить альтернативой АУ.

Технический углерод представляет собой материал, изготовленный при высокотемпературном термоокислительном пиролизе жидких углеводородов каменноугольного и нефтяного происхождения или печном процессе. Значения площади поверхности БЭТ ТУ могут достигать более 1500 м²/г, а проводимость варьируется в диапазоне от 10⁻¹ до 10² См⁻¹ [1].

Различные дополнительные термогазохимические (физико-химические) процессы модификации изменяют структуру составляющих молекул нанокompозита, что, в свою очередь, отражается на итоговых свойствах частиц.

В работе исследовались емкостные характеристики и электрохимическое поведение материалов на основе технического углерода: СП4, СП6, СП7, СП11, синтезированные в Институте проблем переработки углеводородов (Россия, г. Омск). В таблице 1 представлены следующие параметры материалов: удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ и состав, в процентном соотношении проведённых модификаций.

Таблица 1. Параметры исследуемых материалов

МАТЕРИАЛ	S _{БЭТ}	СОСТАВ, %		
		ТУ	ПМ	ТОМ
СП4	1196	100	40	50
СП6	1015	100	80	50
СП7	1266	100	80	70
СП11	747	100	40	25

Для оценки теоретических емкостных характеристик исследуемых материалов проводилось гальваностатическое циклирование. По результатам данного исследования были построены зависимости “ток заряда-ёмкость” в пределах известных значений и последующей экстраполяции до нуля с целью выявления максимально возможной удельной ёмкости материала.

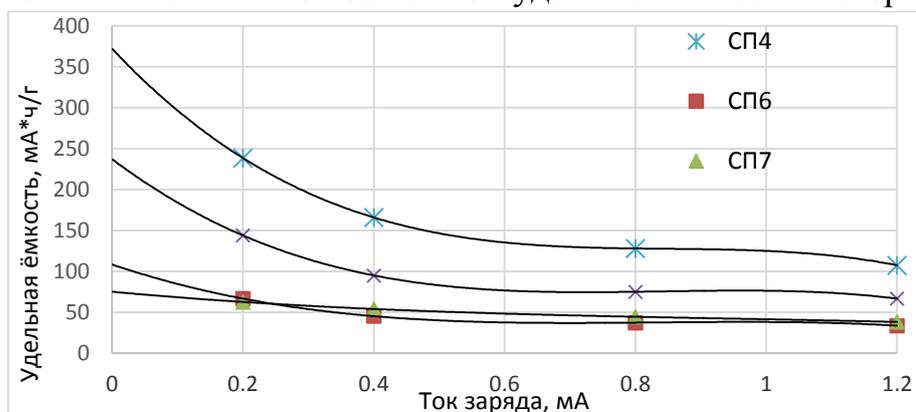


Рисунок 1. Зависимость удельной ёмкости от тока заряда

Для наглядности, полученные значения удельных емкостей были пересчитаны в Ф/г. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2. Емкости материалов на основе ТУ при нулевом токе

Материал	Ёмкость, Ф/г
СП4	446
СП6	129
СП7	90
СП11	285

Изученные материалы можно разделить на две группы: образцы с максимально возможной ёмкостью меньше 150 Ф/г (СП6, СП7) и образцы с максимально возможной ёмкостью больше 200 Ф/г (СП4, СП11). Сопоставляя значения емкостных характеристик и составы материалов становится понятно, что за огромную разницу в ёмкости отвечает количество ПМ: у первой группы 80%, у второй 40%.

Что касается разницы между материалами с количеством ПМ в 40%: СП4 и СП11, в данном случае стоит обратить внимание на количество ТОМ. При увеличении ТОМ, с 25% до 70%, ёмкость также увеличивается.

Объективные преимущества при синтезе и полученные значения емкостей говорят о перспективности данного материала в качестве электродов СК ДЭС.

Литература

- [1] Суровикин, Ю. В., Шайтанов, А. Г., Резанов, И. Г., Сырьева, А. В. Термогазохимическая Модификация Технического Углерода – Структура и Свойства / Ю. В. Суровикин, А. Г. Шайтанов, И. Г. Резанов, А. В. Сырьева. – г. Омск, Россия: Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 2013-2020. – 1-23 стр.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Д. В. Агафонову за пристальное внимание к работе и ценные замечания.

АНАЛИЗ САЖИ, ПОЛУЧЕННОЙ В ХОДЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Мартьянов Д.Э., Хвостиков И.В., Корнеев Д.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Россия, 191186, Санкт-Петербург, Дворцовая наб., 18
e-mail: den211200@icloud.com*

Последние десятилетия все большую популярность набирают плазмохимические методы синтеза, основанные на обработке веществ электродуговым разрядом. Одной из наиболее практически значимых задач, решаемых в данной области, является получение водорода плазмохимической конверсией природного газа. В промышленных масштабах получения водорода, как ценного энергоносителя, данный метод выгодно отличается от дорогостоящего электролиза и паровой конверсии природного газа, характеризующейся значительно большим выбросом CO_2 . Побочным продуктом плазмохимического синтеза водорода является сажа, которая и стала объектом исследований в рамках данной работы.

С помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа Oxford Instruments были получены данные о морфологии, а также элементный состав образца сажи. На представленных СЭМ-снимках (Рис. 1) виден поверхностный слой, образованный частицами сажи, который повторяет силуэт углеродного скотча, на который был нанесен исследуемый образец.

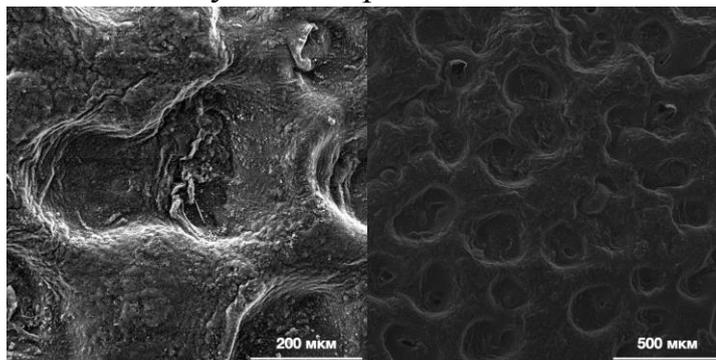


Рисунок 1. Микрофотографии образца сажи

Согласно результатам элементного анализа проба помимо ожидаемых атомов углерода и кислорода (адсорбированного из воздуха) содержит ряд других элементов таких, как сера и медь. Их содержание мало (менее 1 масс. %). Присутствие атомов серы в образце сажи обусловлено наличием в природном газе небольших количеств сероводорода. Появление же меди объясняется тем, что генератор плазмы, в котором проводился

плазмохимический синтез, содержит расходимые электроды, изготовленные из меди.

В рамках качественного анализа на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRTracer-100 был получен инфракрасный спектр сажи. (Рис. 2)

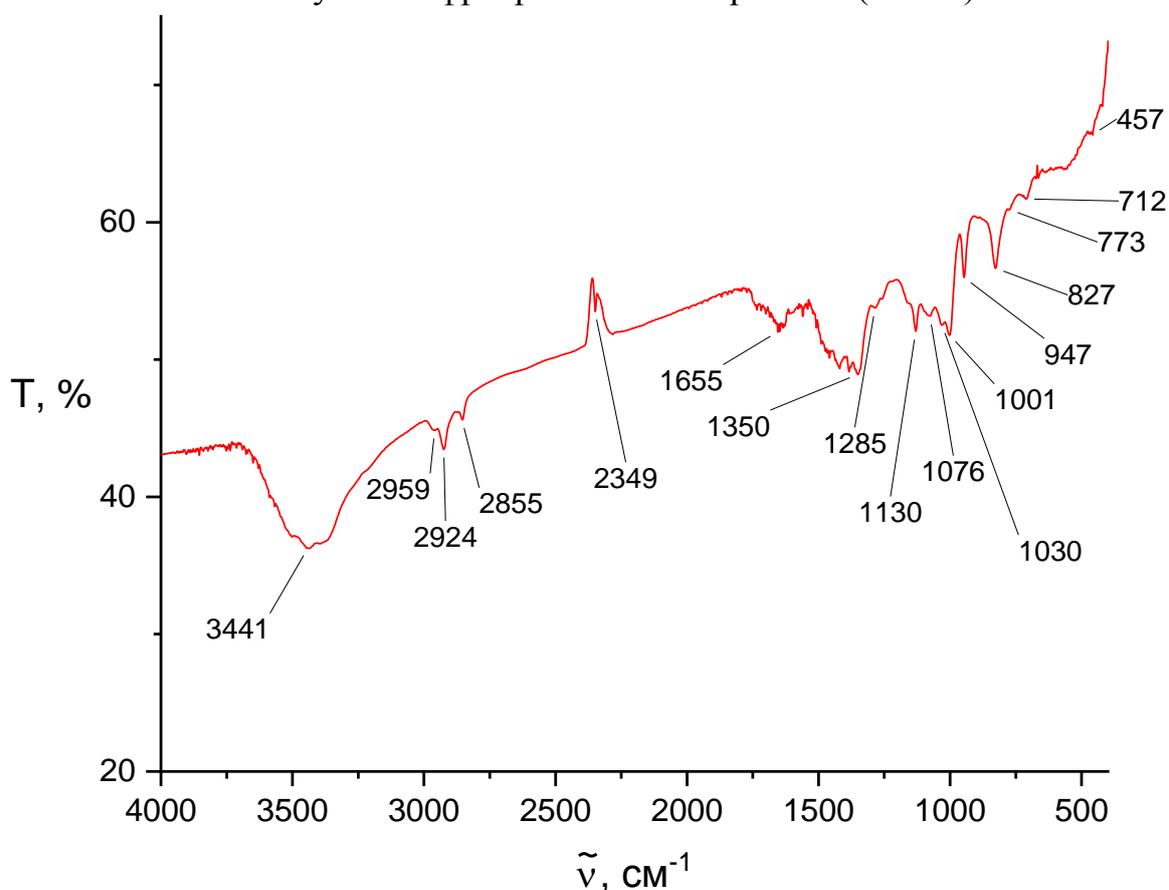


Рисунок 2. ИК-спектр образца сажи

Данный спектр характеризуется наличием плоскостных (1130 cm^{-1} , 1076 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 1001 cm^{-1}) и внеплоскостных (827 cm^{-1} , 773 cm^{-1}) колебаний связей C-H в полиароматических структурах. При 947 cm^{-1} наблюдаются маятниковые колебания группы CH_2 . Полосы низкой интенсивности наиболее длинноволновой части спектра также могут быть атрибутированы, как принадлежащие полициклическим ароматическим соединениям. Деформационным колебаниям спиртовых и фенольных OH групп отвечает полоса при 1350 cm^{-1} , а мало интенсивное поглощение при 1285 cm^{-1} свидетельствует о вероятном присутствии в образце ароматических аминов. Также данный спектр характеризуется наличием широкой полосы поглощения в области 3441 cm^{-1} , отвечающей скорее всего валентным колебаниям внутри- и межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп. Полосы средней интенсивности при 2959 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} относятся к валентным асимметричным колебаниям метильных и метиленовых групп соответственно. Волновое число 2855 cm^{-1} также принадлежит валентным симметричным колебаниям связи C-H метоксигруппы группы в составе ароматического простого эфира. В области 1655 cm^{-1} наблюдаются колебания двойных связей

C=C. Обращенная полоса в области 2349 см^{-1} отвечает перевычтенному CO_2 воздуха [1].

Для наиболее полной характеристики полученного образца в дальнейшем планируется проведение определения удельной поверхности сажи, рамановской спектроскопии, рентгенофазового анализа и масс-спектрометрии.

Литература

- [1] Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, 2012, 55 с.

Автор выражает признательность Субботину Д.И. и Попову С.Д. за постоянный интерес к работе и существенную помощь в ее выполнении. Автор благодарит инжиниринговый центр СПбГТИ(ТУ) за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ $\text{NdBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТОТЭ

Морозов М.В., Филютчик А.Н.

*Белорусский государственный технологический университет,
Республика Беларусь, 220006, Минск, ул. Свердлова, 13а
e-mail: wozmor@mail.ru*

Слоистые кислороддефицитные двойные перовскиты $\text{RBaMe}'\text{Me}''\text{O}_{5+\delta}$ (R – Y, редкоземельный элемент (РЗЭ), Me', Me'' – 3d-металл) обладают комплексом интересных и практически значимых свойств [1–2], включая высокие значения электропроводности и термо-ЭДС, и содержат в своей структуре слабосвязанный кислород, поэтому могут быть использованы в качестве функциональных материалов различного назначения (высокотемпературные оксидные термоэлектрики, электродные материалы для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), материалы для рабочих элементов полупроводниковых химических газовых сенсоров, катализаторы окисления углеводородов и др.) [3]. В последнее время в качестве перспективной основы для создания катодных материалов для ТОТЭ рассматриваются слоистые феррокобальтиты неодима–бария [4]. Одним из способов модификации свойств слоистых перовскитов является создание в структуре катионной нестехиометрии [5].

В данной работе с целью разработки новых катодных материалов ТОТЭ изучено влияние дефицита катионов в А- подрешётке перовскита на структуру и свойства $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$.

Для этого был проведен синтез керамических образцов $\text{Nd}_{0.90}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{0.95}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$. Катиондефицитные перовскиты получали по стандартной керамической методике [6] из Nd_2O_3 (НО–Л), BaCO_3 (ч), Fe_2O_3 (ос.ч. 2–4), Co_3O_4 (ч) и CuO (ч.д.а.), смесь которых подвергали помолу в планетарной лабораторной шаровой мельнице Retsch PM 100 CM (300 об/мин, 1 ч, материал мелющих шаров и стакана – ZrO_2 , с добавлением этанола), после чего прессовали с добавлением этанола в таблетки диаметром 25 мм и высотой 4–6 мм и обжигали при температуре 1173 К на воздухе в течение 40 ч на корундовых подложках. После обжига для дополнительной гомогенизации образцов керамику измельчали и подвергали повторному помолу. Для изучения термического расширения, электропроводности и термо-ЭДС из полученных порошков прессовали бруски размером 5×5×30 мм, которые затем спекали на воздухе в течение 10 часов при 1273 К.

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 (излучение Cu-K α , Ni-фильтр) при комнатной температуре. Параметры кристаллической

структуры исследованных твердых растворов определяли с помощью рентгеноструктурного табличного процессора RTP [7].

Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{каж}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Рентгенографическую плотность образца определяли по формуле (1):

$$\rho_{\text{рент}} = \frac{M \cdot z}{V \cdot N_A} \quad (1)$$

где M – молярная масса, z – число формульных единиц, приходящихся на одну элементарную ячейку (для данных соединений $z = 1$), V – объем элементарной ячейки, N_A – число Авогадро.

Общую пористость (Π) керамики вычисляли по формуле (2):

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{рент}}} \right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{каж}}$ и $\rho_{\text{рент}}$ – кажущаяся и рентгенографическая плотность образца.

Открытую пористость определяли по водопоглощению образцов. Закрытую пористость определяли как разность между общей и открытой пористостью. Индекс кислородной нестехиометрии (δ) определяли методом иодометрического титрования [8], учитывая восстановление ионов кобальта, железа и меди [9]. Термическую стабильность порошкообразных образцов исследовали при помощи термоаналитической системы TGA/DSC–1/1600 HF на воздухе в интервале температур 300–1100 К.

Электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) образцов изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Перед измерениями на торцах образцов формировали Ag-контакты. Энергию активации проводимости (E_σ) рассчитывали из линейных участков зависимости $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$. Энергию активации возбуждения носителей заряда (E_S) (полярона малого радиуса) рассчитывали из линейных участков зависимости $S = f(1/T)$. Энергию активации переноса (E_m) полярона рассчитывали как $E_m = E_\sigma - E_S$.

Согласно данным рентгенофазового анализа все синтезированные образцы были, в пределах погрешности РФА, однофазны, а их структура соответствовала структуре NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+ δ} [9], при этом создание дефицита катионов не приводит к изменению симметрии изученных перовскитов, которая остается тетрагональной. Параметры кристаллической решетки катиондефицитных перовскитов приведены в табл. 1. Как видно, создание вакансий в подрешетке неодима привело к некоторому увеличению размеров кристаллической ячейки.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки (a , c , V), степень тетрагонального искажения ($c/2a$) и индекс кислородной нестехиометрии (δ) образцов катиондефицитных феррокупрокобальтитов неодима–бария

	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}$	$c/2a$	δ
$\text{Nd}_{0.90}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.927	7.726	119.1	0.9837	0.70
$\text{Nd}_{0.95}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.926	7.709	118.8	0.9818	0.68
$\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.921	7.707	118.5	0.9828	0.81
$\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.914	7.696	117.9	0.9831	0.70
$\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.918	7.712	118.4	0.9842	0.69

Полученные образцы обладали достаточно низкой пористостью (плотность спеченных образцов составляла 90–96% от рентгенографической), причем наибольшей относительной плотностью обладала керамика состава $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$. Как видно из данных таблицы 2, дефицит катионов как в подрешетке неодима, так и бария, приводил к улучшению спекаемости образцов (пористость образцов уменьшалась).

Таблица 2. Рентгенографическая ($\rho_{\text{рент}}$), кажущаяся ($\rho_{\text{каж}}$) и относительная ($\rho_{\text{отн}}$) плотность, общая (Π), открытая (Π_0) и закрытая (Π_3) пористость образцов катиондефицитных перовскитов

	$\rho_{\text{рент}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$\Pi, \%$	$\Pi_0, \%$	$\Pi_3, \%$
$\text{Nd}_{0.90}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	6.47	6.08	94.0	6.0	1.9	4.1
$\text{Nd}_{0.95}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	6.59	6.09	92.4	7.6	2.3	5.3
$\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	6.71	6.06	90.3	9.7	5.7	4.0
$\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	6.65	6.39	96.1	3.9	1.7	2.2
$\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	6.52	6.17	94.6	5.4	1.8	3.6

Согласно результатам термического анализа образцы катиондефицитных перовскитов были термически стабильны вплоть до температур $T = 685\text{--}745$ К, при которых наблюдалась небольшая потеря массы (0.4–0.6%), обусловленная выделением из образцов слабосвязанного кислорода (δ). Величина температуры начала потери массы для катиондефицитных образцов была выше, чем для базовой фазы, что указывает на повышение термической стабильности фаз при создании дефицита катионов в подрешетках неодима и бария структуры $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$.

Все полученные в работе образцы являлись полупроводниками p -типа (коэффициент термо-ЭДС во всем исследованном интервале температур положителен). Характер электропроводности (σ) керамики вблизи 900–1000 К изменялся от полупроводникового ($\partial\sigma/\partial T > 0$) к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$) (рисунок). Создание дефицита до 5 мол.% катионов в А-подрешетке перовскита привело к росту электропроводности при высоких температурах, дальнейший рост количества вакансий в подрешетках бария и неодима приводил к снижению электропроводности и для $\text{Nd}_{0.90}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ значение удельной электропроводности оказалось ниже σ базового образца ($\sigma_{1000} = 39.1$ См/см, что на 13 % меньше σ_{1000} $\text{Nd}_{0.90}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$). С ростом температуры коэффициент термо-ЭДС образцов уменьшался, достигая минимального значения при 900–1000 К. Энергия активации проводимости керамики менялась в пределах 0.281–0.308

эВ, в целом, несколько снижаясь при образовании катионных вакансий. Энергия активации возбуждения носителей заряда для керамики $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ составила 0.087 эВ, а энергия активации миграции – 0.194 эВ.

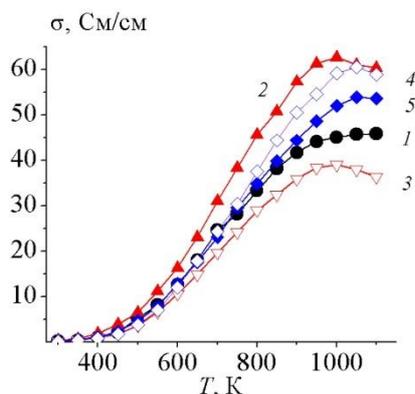


Рисунок 1. Температурные зависимости удельной электропроводности $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{Nd}_{0.95}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (2), $\text{Nd}_{0.90}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (3), $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (4), $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (5)

Таким образом, в настоящей работе получены керамические образцы на основе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, имеющие до 10% дефицита катионов в подрешетке неодима или бария, изучена их структура и микроструктура, термическая стабильность, электропроводность и термо-ЭДС. Установлено, что создание до 5 мол.% дефицита катионов в А- подрешетке $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ приводит к улучшению спекаемости, повышению термической стабильности, росту удельной электропроводности при повышенных температурах и снижению энергии активации проводимости.

Литература

- [1] Kundu A., Pralong V., Raveau B., Caignaert V. *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**, 681.
- [2] Istomin S.Y., Lyskov N.V., Mazo G.N., Antipov E.V. *Russ. Chem. Rev.*, 2021, **90**, 644.
- [3] Klyndyuk A.I. *Advances in Chemistry Research*, 2010, **5**, 59.
- [4] Kim Y.N., Kim J.-H., Manthiram A. *J. Power Sources*, 2010, **195**, 6411.
- [5] Yi K., Sun L., Li Q., Xia T., Huo L., Zhao H., Li J., Lu Z., Bassat J.-M., Rougier A. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2016, **41**, 10228.
- [6] Er-Rakho L., Michel C., LaCorre Ph., Raveau B. *J. Solid State Chem.*, 1988, **73(2)**, 531.
- [7] Avertsev K.I., Golubev A.V., Poddyakov M.A., Tchegotarev Ja.N. X-ray structure tabular processor RTP Version 3.2, 17.12.2000, UNI INM State Scient. Centre, Moscow.
- [8] Urusova A.S., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Y., Kiselev E.A. *J. Solid State Chem.*, 2013, **202**, 207.
- [9] Клындюк А.И., Журавлева Я.Ю. *Журн. неорганич. хим.*, 2022, **67(12)**, 1874.

Авторы выражают благодарность руководителям работы доцентам кафедры физической, коллоидной и аналитической химии Белорусского государственного технологического университета А.И. Клындюку и Е.А. Чижовой за постановку задачи, помощь в выполнении эксперимента и обсуждении результатов работы.

НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ Li-ЭГИРИН(Li_{1,2}FeSi₂O₆) КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сенцова Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: evgeniya.sencova@gmail.com*

С развитием промышленности, транспорта и цифровых технологий все больше растет спрос на литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), которые широко применяются благодаря высокому уровню энергоемкости, простой конструкции элемента, относительно большому циклическому ресурсу, широкому диапазону рабочих температур [1]. Поэтому важными и перспективными становятся те исследования, которые направлены на поиск новых анодных материалов, способных увеличить удельную энергоемкость и циклическую стабильность возобновляемых источников тока.

Перспективный анодный материал для литий-ионных аккумуляторов – кристаллический Li-эгирин (Li_{1,2}FeSi₂O₆), являющийся искусственным аналогом кристаллического природного эгирина NaFeSi₂O₆. Данный материал получают синтезом исходного стекла и термообработкой закаленного расплава стекла. Преимуществом использования является простой и дешевый способ получения материала.

В данном исследовании использовался нестехиометрический Li-эгирин (Li_{1,2}FeSi₂O₆) с увеличенным содержанием оксида лития Li₂O, характеристика которых представлена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика исходного Li_{1,2} FeSi₂O₆

Название	Описание	Метод синтеза	Состав
L _{1,2} FS1	Li _{1,2} FeSi ₂ O ₆	закалка + отжиг	SiO ₂ – 64,5 масс. % Fe ₂ O ₃ – 16,1 масс. % Li ₂ O – 19,4 масс. %
L _{1,2} FS2	Li _{1,2} FeSi ₂ O ₆	отжиг	SiO ₂ – 64,5 масс. % Fe ₂ O ₃ – 16,1 масс. % Li ₂ O – 19,4 масс. %

Образец L_{1,2}FS1 был помолот в планетарной мельнице для получения готового продукта, а первичный помол образца L_{1,2}FS2 осуществлялся в вибрационной мельнице в течение 1 часа, после чего была взята проба (L_{1,2}FS2.1). Далее образец был помещен в шаровую мельницу сначала на 30 минут, где также была взята проба (L_{1,2}FS2.2), а потом еще на 30 минут (L_{1,2}FS2.3).

Для изучения электрохимических характеристик образцов были собраны макеты ЛИА на основе серийных макетов CR2032 с электролитом составом 1M LiPF₆ в смеси ЭК: ДЭК 1:1 (в массовом соотношении), где ЭК

– этилкарбонат; ДЭК – диэтилкарбонат.. Для оценки циклической стабильности макетов на основе исследуемых материалов были построены зависимости удельной емкости от номера цикла, представленные на рисунке 1.

У всех образцов в течение первых 10 циклов происходит формирование структуры материала, после чего они начинают стабильно работать. Образец L_{1,2}FS2.3 является самым нестабильным материалом, поскольку на поверхности электрода при циклировании протекают электрохимические процессы. Наиболее стабильным материалом с наилучшими удельными характеристиками является образец L_{1,2}FS2.2.

Несмотря на то, что исследуемые материалы прорабатываются в течение десяти циклов и обладают высокой необратимой емкостью, все образцы продемонстрировали хорошую циклическую стабильность. Однако самая маленькая потеря емкости до сотого цикла у L_{1,2}FS2.2 составила не более 14 %. У остальных образцов потеря емкости составила порядка 30 %.

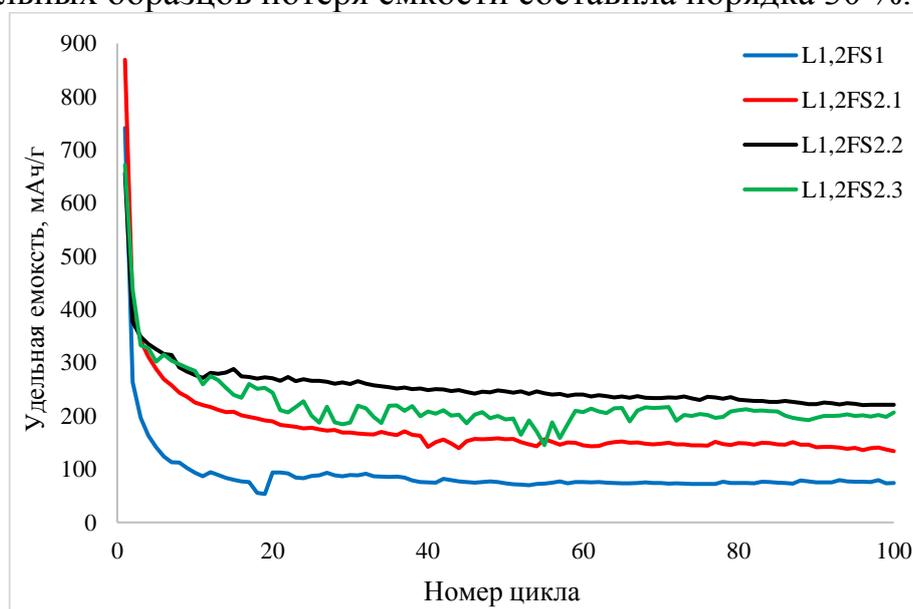


Рисунок 1. Циклическая стабильность образцов L_{1,2}FS1 и L_{1,2}FS2

Также стоит отметить, что при гальваностатическом циклировании материал L_{1,2}FS2.2 демонстрирует наилучшую удельную емкость 271 мАч/г. Поэтому можно сделать вывод о том, что изучение нестехиометрического Li-эгирина (Li_{1,2}FeSi₂O₆) как анодного материала для ЛИА является перспективным и требует дальнейших исследований.

Литература

- [1] М. К. Gulbinska Lithium-ion Battery Materials and Engineering Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective. N.Y.: Springer, 2014. 205 p

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Д.В. Агафонову, аспиранту кафедры ТЭП Л.С. Поляковой за помощь и поддержку во время работы. Автор благодарит В.В. Русана из АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова» за предоставленные материалы для изучения.

СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba)

Суханов К.С.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: kiri.sukhan@yandex.ru*

В настоящее время никелат лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и его производные со структурой типа K_2NiF_4 могут найти потенциальное применение в качестве катодных материалов для среднетемпературных твёрдооксидных топливных элементов. Исходя из этого цель данной работы: провести синтез сложных оксидов $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba; LANF0604) и исследовать их кристаллическую структуру, электротранспортные свойства и электрохимический импеданс в зависимости от температуры на воздухе.

Синтез образцов LANF0604 (A=Ca, Sr, Ba) проводили с использованием цитратно-нитратной технологии. Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для исследования фазового состава и кристаллической структуры исследуемых соединений. Для измерения общей удельной электропроводности (σ) и коэффициентов Зеебека (S) использовали четырех-контактный метод на постоянном токе. Материалы, используемые в качестве катодов, были подвергнуты ультразвуковому диспергированию при помощи лабораторной установки INLAB. Порошки LANF0604 (A=Ca, Sr, Ba) в виде спиртовой суспензии были нанесены на поверхность электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) методом намазывания для достижения толщины электрода ≈ 20 мкм. Припекание электродов осуществляли в течение 4 часов при 1000°C на воздухе. Для изготовления коллекторов тока на поверхность электродов наносили спиртовую суспензию платины с последующим припеканием в течение 1 ч. при 950°C Электрохимический импеданс ячеек был исследован используя потенциостат P-40x с модулем FRA-25M. Съёмку осуществляли в сухом воздухе в температурном интервале $500\text{--}800^\circ\text{C}$. После измерений поверхность электродов изготовленных симметричных ячеек изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA3 (TESCAN, Чехия).

По данным РФА сложные оксиды LANF0604 (A=Ca, Sr, Ba) были получены однофазными и их кристаллическая структура была описана в рамках тетрагональной структуры типа K_2NiF_4 (пр. гр. $I4/mmm$).

Общая электропроводность образцов LANF0604 возрастает с увеличением температуры и достигает 28, 30 и 32 См/см при 1000°C для A=Ca, Sr, Ba, соответственно. Энергии активации электропроводности исследованных оксидов практически не зависят от замещения лантана на кальций/стронций/барий и варьируются в диапазоне 0.17-0.18 эВ.

Годографы импеданса симметричных ячеек имеют сложную форму рисунок 1(а). Для дальнейшего анализа данных об импедансе функции

распределения времен релаксации (DRT) для ячеек были рассчитаны в программе DRTtools с использованием регуляризации Тихонова [1].

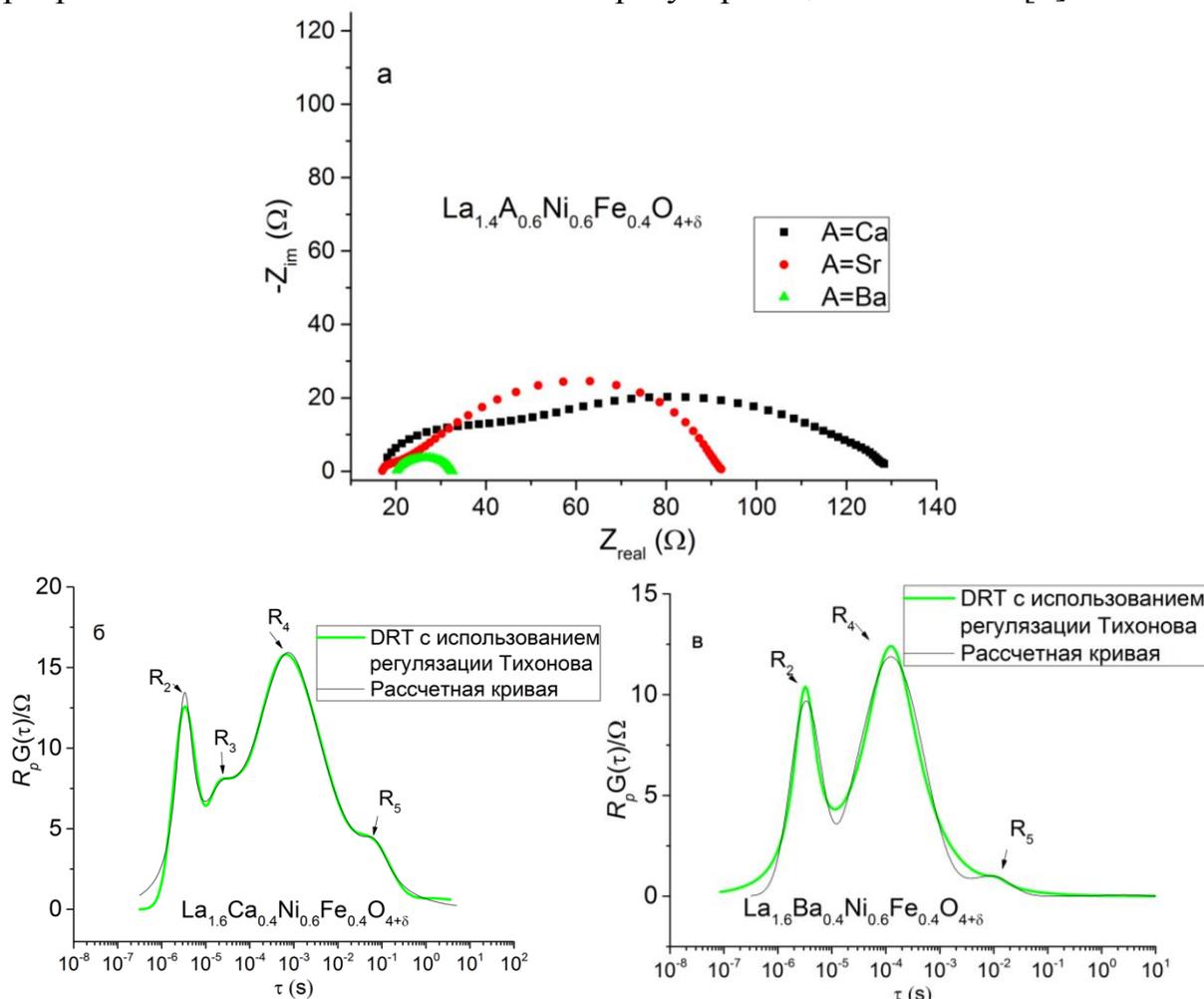


Рисунок 1. Годографы импеданса симметричных ячеек LANF0604 (A=Ca, Sr, Ba)/SDC (а), функция DRT при 800 °С для симметричной ячейки LCNF0604/SDC (б), функция DRT при 700 °С для симметричной ячейки LBNF0604/SDC (в)

Анализ функций DRT при различных температурах указывает на то, что в полученных спектрах импеданса можно выделить не менее 3 вкладов. Исходя из этого фитинг спектров осуществляли с использованием эквивалентной схемы, состоящей из последовательно соединенных сопротивления электролита R_1 и трех/четырех R_1 -CPE элементов (параллельно соединенные сопротивление и элемент постоянной фазы). Для оценки правильности результатов фитинга функции DRT были рассчитаны с использованием полученных параметров подгонки [2]. Схожесть рассчитанных таким образом функций DRT с функциями, полученными с использованием Тихоновской регуляризации (рисунок 1(а,б)), свидетельствует о корректности результатов фитинга.

Анализ результатов фитинга показал, что вклады могут быть отнесены к следующим процессам [3]: 1) перенос заряда через межфазные границы электрод/электролит (R_2) и электрод/коллектор тока (R_3); 2) перенос заряда – ионная диффузия в электродном материале (R_4); 3) поверхностный кислородный обмен на границе электрод/газовая фаза (R_5). Результаты импедансной спектроскопии показали, что основной вклад в поляризационное

сопротивление всех исследуемых ячеек во всем исследуемом интервале температур вносит вклад, связанный с переносом заряда – ионной диффузией в электродном материале. Поляризационное сопротивление, R_p , LCNF0604, LSNF0604 и LBNF0604 при 800 °C равно 4.02, 2.61 и 0.42 $\Omega \text{ cm}^2$, соответственно.

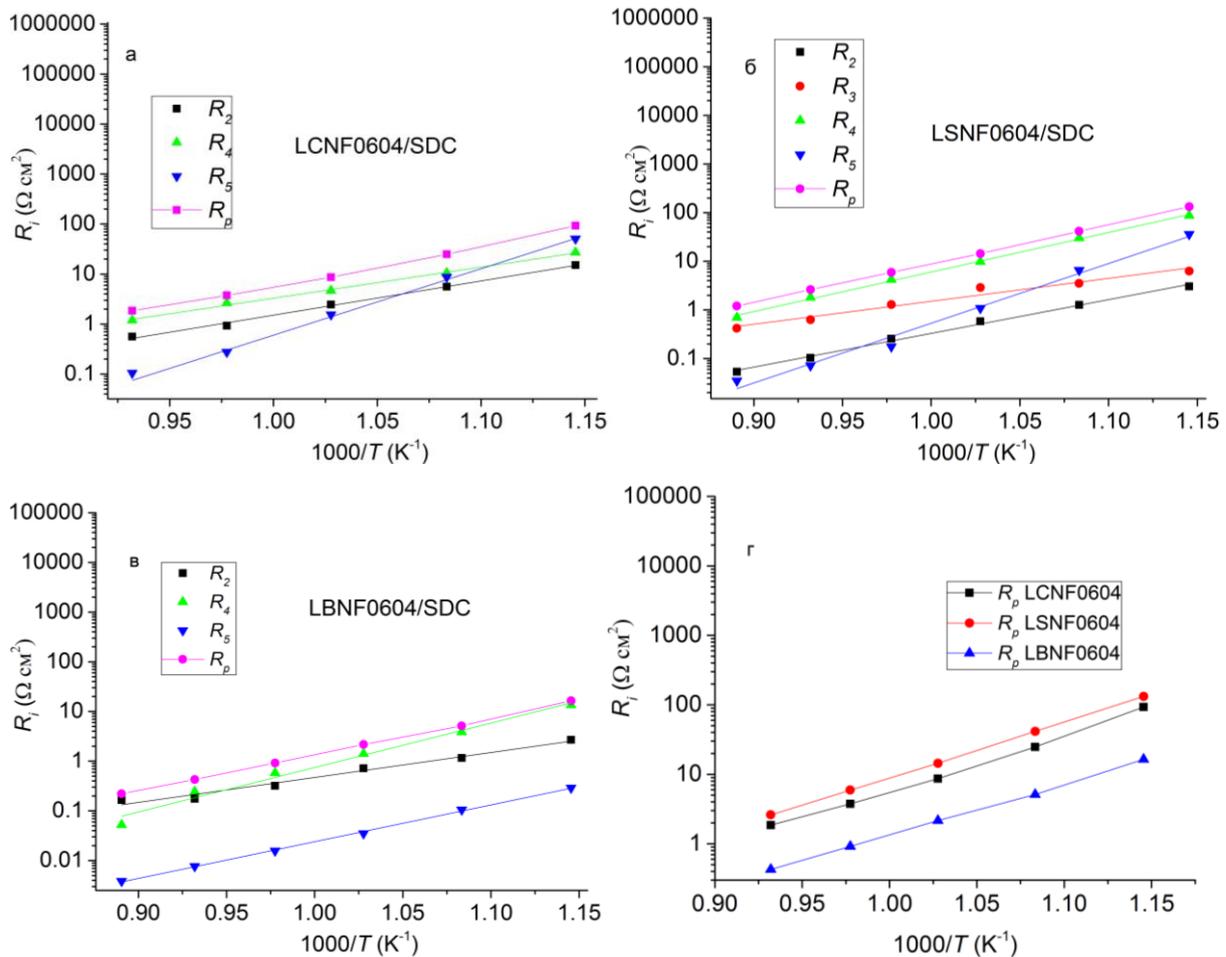


Рисунок 2. Температурные зависимости сопротивлений вкладов и общего поляризационного сопротивления симметричных ячеек LCNF0604/SDC (а), LSNF0604/SDC (б), LBNF0604/SDC (в), температурная зависимость общего поляризационного сопротивления для всех ячеек (г)

Микроструктура электродов была проанализирована с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Полученные результаты представлены на рисунке 3.

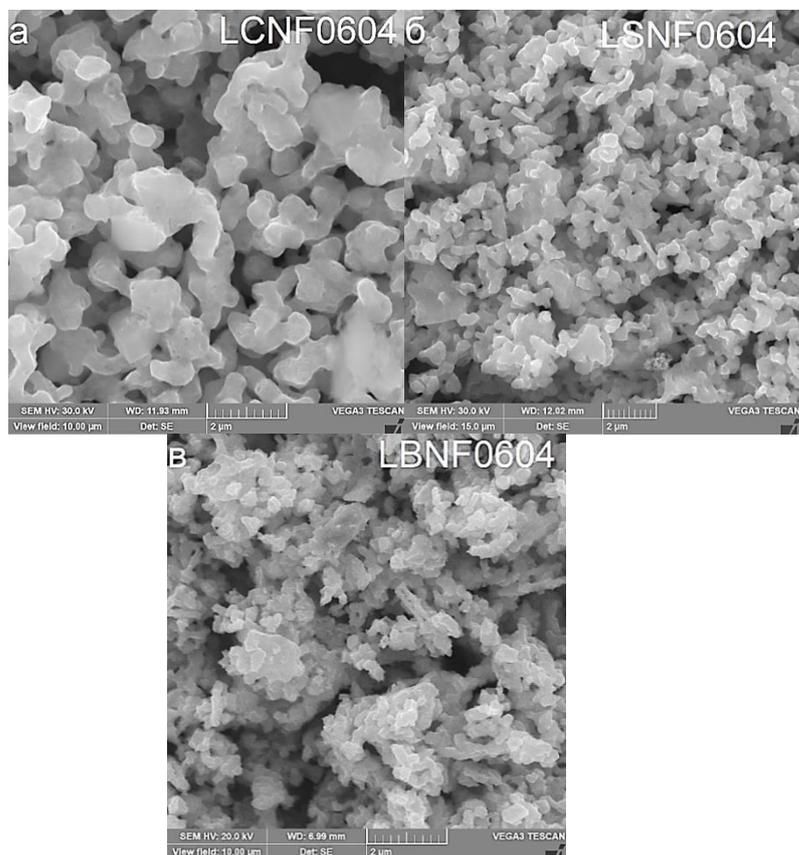


Рисунок 3. Микрофотографии поверхности электродов LCNF0604(а), LSNF0604(б), LBNF0604(в)

Из полученных результатов видно, что катодные материалы имеют пористую гомогенную микроструктуру. Средний размер частиц для LCNF0604, LSNF0604 и LBNF0604 составил 0.9 0.4 и 0.2 мкм, соответственно.

Литература

- [1] Wan T., Saccoccio M., Chen C., Ciucci F. *Electrochimica Acta.*, 2015, **184**, 483.
- [2] Dion F., Lasia A. J. *Electroanal. Chem.*, 1999, **475**, 28.
- [3] Escudero M.J., Agudero A., Alonso J.A., Daza L. J. *Electroanal. Chem.*, 2007, **611**, 107.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям А.Р. Гилеву и Е.А. Киселеву за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НОВЫХ СИЛИКАТОВ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА

Тагирова Я.Г.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7-9-11В
e-mail: st069121@student.spbu.ru*

Природные и техногенные соединения шестивалентного урана привлекают внимание широкого круга ученых, в том числе минералогов и материаловедов. В природе вторичные минералы урана образуются в зонах окисления урановых месторождений. Процессы гидратации и метамиктного распада делают минералы урана весьма неустойчивыми, поэтому часто исследуются их синтетические аналоги. Развитие ядерной энергетики все острее ставит вопрос переработки и хранения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Состав ОЯТ чрезвычайно сложен, в него входят как фазы, образующиеся непосредственно в ОЯТ, так и на контакте ОЯТ и контейнера. Многочисленные эксперименты фазообразования при окислении ОЯТ показывают, что большинство соединений весьма неустойчивы и легко растворяются. По этой причине отдельного внимания заслуживают молибдаты, германаты и силикаты урана, весьма устойчивые к внешнему воздействию. Несмотря на свою относительную малочисленность силикаты урана, во многом благодаря способности кремнекислородных тетраэдров к полимеризации, демонстрируют удивительное разнообразие кристаллических структур и физических свойств. Интересным свойством уранил силикатов является возможность катионного обмена между кристаллом и средой, продемонстрированная на кристаллах болтвудита [1] и купроскладовскита [2], что имеет значение для иммобилизации или, напротив, высвобождения и последующей миграции продуктов ядерного деления, в частности, ^{137}Cs .

Синтез силикатов урана в лабораторных условиях связан с рядом технических трудностей, обусловленных с одной стороны сложностью перевода силикатного аниона в раствор, а с другой стороны высокой температурой плавления компонентов системы. Первая проблема решается постановкой высокотемпературных гидротермальных синтезов, проводимых в запаянных золотых ампулах, а для решения второй было предложено использовать флюсы, состоящие из хлоридов щелочных металлов [3].

Настоящее исследование направлено на разработку методики синтеза и кристаллохимическое изучение новых силикатов уранила. Эксперименты проводились в тройной системе $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6\text{-CsCl/RbCl-SiO}_2$. Смесь реагентов помещали в вакуумированную кварцевую трубку. Температура синтеза 700-1100 °С.

В результате экспериментов получено четыре новых соединения: $(\text{Rb},\text{K})_{2.07}[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O},\text{Cl})_{2.07}$ (**1**), $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{19})](\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ (**2**), $[\text{Rb}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ (**3**) и $[\text{Cs}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ (**4**).

Таблица 1. Кристаллографические параметры новых силикатов урана.

	1	2	3	4
Сингония	мон	ромб	ромб	ромб
Пр. группа	$I2/m$	$Cmca$	$Imma$	$Imma$
a (Å)	9.6105(2)	14.5795(2)	15.2712(12)	15.4148(8)
b (Å)	14.2318(2)	14.2083(2)	7.9647(8)	7.9229(4)
c (Å)	14.0040(3)	23.1412(4)	12.4607(9)	13.0214(7)
β (°)	108.234(2)			
Объем (Å ³) / Z	1819.21(6) / 2	4793.70(13) / 2	1515.6(2) / 2	1590.30(14) / 2

Полученные соединения исследованы с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S и растрового электронного микроскопа-микроанализатора Hitachi TM3000. Кристаллические структуры уточнены в программном комплексе WINGX.

Соединение $(\text{Rb},\text{K})_{2.07}[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O},\text{Cl})_{2.07}$ (рис. 1а) является рубидиевым аналогом минерала уиксит, $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})(\text{H}_2\text{O})_2$ [4]. Методом ионно-обменных реакций было получено соединение $(\text{Cs},\text{Rb})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})_2$. Монокристалл (**1**) был помещен в двумольный раствор CsCl на 7 дней при температуре 180 °С. При повторном исследовании кристалла были получены новые параметры элементарной ячейки $a = 14.0971(2)$ Å, $b = 14.3011(19)$ Å, $c = 9.6431(16)$ Å, $\beta = 108.17(2)^\circ$. Качественный химический анализ показал присутствие цезия в каналах каркаса. На данный момент выполняется исследования количественного состава образца.

В структуре $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{19})](\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ (**2**) тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{2-}$ объединяясь по вершинам образуют двойные слои $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]^{6-}$. Слои построены из двух типов кремнекислородных колец. Малые кольца образованы объединением шести, а большие 14 тетраэдров. Слои объединяются в микропористый каркас за счет цепочек, построенных при объединении полиэдров урана по ребрам (рис. 1б). В каналах каркаса располагаются атомы рубидия и молекулы воды.

Соединения $[\text{Rb}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ (**3**) и $[\text{Cs}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ (**4**) и $[\text{Cs}_3\text{F}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ [5] построены на основе одного типа уранил силикатного каркаса и являются изоструктурными (рис. 1в).

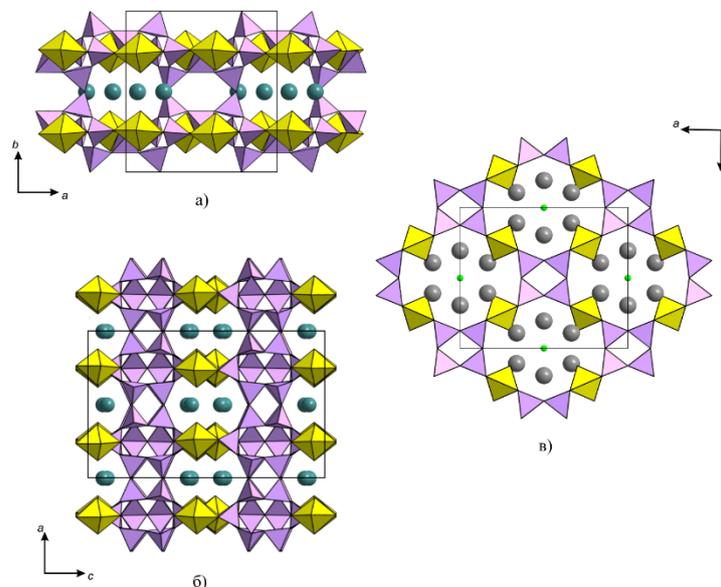


Рисунок 1. Проекция кристаллографических структур соединений $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})(\text{H}_2\text{O})_2$ (а), $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{19})(\text{H}_2\text{O})_4$ (б) и $\text{Cs}_3\text{Cl}(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ (в). Полиэдры урана показаны желтым цветом, кремния – сиреневым, темно-зеленые атомы рубидия, серые – цезия, зеленые – хлора, молекулы воды, расположенные в полостях каркасов, убраны с проекций.

В кристаллической структуре соединений кремнекислородные тетраэдры, объединяясь по вершинам, образуют зигзагообразные цепочки, расположенные вдоль оси b . Цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ связываются в микропористый каркас за счет полиэдров урана. В каналах каркаса располагаются атомы цезия, рубидия, хлора и фтора в соответствующих соединениях.

Более подробное описание кристаллических структур и свойств полученных соединений будут рассмотрены в ходе доклада. На данный момент продолжается синтез новых уранил силикатов в лаборатории кафедры кристаллографии СПбГУ и исследование свойств уже полученных соединений.

Литература

- [1] Buns P.C. *J. Nucl. Mater.*, 1999, 265, 218-223.
- [2] Zolotarev, A.A., Krivovichev, S.V., Avdontseva, M.S. *Minerals as Advanced Materials II*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011, 163–166.
- [3] Juillerat A.C., Klepov V.V., Morrison G., Pace K.A., zur Loye H.C. *Dalton T.*, 2019, 48, 31-62.
- [4] Fejfarová K., Plášil J., Yang H., Cejka J., Dušek M., Downs R., Barkley M., Škoda R. *Am. Mineral.*, 2012, 97, 750-754.
- [5] Morrison G., Smith M. D., zur Loye H.C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 7121-7129.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Е.В. Назарчуку за всестороннюю помощь и поддержку. Работа выполнена на оборудовании ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Центр микроскопии и микроанализа» научного парка СПбГУ.

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТ-СОЛЕЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Труханова К.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),
Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок – филиал
ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН
Россия, 191014, г. Санкт-Петербург, проспект Литейный, 55
e-mail: kristina.truhanova@gmail.com*

В современном мире важную роль играет атомная энергетика. Существует несколько типов атомных реакторов, один из которых – жидкосолевой реактор. Главное его преимущество — это существенное снижение количества высокоактивных отходов и сокращение технологических циклов, что позволяет частично растворять радиоактивные отходы в расплаве солей. Это позволяет снизить нагрузку на переработку в порошкообразное состояние и таблетирование отходов атомной энергетике и их дальнейшее захоронение [1]. В качестве солей для такого типа реакторов используют фториды актинидов. Значимое место среди них занимает торий. Помимо использования в перспективных жидкосолевых реакторах, в будущем, торий может обеспечить потребность мировой атомной энергетике в топливе.

По состоянию на 2016 год в мире насчитывалось около 435 ядерных реакторов, для ресурсообеспеченности которых требуется более 65 тыс. тонн урана в год. В связи с ростом населения и развитием научно-технического прогресса, мировые потребности в энергии возрастут, что окажет влияние на поиск альтернативных источников ядерного топлива [2].

В земной коре тория почти в три раза больше, чем урана. Несмотря на то, что торий не является делящимся материалом, он может быть преобразован в радиоактивный изотоп урана. В дополнение, ториевые отходы можно преобразовать в нерадиоактивные элементы, торий является экологически чистым альтернативным источником энергии [2].

Однако, торий стабилен только в четырехвалентном состоянии, поэтому, зачастую, в природе встречаются его окисленные формы. Помимо прочего, торий координируется 6–15 лигандами в его изученных кристаллических структурах. Он имеет склонность к образованию комплексов с анионами [3].

Области применения тория и его соединений различны. Например, в работе [3], описана каркасная структура сульфата тория (IV), напоминающая цеолитоподобные материалы с каналами диаметром $11,5 \text{ \AA}$, в следствии чего, материал на основе сульфата тория потенциально может быть использован в качестве сорбента. Тем не менее, наиболее актуальным в настоящее время становится использование тория и его соединений в качестве топлива для

атомной промышленности, поэтому важно изучать свойства данного элемента и его соединений.

Сульфат тория является малорастворимым веществом, склонным образовывать гидраты типа $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 4, 6, 8, 9$). Состав такого гидрата и его растворимость зависят от температуры. Численные значения представлены на рисунке 1 [4].

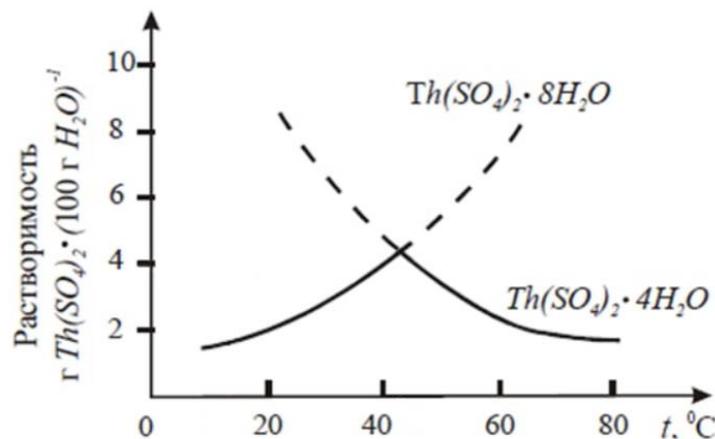


Рисунок 1. Зависимость растворимости сульфата тория от температуры [4].

При растворении сульфата тория в воде вследствие его малорастворимости и склонности образовывать гидраты — образуются коллоидные растворы. Получение и изучение некоторых свойств таких растворов является целью данной работы.

В процессе исследования были изучены такие аспекты, как: повышение устойчивости коллоидного раствора, влияние физико-химических факторов на изменение концентрации ионов металла в объеме раствора, его сорбционная способность.

По причине токсичности тория и сложности работы с ним в лабораторных условиях, был подобран аналог — сульфат кальция. Выбор подкреплен схожей растворимостью этих элементов, легкостью идентификации.

В процессе получения и повышения устойчивости коллоидного раствора сульфата кальция были использованы: деионизированная вода, «живая» вода, характеризующаяся повышенными значениями водородного показателя ($\text{pH} = 8,5-9$), и «мертвая» вода ($\text{pH} = 5,5-6$), которые были получены путем электролиза на установке Изумруд-КФТО (ООО НПП «ИЗУМРУД», Россия, г. Санкт-Петербург)

В дальнейшем, каждый из растворов обрабатывался ультразвуковым диспергатором марки УЗГ-13-0,1/22 (ООО «УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ», Россия, г. Санкт-Петербург). В качестве способа оценки концентрирования полученных растворов, было применено комплексометрическое титрование трилоном - Б. В результате, «живая» и «мертвая» вода в совокупности с применением ультразвуковых колебаний не оказали влияния на устойчивость коллоидного раствора и переход ионов кальция в дисперсионную среду, в качестве которой выступает дистиллированная вода с повышенным, либо пониженным значением

водородного показателя. В то же время, независимое применение ультразвуковых колебаний способствует переходу ионов металла в объем раствора.

Для дополнительного повышения устойчивости растворов применялся неонол – поверхностно-активное вещество, с объемной концентрацией 2 см³/дм³. Образцы находились в изотермических условиях при температуре 8,5 ° С. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты физико-химических факторов на устойчивость коллоидного раствора сульфата кальция.

Метод воздействия	Стабильность, дней
Ультразвуковые колебания 15 мин	0,5
ПАВ	5
Ультразвуковые колебания 15 мин и ПАВ	7

В целях изучения сорбционных свойств исследуемого раствора, получены четыре раствора сульфата кальция с совместным присутствием сульфата меди (II) концентрацией 6 г/дм³ в различных количествах. Предварительно проводилась обработка раствора CaSO₄ согласно таблице 2. Величина абсорбции для ионов меди рассчитывалась по формуле 1, наличие ионов меди определялось с помощью йодометрического титрования.

$$A = \frac{C(Cu_{исх}^{2+}) - C(Cu_{кон}^{2+})}{m(CaSO_4)} * V_{р-ра} \quad (1)$$

Полученные результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Сорбционные свойства коллоидного растворов сульфата кальция на примере раствора сульфата меди (II).

№ раствора	Соотношение V(CaSO ₄)/V(CuSO ₄)	V(CaSO ₄), см ³	V(CuSO ₄), см ³	Обработка	Экспозиция, дней	A, г/г				
1	1:1	25	25	УЗ 15 мин	1	0,23				
					2	0,28				
				ПАВ (неонол)	1	0,25				
					2	0,30				
				УЗ 15 мин +ПАВ	1	0,25				
					2	0,30				
2	1,5:1	30	20	УЗ 15 мин	1	0,25				
					2	0,30				
				ПАВ (неонол)	1	0,21				
					2	0,23				
				УЗ 15 мин +ПАВ	1	0,23				
					2	0,25				
				3	4:1	40	10	УЗ 15 мин	1	0,25
									2	0,26
ПАВ (неонол)	1	0,20								
	2	0,21								

				УЗ 15 мин +ПАВ	1	0,21
					2	0,22
4	9:1	45	5	УЗ 15 мин	1	0,20
					2	0,20
				ПАВ (неонол)	1	0,20
					2	0,20
				УЗ 15 мин +ПАВ	1	0,20
					2	0,20

В результате, наблюдалось улучшение показателей при использовании ПАВ, а также при воздействии ультразвуковых колебаний на раствор в присутствии ПАВ, при экспозиции раствора в течение двух суток. Объясняется это может тем, что молекулы неонола сорбируются на поверхности частиц сульфата кальция, увеличивая при этом стабильность коллоидного раствора. Вместе с этим, неонол является ионогенным ПАВ. Учитывая совокупность этих факторов, наибольшая величина абсорбции достигается за счет абсорбции ионов меди как на частицах сульфата кальция, так и на поверхности ПАВ, что приводит к значительному уменьшению концентрации ионов меди в объеме раствора. В случае применения ультразвуковых колебаний частицы меди могут сорбироваться только на поверхности частиц сульфата кальция, что делает показатель величины абсорбции в данном случае меньше, чем в случае применения ПАВ. При наибольшей экспозиции раствора, может происходить полимолекулярная сорбция, что объясняет уменьшение концентрации меди в одном и том же растворе при увеличении экспозиции.

Литература

- [1] Беспламенное сжигание РАО в расплаве солей // Атомная энергия URL: <https://www.atomic-energy.ru/technology/428> (дата обращения: 01.11.2022).
- [2] [Lainetti P. Thorium and Its Future Importance for Nuclear Energy Generation: Journal of energy and power engineering, 2016, №10(10).
- [3] Amanda J. The crystal chemistry of four thorium sulfates, 2016, №184.
- [4] Жерин И.И., Амелина Г.Н. Химия тория, урана и плутония. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2010. 146 с.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю В.В. Самонину за внимание к работе и Е.А. Спиридоновой за содействие в выполнении экспериментальной части исследования.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Хасанов А.Ф.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение «Санкт-Петербургский горный университет»,
199106, Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., дом 2
email: arthassf@mail.ru*

Внедрение новых стандартов качества на дизельные топлива отражается не только на их эксплуатационных свойствах, но и на экологических показателях. Одним из способов снижения негативного влияния от использования дизельного топлива является смешение его с биодизельным топливом. Введение биодобавок (биодизельного топлива) изменяет индивидуальный и групповой состав, что впоследствии влияет на физико-химические характеристики полученного суррогата. Прогнозирование этих свойств позволит вычислять необходимые доли определенных углеводородов для получения экологически чистого дизельного топлива с заданными характеристиками.

Задавая химический состав топлива, появляется возможность определить основные физико-химические характеристики смесового топлива, такие как взрывные характеристики (цетановое число), кинематическую вязкость, индекс высоты некопящего пламени [1], плотность, низшую теплоту сгорания, давление паров, фракционный состав и другие.

Топлива с высоким содержанием би- и полициклических ароматических углеводородов обладают хорошими противоишносными свойствами. Хорошими смазывающими свойствами обладают также нафтеновые углеводороды [2]. На данный момент смазывающие свойства дизельных фракций улучшаются с помощью введения импортных дорогостоящих противоишносных присадок [3], что в свою очередь увеличивает себестоимость товарного топлива и оказывает трудности с покупкой данных присадок в связи с мировой политической ситуацией.

Целью работы является определение оптимального индивидуального состава товарного дизельного топлива с заданными экологическими и эксплуатационными требованиями за счет анализа влияния состава дизельного топлива на его физико-химические свойства для дальнейшего пересчёта на оптимальный компонентный состав и проверки характеристик состава.

Был определен качественный и количественный состав компонентов экологически чистого дизельного топлива с помощью хромато-масс-спектрометрического метода, а именно нефтяного гидроочищенного дизельного топлива, биодизельного топлива, полученного методом переэтерификации растительного масла, и биодизельного топлива, полученного методом гидропереработки растительного масла.

В составе биодизельного топлива преобладают сложные эфиры карбоновых кислот, полученные в процессе переэтерификации триглицеридов, содержащихся в растительных маслах. В состав биодизельного топлива, полученного методом гидропереработки растительного масла входят парафинистые углеводороды, содержание которых обуславливает повышенную температуру застывания топлива, недостаточную смазывающую способность (скорректированный диаметр пятна износа выше значения ГОСТ Р 52368, а именно 460 мкм).

На основе зависимости при смешении трех компонентов улучшение свойств смесового топлива было продемонстрировано на базовых составах, у которых наблюдалось уменьшение диаметра пятна износа (в 4 раза), снижение вязкости, повышение цетанового числа по сравнению с использованием чистых компонентов. То есть использование биодизельных добавок в качестве компонента улучшает эксплуатационные свойства топлива и доводит их до требований государственного стандарта Р 52368.

Для нахождения наилучшего состава такого смесового топлива необходимо проанализировать каждую возможную смесь, что можно упростить с помощью использования Ansys Reaction Workbench.

Применяя программное обеспечение Ansys в качестве системы расчета характеристик, и дополнив её базу углеводородных компонентов топлива физико-химических свойств индивидуальных веществ для использования утилиты программы с выводом термодинамических коэффициентов, необходимых в зависимостях, предустановленных в модулях Ansys. Вычисления коэффициентов предполагают несколько форматов, требующих данные по теплоемкости, энтропии и энтальпии вещества в зависимости от повышения температуры.

Далее в программе был осуществлен расчет оптимального качественного состава с заданными характеристиками, соответствующим государственному стандарту Р52368 на дизельные топлива.

Подбор оптимального группового и индивидуального углеводородного состава экологически чистого дизельного топлива позволит снизить себестоимость товарного дизельного топлива за счет отсутствия в пакете присадок цетаноповышающих и противоизносных. Использование углеводородов, входящих в состав биодизельного топлива, например, сложных эфиров карбоновых кислот, позволяет улучшать смазывающую способность топлива. Также введение в состав биодизельного топлива позволяет улучшить экологические характеристики, а именно снизить выбросы угарного газа, оксидов азота и углекислого газа при сжигании топлива в двигателе внутреннего сгорания в несколько в зависимости от режима работы двигателя.

Определив основные компоненты дизельного топлива, получим точную модель для зависимости основополагающих характеристик топлив от добавляемого компонента.

Литература

- [1] Watson R. J. et al. An improved methodology for determining threshold sooting indices from smoke point lamps //Fuel. – 2013. – Т. 111. – С. 120-130. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236113003104> (Дата обращения: 22.10.2022)
- [2] Иванова, Л. В. Влияние группового углеводородного состава дизельных топлив на их эксплуатационные свойства / Л. В. Иванова, В. Н. Кошелев, Е. А. Буров // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 6. – С. 478. – DOI 10.7868/S0028242114060069. – EDN TBDXRL.
- [3] Кондрашева Н.К., Еремеева А.М., Нелькенбаум К.С. Разработка отечественной технологии получения высококачественного экологически чистого дизельного топлива// Известия вузов. Сер. «Химия и химическая технология». — 2018. — Т. 61. — Вып. 9–10. — С. 76–82.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

А		К	
Альхамова А.Д.	98	Калашникова Е.И.	260
Ануфриев И.Е.	211	Кибирев М.А.	231
Арчелков В.Б.	128	Киреев М.В.	206
Б		Коледенко Д.В.	224
Баландинский Д.А.	241	Кондратьева А.А.	36
Бариева С.И.	16	Кони́на М.Д.	224
Баршенин А.К.	20	Корнеев Д.В.	25, 265
Беляков М.С.	154	Коробова Е.Д.	150
Беспалов Д.С.	213	Коршиков В.В.	154
Богданов В.С.	139	Кроликов А.Е.	158
Бузина Д.В.	53	Кузнецова В.А.	105
В		Кузнецова Д.А.	162
Вавилова В.Д.	141	Куликов К.С.	65
Васильева П.А.	228	Кутлимуратов Р.М.	263
Власова М.А.	102	Л	
Волкова Д.Д.	177	Лебедев А.А.	228
Волкова Н.Е.	90	М	
Воробьев М.А.	217	Малков С.Д.	231
Г		Мальцева В.Е.	67
Галкина Д.В.	221	Мануйлова Э.С.	69
Герман В.П.	148	Мартьянов Д.Э.	25, 166, 265
Головачев И.Б.	90	Машукова Ю.А.	73
Голубева А.И.	141	Медведева А.Д.	78
Гончарова М.С.	22	Меркушева С.С.	217
Гринь К.Н.	145	Мешков Д.Д.	28
Грушина А.А.	248	Митин Д.Е.	234
Гурьева А.	148	Молотилова А.Ю.	73
Гусева Е.М.	250, 255	Морозов М.В.	268
Д		Мосягина Е.С.	170
Демина Е.В.	224	Мухина В.А.	81
Ж		Н	
Жантуриева Ж.М.	42	Немкова Д.И.	158
Жолдаскалиева К.А.	42	Никифорова К.О.	107
З		Николаева А.Д.	28
Зарифи К.О.	231	О	
Захматова П.Д.	58	Обрывалин М.В.	31
Зинковская Е.А.	179	Орлова Д.Д.	36
И		Осьмак О.О.	111
Иванова А.А.	62	Отпущенников Л.А.	114
Иванова А.С.	250, 255	П	
Ивановский С.А.	182	Павликов А.Ю.	158
Истомин А.М.	22	Парунова А.Н.	117
К		Патраков З.А.	119
Иванова А.А.	62	Паюсова Е.А.	250, 255
Иванова А.С.	250, 255	Пермякова А.Е.	84
Ивановский С.А.	182	Пермякова А.О.	185, 206
Истомин А.М.	22	П	

Петров К.Д.	234	Тасболатова Н.А.	42
Плотникова Д.А.	122	Тетерина Е.В.	46
Полатайчук А.С.	154	Тиханова С.М.	174
Прокопенко Е.С.	236	Труханова К.А.	281
		Трушников А.А.	90
		Тузов Д.А.	92
		Тульский Г.В.	203
Р			
Рахманов А.А.	189		
Репин Д.Ю.	162	Ф	
Родин А.С.	40	Филютчик А.Н.	268
Романов Г.В.	241		
Рослякова В.И.	22	Х	
Ростокин А.	88	Хасанов А.Ф.	285
Рыжанов К.А.	192	Хвостиков И.В.	25, 48, 265
С			
Саданова М.Т.	125		
Седегова Т.Ю.	128	Ч	
Сенцова Е.В.	272	Четинел И.Д.	131
Соколов А.	88		
Сорокин П.В.	185	Ш	
Спиридонова Д.А.	197	Шохина Д.А.	185, 206
Старшова Я.В.	199	Штольман Е.А.	217
Сторожек Г.О.	40, 182		
Суханов К.С.	274	Я	
Сюткин В.С.	243	Яковлева А.А.	136
Т			
Тагирова Я.Г.	278		

XI Межвузовская конференция
научных работ студентов
имени члена-корреспондента АН СССР
Александра Александровича Яковкина
(с международным участием)

«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ –
ОСНОВА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ»

Сборник материалов

16 ноября 2022 года, Санкт-Петербург

В сборнике опубликованы материалы докладов студентов
российских вузов и вузов ближнего зарубежья, прошедших экспертизу
и допущенных до устных выступлений

Редактор сборника – Еникеева Мария Олеговна

Тираж 40 экз.

Отпечатано в полном соответствии с оригинал-макетом в ООО «Дуит»

197136, г. Санкт-Петербург, ул. Подрезова. д.14/69