

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

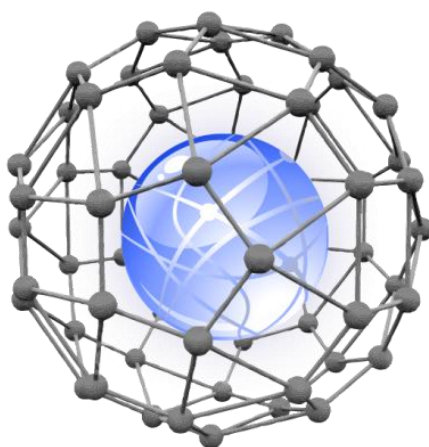
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции

21 – 22 мая 2015 г.



Томск 2015

УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ
П 501

П 501 Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Международной научной конференции. 21–22 мая 2015 г. / под ред. Ю.Г. Слижова. – Томск: Издательский Дом ТГУ, 2015. – Том 1. – 234 с.

ISBN 978-5-94621-461-2

В сборнике представлены материалы Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии»

Для широкого круга специалистов, работающих в области химии, химического материаловедения, экологии, химической технологии и инновационных разработок в химии.

**УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ**

Конференция проходит при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант РФФИ 15-03-20223)

Ответственность за содержание публикуемых материалов несут их авторы

ISBN 978-5-94621-461-2 © Томский государственный университет, 2015

THE MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF THE RUSSIAN FEDERATION

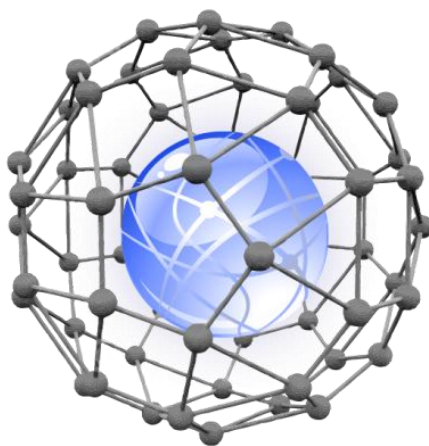
NATIONAL RESEARCH TOMSK STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY DEPARTMENT

MULTIFUNCTIONAL CHEMICAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES

Abstracts International scientific conference

May 21 – 22, 2015



Tomsk 2015

УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ
П 501

П 501 Multifunctional chemical materials and technologies: abstracts
International scientific conference. May 21–22, 2015 / ed. by
Yu. G. Sliznov. – Tomsk: Publishing House of Tomsk State University,
2015. – Vol.1. – 234 p.

ISBN 978-5-94621-461-2

The abstracts of the International Scientific Conference "Multifunctional chemical materials and technologies" are presented in the collection.

It will be useful for a wide range of professionals working in the field of chemistry, chemical materials science, ecology, chemical technology and innovation in chemistry.

УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ

The conference is financially supported by the Russian Foundation for basic research
(RFBR Grant 15-03-20223)

Responsibility for the content of published materials are their authors

ISBN 978-5-94621-461-2 © Tomsk State University, 2015

СЕКЦИЯ 1

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЗДАНИЯ И
МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

SECTIONS 1

**PHYSICAL AND CHEMICAL LAWS OF CREATION AND MODIFICATION
OF MULTIFUNCTIONAL MATERIALS**

УДК 519.6, 541.124/128

КОЛЕБАТЕЛЬНОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИЙ И ЦИКЛЫ НА КИНЕТИЧЕСКИХ ГРАФАХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Александрова Светлана Яковлевна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: alsya8@ya.ru

Актуальность работы обусловлена экспериментально установленным наличием колебательных режимов изменения концентраций во времени для ряда сложных химических реакций. Цель работы – показать, что при наличии циклов на кинетических графах многостадийных химических реакций первого порядка возможны колебательные изменения концентраций во времени. Методы исследования: математическое моделирование многостадийных химических реакций первого порядка. Результаты: на основе использования общего метода геометрического представления трехкомпонентных и четырехкомпонентных реакций классифицированы и изучены их графические и динамические математические модели и получены условия колебательных концентраций.

Ключевые слова: граф химической реакции, цикл, кинетическая матрица, колебательность концентраций.

OSCILLATIONS OF CONCENTRATIONS AND CYCLES ON KINETICS GRAPHS OF CHEMICAL REACTIONS

Svetlana Ya. Aleksandrova, Ph.D., Associate Professor of Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: alsya8@ya.ru

Relevance of the work is stipulate for experiments establish presence oscillate regimes of concentrations changes in time for row complicated chemical reactions. The results: based on the proposed general method of geometrical representation of chemical three-component and four-component reactions are classified and their graph and dynamic mathematical models are studied; Conditions oscillations of concentrations received.

Key words: graph of chemical reaction, cycle, kinetics matrix, oscillations of concentrations.

Одной из сильных сторон математического моделирования химических реакций является возможность изучения явлений, трудноуловимых экспериментом. Известно, что колебательные процессы играют важную роль в механизмах биологических явлений (колебания биосинтеза белка, работа сердца, сокращение мышц и другие процессы). Причины этих явлений связывают с осуществлением в таких системах периодических химических реакций. Закономерности возникновения колебательных режимов в сложных реакциях (автокаталитических, неизотермических) изучались достаточно давно [1, 2]. В работе [3] отмечается, что в произвольной системе химических реакций первого порядка колебания концентраций отсутствуют. Теория графов давно используется в химии [4].

Колебательность концентраций x_i веществ A_i имеет место, если изменения во времени x_i принимают как положительные, так и отрицательные значения. Рассматриваемая кинетическая задача состоит в исследовании решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений $\dot{X} = KX$, $t > 0$, где $X = (x_1(t), \dots, x_n(t))$ – матрица-столбец концентраций, $K = (k_{ij})$ – матрица кинетических коэффициентов – кинетическая матрица. Все элементы матрицы K , стоящие не на главной диагонали, неотрицательны, сумма элементов каждого столбца матрицы K равна нулю. Поскольку $\det K = 0$, а ранг кинетической матрицы равен $n - 1$, то одно из характеристических чисел матрицы K равно нулю [5].

Показано, что при наличии циклов на кинетическом графе реакции (второго и третьего порядка для систем химических реакций с участием трех и четырех веществ, соответственно) возможны колебательные изменения концентраций во времени. Критерий колебательности для реакций с участием трех веществ выражается неравенством $(k_1 + k_2 + k_3)^2 < 4 k_1 k_3$, где $k_1 = k_{12} - k_{13}$, $k_2 = k_{21} - k_{23}$, $k_3 = k_{31} - k_{32}$.

Основу многих промышленных процессов составляют последовательные химические реакции. Небольшого изменения в значениях констант скоростей может быть достаточно для развития колебательных режимов даже в рассматриваемых системах с последовательными реакциями первого порядка с участием трех или четырех веществ, если на кинетических графах этих реакций есть циклы. При решении систем дифференциальных уравнений, представляющих собою динамические математические модели последовательных реакций первого порядка, появляются случаи, требующие использования функций комплексного переменного. На кинетических графах каталитических реакций всегда есть циклы. Каталитики шутят: «Природа не изобрела колеса, зато создала каталитический цикл». При определенном сочетании констант скоростей элементарных стадий возникнет колебательность концентраций, что может иметь как отрицательное значение, так и положительное, ведь возможен и отбор продуктов реакции на максимуме колебаний.

Список литературы

1. Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 179 с.
2. Яблонский Г.С. Химическая и биологическая кинетика. М.: Изд-во МГУ, 1983. 234 с.
3. Уэй Дж. Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции / Дж. Уэй, Ч. Протер. М.: Мир, 1965. – С. 68.
4. Яцимирский К.Б. Применение метода графов в химии. Киев: Изд-во «Наукова думка», 1971. 36 с.
5. Александров А.И. Математические модели многостадийных химических реакций первого порядка / А.И. Александров, С.Я. Александрова // Вестник Томского государственного университета. 2014. № 1 (27). С. 5-10.

References

1. Zhabotinskiy A.M. Concentracionnye avtokolebaniya. M.: Nauka, 1974. 179 s.
2. Yablonskiy G.S. Khimicheskaya i biologicheskaya kinetika. M.: Izd-vo MGU, 1983. 234 s.
3. Uai J. Kataliz. Polifunkcionalnuye katalizatory i slozhnuye reakcii / J. Uai, Ch. Proter. M.: Mir, 1965. – S. 68.
4. Yacimirskiy K.B. Primeneniye metoda grafov v khimii. Kiev: “Naukova dymka”, 1971. 36 s.
5. Aleksandrov A.I. Matematicheskiye modeli mnogostadiynuh khimicheskikh reakciy pervogo poryadka / A.I. Aleksandrov, S.Ya. Aleksandrova // Vestnik Tomskogo gosydarstvennogo universiteta. 2014. No 1 (27). S. 5–10.

УДК 541.123.3:546.241

РОЛЬ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ

Алиев Зия Сахаведдин оглы, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, AZ-1143, Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида, 113,
E-mail: ziyasaliyev@gmail.com

Амирасланов Имамаддин Раджабали оглы, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр, Институт физики НАН Азербайджана, AZ-1143, Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида, 131, E-mail: iamiraslan@gmail.com

Чулков Евгений Владимирович, д-р физ.-мат., профессор, Международный центр Физики Доностаи, Сан-Себастьян, Испания, E-mail: evguenivladimirovich.tchoulkov@ehu.es

Бабанлы Магомед Баба оглы, член-корр. НАНА, д-р хим. наук, профессор, зам директора Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, AZ-1143, Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида, 113, E-mail: babanly_mb@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена перспективностью топологических изоляторов для применения в спинтронике и квантовых компьютерах.

Цель работы заключалась в разработке нового подхода к изучению фазовых равновесий в системах с образованием слоистых фаз с тетрадимитоподобной структурой.

Методы исследования: дифференциальный-термический анализ (ДТА), рентгенфазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Результаты: построена равновесная фазовая диаграмма системы Bi-Bi₂Te₃, отражающая области первичной кристаллизации соединений гомологического ряда тетрадимитоподобных фаз.

Ключевые слова: топологические изоляторы, тетрадимитоподобные фазы, теллуриды висмута, фазовая диаграмма, направленная кристаллизация.

ROLE IN THE DEVELOPMENT OF PHASE DIAGRAMS TOPOLOGICAL INSULATORS

Ziya S. Aliev, PhD, Senior Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS, AZ-1134, Baku, Azerbaijan, H. Javid Avenue, 113, E-mail: ziyasaliev@gmail.com

Imamaddin R. Amiraslanov, D.Sc., Senior researcher, Institute of Physics NASA, AZ-1134, Baku, Azerbaijan, H. Javid Avenue, 131, E-mail: iamiraslan@gmail.com

Evgueni V. Chulkov, D.Sc., Professor, Donostia International Physics Center, P. Manuel de Lardizabal, 4, 20018, Donostia-San Sebastian, Spain, E-mail: evguenivladimirovich.tchoulkov@ehu.es

Mahammad B. Babanly, Correspondent member of ANAS, Professor, vice-director of Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS, AZ-1134, Baku, Azerbaijan, H. Javid Avenue, 113, E-mail: babanly_mb@rambler.ru

Relevance of the work connected with the prospect of topological insulators for applications in spintronics and quantum computing.

The main aim of the study is develop a new approach to the study of phase equilibria in systems with the formation of layered phases with tetradimite-like structure.

The methods used in the study: differential-thermal analysis, X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy.

The results: the equilibrium phase diagram of the Bi-Bi₂Te₃ system reflecting the area of primary crystallization of compounds of homologous series of tetradimite-like phases is constructed.

Key words: topological insulators, tetradimite-like phases, bismuth tellurides, phase diagram, direct kristallization.

В последние годы большое внимание привлекают топологические изоляторы (ТИ), – особое квантовое состояние вещества. Отличительной особенностью этих материалов является то, что они, будучи изоляторами или полупроводниками в объёме, обладают бесщелевыми состояниями на поверхности, благодаря которым возможно протекание спин-поляризованного тока практически без потерь энергии. Такие необычные свойства топологических изоляторов дают потенциальную возможность для их использования в новых спинтронных и магнетоэлектрических приборах, а также в квантовых вычислениях [1, 2].

Наиболее изученными трехмерными ТИ являются слоистые соединения Bi₂Se₃, Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ со структурой тетрадимита [2–4]. Как показано в [4–6], тройные соединения с тетрадимитоподобной структурой, образующиеся в системах A^{IV}-B^V-Te (A^{IV}-Ge, Sn, Pb; B^V-Sb, Bi) также являются ТИ.

Необходимым условием для изучения ТИ свойств указанных соединений является наличие их качественных монокристаллов. Однако в отличие от бинарных B^V₂X₃ и некоторых тройных соединений выращивание монокристаллов большинства представителей гомологических рядов тетрадимитоподобных слоистых фаз сопряжено с рядом проблем.

Анализ литературных данных по фазовым равновесиям в системах B^V-Te и A^{IV}-Te-B^V₂X₃ показывает, что в связи со структурными особенностями тетрадимитоподобных фаз фазовые диаграммы этих систем, построенные изучением образцов, полученных методом сплавлением с последующим термическим отжигом, не отражают равновесное состояние и требуют пересмотра.

В работе предложен новый подход к изучению фазовых равновесий в подобных системах, отличающийся от традиционных методик способом получения образцов для исследования. Образцы были получены направленной кристаллизацией из расплавов различных составов при условиях, близких к равновесному. Первые кристаллы, выпавшие на

начальной стадии кристаллизации, были исследованы методами РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker), СЭМ (PhilipsXL-30 FEG) и ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system).

На основании комплекса полученных экспериментальных данных построен фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{Bi-Bi}_2\text{Te}_3$, на котором нашли отражения области первичной кристаллизации некоторых соединений – представителей гомологического ряда $n\text{Bi}_2\cdot m\text{Bi}_2\text{Te}_3$. Это позволило определить оптимальные составы раствор-расплавов и температурные режимы кристаллизации для выращивания их монокристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера.

Список литературы

1. Moore. The Birth of Topological Insulators. // Nature. 2010. Vol. 4647. P. 286.
2. Еремеев С.В., Коротеев Ю.М., Чулков Е.В. Влияние атомного состава поверхности на электронные поверхностные состояния в топологических изоляторах $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. С. 419.
3. Sumalay R. Tuning the Dirac Point Position in $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ via Surface Carbon Doping / R.Sumalay, H.L. Meyerheim, A.Ernst, K. Mohseni, C. Tusche, Z.S. Aliev, M.B. Babanly, E.V. Chulkov // Phys. Rev. Lett. 2014. Vol.113. P. 116802–116802–5.
4. Politano A. Exploring the surface chemical reactivity of single crystals of binary and ternary bismuth chalcogenides / A. Politano, M. Caputo, S. Nappini, F. Bondino, Z.S. Aliev, M.B. Babanly, E. Chulkov // J. Phys. Chem.C. 2014. Vol. 118. P. 21517–21522.
5. Eremeev S.V. Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators / S.V. Eremeev, G. Landolt, Z. S. Aliyev, M. B. Babanly, I. R. Amiraslanov et al. // Nature Commun. 2012. Vol.3. P. 635–640.
6. Okuda T. Experimental Evidence of Hidden Topological Surface States in PbBi_4Te_7 / T. Okuda, Ye M. Maegawa, Z.S. Aliev, I.R. Amiraslanov, M.B. Babanly // Phys.Rev.Lett. 2013. Vol. 111. P. 205803–5.

References

1. Moore. The Birth of Topological Insulators. // Nature. 2010. Vol. 4647. P. 286.
2. Eremeev С.В., Koroteev Yu.М., Chulkov E.B. Vliyanie atomnogo sostava poverhnosti na `elektronnye poverhnostnye sostoyaniya v topologicheskikh izolyatorah $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ // Pis'ma v Zh'ETF. 2010. T. 91. C. 419.
3. Sumalay R. Tuning the Dirac Point Position in $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ via Surface Carbon Doping / R.Sumalay, H.L. Meyerheim, A.Ernst, K. Mohseni, C. Tusche, Z.S. Aliev, M.B. Babanly, E.V. Chulkov // Phys. Rev. Lett. 2014. Vol.113. P. 116802–116802–5.
4. Politano A. Exploring the surface chemical reactivity of single crystals of binary and ternary bismuth chalcogenides / A. Politano, M. Caputo, S. Nappini, F. Bondino, Z.S. Aliev, M.B. Babanly, E. Chulkov // J. Phys. Chem.C. 2014. Vol. 118. P. 21517–21522.
5. Eremeev S.V. Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators / S.V. Eremeev, G. Landolt, Z. S. Aliyev, M. B. Babanly, I. R. Amiraslanov et al. // Nature Commun. 2012. Vol.3. P. 635–640.
6. Okuda T. Experimental Evidence of Hidden Topological Surface States in PbBi_4Te_7 / T. Okuda, Ye M. Maegawa, Z.S. Aliev, I.R. Amiraslanov, M.B. Babanly // Phys.Rev.Lett. 2013. Vol. 111. P. 205803–5.

УДК 54.057

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SnO_2 – NiO

Апарнев Александр Иванович, канд. хим. наук, доцент кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет, механико-технологический факультет, 630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20, E-mail: apaliv@mail.ru

Уваров Николай Фавстович, д-р хим. наук, профессор кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет, механико-технологический факультет, 630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20, E-mail: uvarov1956@gmail.com

Актуальность работы обусловлена возможностями практического применения нанокompозитных материалов на основе диоксида олова в качестве электродных материалов для суперконденсаторов.

Цель работы заключалась в разработке методов темплатного синтеза нанокompозитов NiO-SnO₂ методами соосаждения компонентов из различных растворов-прекурсоров.

Методы исследования: термический (ДТА) и рентгенофазовый (РФА) анализ, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), низкотемпературная адсорбция азота (метод БЭТ), вольтамперометрия.

Результаты: разработан темплатный метод получения нанокompозитных материалов SnO₂-NiO, обладающих заданными функциональными свойствами.

Ключевые слова: диоксид олова, нанокompозиты NiO-SnO₂, соосаждение, темплатный синтез.

TEMPLATE SYNTHESIS OF NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON SnO₂ – NiO

Alexander I. Aparnev, Ph.D., Associate Professor of Department of chemistry and chemical engineering, Novosibirsk State Technical University, Faculty of Mechanical Engineering and Technologies, 20, K. Marksa Avenue, Novosibirsk, 630073, Russia, E-mail: apaliv@mail.ru

Nikolai F. Uvarov, D.Sc., Professor of Department of chemistry and chemical engineering, Novosibirsk State Technical University, Faculty of Mechanical Engineering and Technologies, 20, K. Marksa Avenue, Novosibirsk, 630073, Russia, E-mail: uvarov1956@gmail.com

Relevance of the work is caused by possibilities of practical applications of nanocomposite materials based on tin dioxide as electrode materials for supercapacitors.

The main aim of the study: development of methods for the template synthesis of NiO-SnO₂ nanocomposites using co-precipitation technique from different precursor solutions.

The methods used in the study: thermal analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption (BET isotherms), voltammetric analysis.

The results: the template synthesis method was developed for the synthesis of NiO-SnO₂ nanocomposites with needed functional parameters.

Key words: tin dioxide, NiO-SnO₂ nanocomposites, co-precipitation, template synthesis.

Нанокompозитные материалов на основе диоксида олова широко используются в качестве анодных материалов для литиевых аккумуляторов, электродных материалов для суперконденсаторов, сенсоров, электродных слоев для электрохромных устройств и катализаторов [1–3]. Основным преимуществом диоксида олова является его широкая область стабильности нанокристаллического состояния до 650–800°C. В связи с этим нанокристаллический диоксид олова можно рассматривать в качестве удобной матрицы-темплата для проведения темплатного синтеза широкого ряда нанокompозитных материалов типа M_xO_y-SnO₂ с оксидами переходных металлов.

Цель работы заключалась в разработке методов темплатного синтеза нанокompозитов NiO-SnO₂ методами соосаждения компонентов из различных растворов-прекурсоров, в том числе в присутствии ПАВ, с последующим отжигом продуктов соосаждения при различных условиях.

Исследование термических свойств образцов проводилось на системе синхронного термического анализа NETZSCH Jupiter STA 449C сопряженного с масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (TG-QMS) в потоке аргона (99,999%). Контроль измерений сопряженной системы TG-QMS, и обработка полученных данных дифференциального термогравиметрического (ТГА), и дифференциального термического (ДТА) анализа выполнялись с помощью программного обеспечения Proteus. Фазовый состав и микроструктура порошков были изучены после каждой прокалики методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3М с использованием CuK α -излучения. Средний размер зерен кристаллических фаз был оценен по уширению рефлексов на дифрактограммах с помощью формулы Шеррера. Анализ морфологии осадков и продуктов термоллиза проводился методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Hitachi TM-1000 с одновременным определением локального химического состава методом EDX. Поверхностные свойства

порошков изучались с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота при 77K на приборе статического типа Quantachrome Nova 1000e. Полученные кривые обрабатывались по одно- и многоточечному методу БЭТ; распределение пор по размерам, удельная поверхность и объем микропор определялись по методу Де-Бура. Значения удельной емкости материалов были измерены методом циклической вольтамперометрии в растворе КОН по ранее разработанной методике.

Показано, что изменение условий соосаждения и исходных реагентов оказывает существенное влияние на характер термоллиза продуктов разложения и морфологию полученных нанокompозитов. При использовании осадка гидроксида никеля в качестве источника никеля термоллиз продукта сопровождается эндотермическими эффектами, соответствующими дегидратации осадка [4]. При нагреве такого продукта происходит довольно быстрая рекристаллизация оксида никеля. Если в качестве источника никеля использовать оксалат никеля, то при нагревании осадка, наряду с дегидратацией, наблюдается экзотермический эффект. При этом образуется нанокompозит, состоящий из наночастиц одинакового размера порядка 100 нм с удельной поверхностью не более 100 м²/г. Нанокompозиты характеризуются пониженной скоростью рекристаллизации (стабильны до 850°C) и обладают удельной емкостью около 30 Ф/г. Причиной изменения морфологии может служить то, что осаждение соли никеля происходит по механизму реакции темплатного осаждения на первичные наночастицы диоксида олова, которые выступают в роли темплата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИР (проект № 10.1151.2014/К) по теме «Разработка методов темплатного синтеза функциональных наноматериалов с контролируемой микроструктурой».

Список литературы

1. Mohd Faiz Hassan. SnO₂–NiO–C nanocomposite as a high capacity anode material for lithium-ion batteries / Mohd Faiz Hassan, M. M. Rahman, Zaiping Guo, Zhixin Chen, Huakun Liu // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 9707–9712.
2. Baskakov S. A. Composites based on reduced grafene oxide and nickel hydroxide as a promising material for hybrid supercapacitors / S.A. Baskakov, Y.V. Baskakova, A.D. Zolotareno, Y.M. Shulga, O.N. Efimov, A.L. Gusev // International Scientific J. Alternative and Ecology. 2014. № 2. P. 146–156.
3. Yan-Na Nuli. Nanocrystalline tin oxides and nickel oxide film anodes for Li-ion batteries / Yan-Na Nuli, Sheng-Li Zhao, Qi-Zong Qin // J. Power Sources. 2002. Vol. 29. P. 113–120.
4. Aparnev A.I. Synthesis of Nanocomposite Materials in the SnO₂–NiO System / A.I. Aparnev, A.A. Golubchuk, I.S. Chukanov, N.F. Uvarov // Glass Physics and Chemistry. 2012. Vol. 38, No 1. P. 131–136.

УДК 541.123.6:546.289'24

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ Tl₂Te – TlГ – TlГ' (Г, Г' – Cl, Br, I)

Бабанлы Дунья Магомед гызы, д-р физ. наук, ст. науч. сотр., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, AZ-1143, Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида, 113,
E-mail:dunyababanly2012@gmail.com

Алиев Акиф Шихан оглы, д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией «Наноэлектрoхимия и электрoкатализ» Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, AZ-1143, Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида, 113, E-mail: chim.prob.tur@rambler.ru

Тагиев Дилгам Бабир оглы, академик, директор Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, AZ-1143, Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида, 113, E-mail:dtagiyeve@hotmail.com

Актуальность работы обусловлена перспективностью полученных твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 для разработки термоэлектрических материалов.

Цель работы заключалась в разработке основ получения новых материалов на базе данных по фазовым равновесиям в системах $Tl_2Te - Tl\Gamma - Tl\Gamma'$ ($\Gamma, \Gamma' - Cl, Br, I$).

Методы исследования: дифференциальный-термический анализ (ДТА), рентгенфазовый анализ (РФА), измерение микротвердости.

Результаты: построены фазовые диаграммы систем $Tl_2Te - Tl\Gamma - Tl\Gamma'$ ($\Gamma, \Gamma' - Cl, Br, I$). Установлено, что в этих системах образуются четырехкомпонентные халькогалогениды-фазы переменного состава со структурой Tl_5Te_3 , области гомогенности которых охватывают большую часть подсистем $Tl_2Te - Tl_5Te_2\Gamma - Tl_5Te_2\Gamma'$.

Ключевые слова: функциональные материалы, халькогалогениды таллия, фазовые равновесия, твердые растворы, кристаллическая решетка.

SOME FEATURES OF THE PHASE-FORMATION AND PHASE EQUILIBRIA IN THE $Tl_2Te - TlHal - TlHal'$ ($Hal, Hal' - Cl, Br, I$) SYSTEMS

Dunya M. Babanly, D.Sc., Senior Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS, AZ-1134, Baku, Azerbaijan, H. Javid avenue, 113, E-mail: dunyababanly2012@gmail.com

Akif Sh. Aliyev, D.Sc., Professor, head of laboratory «Nanoelectrochemistry and electrocatalysis» of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS, AZ-1134, Baku, Azerbaijan, H. Javid Avenue, 113, E-mail: chim.prob.tur@rambler.ru

Dilgam B. Taghiyev, Academician, director of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS, AZ-1134, Baku, Azerbaijan, H. Javid Avenue, 113, E-mail: dtagiyev@hotmail.com

Relevance of the work is due to the prospect of the obtained solid solutions with the Tl_5Te_3 structure for the development of thermoelectric materials.

The main aim of the present work is to develop the foundations of new materials on the basis of data on phase equilibria in the $Tl_2Te - TlHal - TlHal'$ ($Hal, Hal' - Cl, Br, I$) systems.

The methods used in the study: differential-thermal analysis, X-ray diffraction analysis, and measurement of microhardness.

The results: The phase diagrams of the $Tl_2Te - TlHal - TlHal'$ ($Hal, Hal' - Cl, Br, I$) systems were constructed. It was found that, the quaternary chalcogenides-phases of variable composition with the structure of Tl_5Te_3 homogeneity regions of which cover most of the subsystems $Tl_2Te - Tl_5Te_2Hal - Tl_5Te_2Hal'$ are formed in these systems.

Key words: functional materials, chalcogenides of thallium, phase equilibria, solid solutions, crystal structure.

Халькогениды и халькогалогениды тяжелых металлов, а также сложные фазы на их основе относятся к числу перспективных функциональных материалов обладающих полупроводниковыми, фотоэлектрическими, термоэлектрическими, сегнетоэлектрическими и др. функциональными свойствами [1, 2]. В частности, некоторые широкозонные халькогалогениды таллия могут быть использованы для определения излучения в рентгеновском и γ -диапазонах [3].

Квазитройные системы $Tl_2Te - Tl\Gamma - Tl\Gamma'$ ($\Gamma - Cl, Br, I$) представляют интерес в связи с поиском новых фаз переменного состава для разработки перспективных функциональных материалов. Ранее нами были изучены фазовые равновесия в системах $Tl_2Te - TlBr - TlI$ [4] и $Tl_2Te - TlCl - TlI$ [5].

В данной работе представлены результаты по системе $Tl_2Te - TlCl - TlBr$ (А) и обобщены результаты по всем системам типа $Tl_2Te - Tl\Gamma - Tl\Gamma'$.

Для приготовления сплавов системы А синтезированы исходные бинарные – Tl_2Te , $TlCl$, $TlBr$ и тройные соединения Tl_5Te_2Cl и Tl_5Te_2Br .

Конгруэнтно плавящееся при 698 К [4] соединение Tl_2Te синтезировали сплавлением стехиометрических количеств элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированной ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевой ампуле при 750 К, с последующим медленным охлаждением.

$TlCl$ и $TlBr$ получили косвенным путем, с осаждением из раствора Tl_2SO_4 по методике [5].

Соединения $Tl_5Te_2Cl(Br)$ синтезировали сплавлением стехиометрических количеств Tl_2Te и $TlCl$ ($TlBr$) в условиях вакуума. Так как эти тройные соединения при плавлении разлагаются на две несмешивающиеся жидкие фазы [6, 7], для обеспечения полноты взаимодействия ампулы с расплавами очень медленно охлаждали до 700 К (730 К) и выдерживали при этой температуре в течение ~800 ч.

Все синтезированные соединения были идентифицированы методами ДТА и РФА. Сплавлением их в вакуумированных кварцевых ампулах и последующим длительным (800–1000 ч.) отжигом при температуре 670 К готовили образцы системы (А) с различными составами.

Исследование проводили методами ДТА (пирометр Termoskan -2, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (дифрактометр Bruker D8ADVANCED, CuK_α -излучение), а также измерением микротвердости (прибор ПМТ-3).

На основе полученных экспериментальных данных построена Т–х–у диаграмма (рис. 1), ее некоторые политермические сечения и изотермическое сечение при 300 К (рис. 2, а). Установлено что, система (А) является квазитройной плоскостью четверной системы $Tl - Te - Cl - Br$ и характеризуется наличием синтетического и эвтектических равновесий. Ликвидус состоит из трех полей, отвечающих первичной кристаллизации α -фазы на основе Tl_2Te , твердых растворов $TlCl_{1-x}Br_x$ (β -фаза) и γ -фазы со структурой Tl_5Te_3 . В значительной области составов (C_1C_1/C_2C_2) γ -фаза первично кристаллизуется по моновариантной синтетической реакции $L_1 + L_2 \rightarrow \gamma$ (708–750 К) из смеси двух расслаивающихся фаз (рис. 1). Поля первичной кристаллизации α -, γ - и β -фаз разграничены кривыми P_1P_2 (700–705 К), e_1e_2 (695–690 К) и e_2e_3 (730–690 К) отвечающими моновариантным перитектическому ($L + \gamma \leftrightarrow \alpha$) и эвтектическому ($L \leftrightarrow \beta + \gamma$) равновесиям.

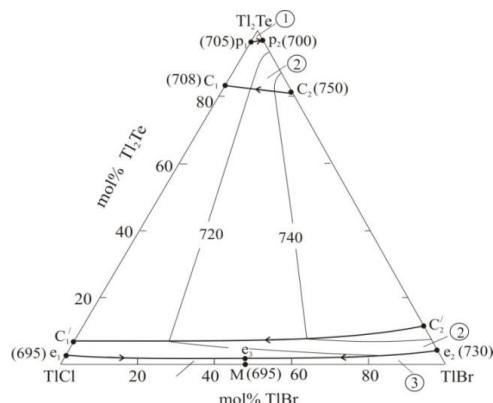


Рис. 1. Проекция поверхности ликвидуса системы $Tl_2Te-TlCl-TlBr$.
Поля первичной кристаллизации: 1 – α , 2 – γ , 3 – β

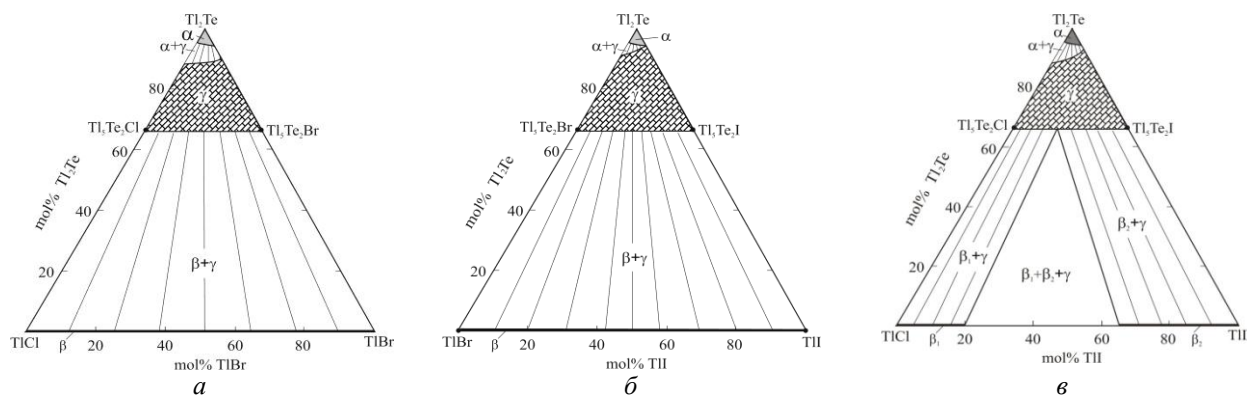


Рис. 2. Изотермические сечения фазовых диаграмм систем $Tl_2Te-TlCl-TlBr$ при 300 К

Сопоставление диаграмм твердофазных равновесий систем $Tl_2Te - TlI - TlI'$ (рис. 2) показывает, что общим для всех них является образование γ -фаз переменного состава на основе теллуригалогенидов таллия Tl_5Te_2I .

Список литературы

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. 2008. Т. 77, №1. С. 3–21.
2. Snyder G.J. Complex thermoelectric materials / G.J. Snyder, E.S. Toberer. // Nature materials. 2008. Vol. 7. P.105–114.
3. Johnsen S. Thallium Chalcogenides for X-ray and γ -ray Detection. / Johnsen Simon, Liu Zhifu, John A. Peters, Jung-Hwan Song, Sandy Nguyen, Christos D. Malliakas, Hosub Jin, Arthur J. Freeman, Bruce W. Wessels, Mercouri G. Kanatzidis. // J. Am.Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 10030–10033.
4. Babanly D.M. Phase equilibria in the $Tl - TlI - Te$ system and thermodynamic properties of the $Tl_5Te_{3-x}I_x$ solid solutions. / D.M. Babanly, I.M. Babanly, S.Z. Imamaliyeva, V.A.Gasimov, A.V.Shevelkov // J. Alloys Comp. 2014. Vol. 590. P. 68–74.
5. Бабанлы Д.М. Фазовые равновесия в квазитройной системе $Tl_2Te - TlCl - TlI$. // Аз. Техн. Ун. Ученые записки. Баку. 2014. № 2. С. 313–321.
6. Babanly D.M. Phase equilibria in the $Tl - TlCl - Te$ system and thermodynamic properties of the compound Tl_5Te_2Cl . / D.M. Babanly, Z.S. Aliev, F.Ya. Dhafarli, M.B. Babanly // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 56, № 3. P.442–449.
7. Babanly D.M. Phase equilibria in the $Tl - TlBr - Te$ system and thermodynamic properties of the compound Tl_5Te_2Br . / D.M. Babanly, M.B. Babanly // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55, № 10. P. 1620–1629.

References

1. Shevel'kov A.V. Himicheskie aspekty sozdaniya termo'elektricheskikh materialov // Uspehi himii. 2008. T. 77, No1. S. 3–21.
2. Snyder G.J. Complex thermoelectric materials / G.J. Snyder, E.S. Toberer. // Nature materials. 2008. Vol. 7. P.105–114.
3. Johnsen S. Thallium Chalcogenides for X-ray and γ -ray Detection. / Johnsen Simon, Liu Zhifu, John A. Peters, Jung-Hwan Song, Sandy Nguyen, Christos D. Malliakas, Hosub Jin, Arthur J. Freeman, Bruce W. Wessels, Mercouri G. Kanatzidis. // J. Am.Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 10030–10033.
4. Babanly D.M. Phase equilibria in the $Tl - TlI - Te$ system and thermodynamic properties of the $Tl_5Te_{3-x}I_x$ solid solutions. / D.M. Babanly, I.M. Babanly, S.Z. Imamaliyeva, V.A.Gasimov, A.V.Shevelkov // J. Alloys Comp. 2014. Vol. 590. P. 68–74.
5. Babanly D.M. Fazovye ravnovesiya v kvazitrojnoj sisteme $Tl_2Te - TlCl - TlI$. // Az. Tehn. Un. Uchenye zapiski. Baku. 2014. No2. C. 313–321.
6. Babanly D.M. Phase equilibria in the $Tl - TlCl - Te$ system and thermodynamic properties of the compound Tl_5Te_2Cl . / D.M. Babanly, Z.S. Aliev, F.Ya. Dhafarli, M.B. Babanly // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 56, No3. P.442–449.
7. Babanly D.M. Phase equilibria in the $Tl - TlBr - Te$ system and thermodynamic properties of the compound Tl_5Te_2Br . / D.M. Babanly, M.B. Babanly // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55, No10. P. 1620–1629.

УДК 547-316

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ α -МЕТИЛЕН- α' -АМИНОМЕТИЛ-1,5-ДИКЕТОНОВ

Багина Наталья Прокопьевна, канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии,
Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, 690091, Россия,
г. Владивосток, ул. Суханова, 8, E-mail: bagrina.np@dvfu.ru

Букреев Алексей Владимирович, магистрант, Дальневосточный федеральный университет, Школа
естественных наук, 690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова, 8, E-mail: bukreev.av@dvfu.ru

Актуальность работы обусловлена наличием в последние два десятилетия повышенного интереса к четвертичным аммониевым солям, которые могут быть использованы как промежуточные соединения для синтеза биологически активных соединений, в качестве ионных жидкостей и как катализаторов [1, 2].

Цель работы: заключалась в исследовании возможности получения четвертичных аммониевых солей на основе α -метилена- α' -аминометил-1,5-дикетонов с использованием различных кислот.

Методы исследования: ИК-спектроскопия, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C -спектроскопии.

Результаты: были получены четвертичные аммониевые соли, структура которых была доказана с помощью физических методов.

Ключевые слова: четвертичные аммониевые соли, ионные жидкости, α -метилена- α' -аминометил-1,5-дикетоны, кислоты.

QUATERNARY AMMONIUM SALTS DERIVED BASED α -METHYLENE- α' -AMINOMETHYL-1,5-DIKETONES

Natalia P. Bagrina, Ph.D., Associate Professor of Department of Organic Chemistry, Far Eastern Federal University, 8, Suhanova Street, Vladivostok, 690091, Russia, E-mail: bagrina.np@dvfu.ru

Alexey V. Bukreev, student, Far Eastern Federal University, 8, Suhanova Street, Vladivostok, 690091, Russia, E-mail: bukreev.av@dvfu.ru

Relevance of the work of the past two decades increased interest quaternary ammonium salts which can be used as intermediates for the synthesis of biologically active compounds, as ionic liquids as catalysts, and [1, 2].

The main aim of the study: To study was the possibility of obtaining the quaternary ammonium salts based on α -methylene- α' -aminomethyl-1,5-diketones using various acids.

The methods used in the study: IR spectroscopy, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectroscopy.

The results: were obtained quaternary ammonium salt whose structure was proven by physical methods.

Key words: quaternary ammonium salts, ionic liquids, α -methylene- α' -aminomethyl-1,5-diketones, acids.

В результате взаимодействия с соляной кислотой α -метилена- α' -аминометил-1,5-дикетонов нами были получены четвертичная аммониевая соль **1** и четвертичные спиро-аммониевые соли **2–3** (Рис. 1). Об образовании соединения подобной структуры сообщалось ранее в работе [3], но авторы не приводили строгого доказательства строения этих соединений.

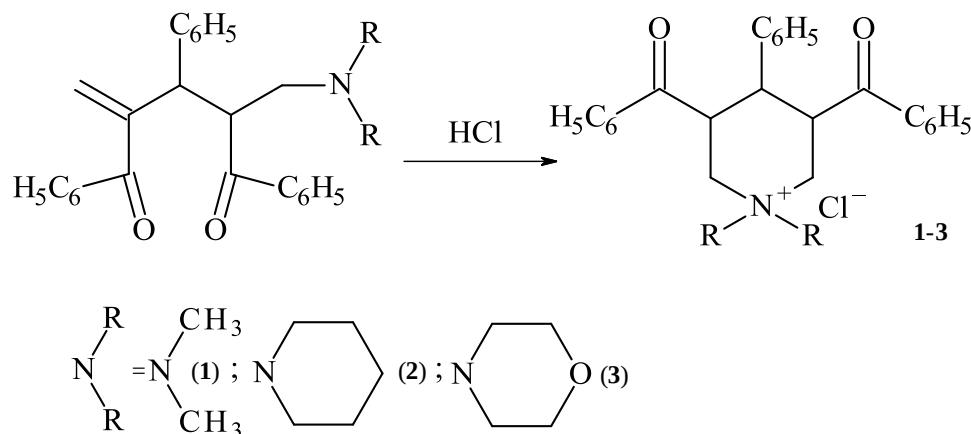


Рис. 1. Образование четвертичных аммониевых солей с соляной кислотой

Для дальнейшего исследования взаимодействия с различными кислотами был выбран 4-метилена-2-морфолинометил-1,3,5-трифенилпентандион-1,5. В результате взаимодействия 4-метилена-2-морфолинометил-1,3,5-трифенилпентандиона-1,5 с кислотами (бромоводородная, фтороводородная, серная, хлорная, азотная, трихлоруксусная, п-толуолсульфокислота, фтороборная) нами были получены четвертичные спиро-аммониевые соли **4–11** (Рис. 2). На основании данных ЯМР ^1H спектров для всех соединений было предложено экваториальное расположение фенильного и бензоильных заместителей.

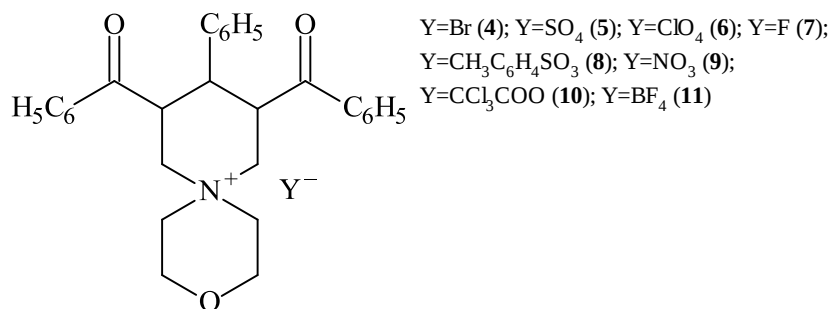


Рис. 2. Образование четвертичных аммониевых солей с разными кислотами

Список литературы

1. Spiro-quaternary ammonium halides and N-(2-pyrimidinyl) piperazinylalkylazaspiroalkanedione process: Patent USA US4351939 A, (1982)/ Jack C. Simms, deceased, National Bank In Evansville Administrator Old, база патентного поиска <http://ru.espacenet.com/>
2. Wasserscheid P. Ionic Liquids in Synthesis / P. Wasserscheid, T. Welton. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 355 p.
3. Павел К.Г. Реакции 1,5-дикетонов: сообщ. LIII: Синтез замещенных инданопиридинов на основе α -метилена- α' -аминометил-1,5-дикетонов / Г.В. Павел, В.И. Высоцкий, М.Н. Тиличенко // Журнал органической химии. 1992. Т. 28, Вып. 2.2. С. 343–347, 276–279.

References

1. Spiro-quaternary ammonium halides and N-(2-pyrimidinyl) piperazinylalkylazaspiroalkanedione process: Patent USA US4351939 A, (1982)/ Jack C. Simms, deceased, National Bank In Evansville Administrator Old, baza patentnogo poiska <http://ru.espacenet.com/>
2. Wasserscheid P. Ionic Liquids in Synthesis / P. Wasserscheid, T. Welton. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 355 p.
3. Pavel' K.G. Reakcii 1,5-diketonov: soobsch. LIII: Sintez zameschennyh indanopiridinov na osnove α -metilen- α' -aminometil-1,5-diketonov / G.V. Pavel', V.I. Vysockij, M.N. Tilichenko // Zhurnal organicheskoy himii. 1992. T. 28, Vyp. 2.2. S. 343–347, 276–279.

УДК 661.143

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИТТРИЯ И АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Бахметьев Вадим Владимирович, канд. хим. наук, заведующий лабораторией, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра теоретических основ материаловедения, 190013, Россия г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, E-mail: vadim_bakhmetyev@mail.ru

Лебедев Лев Александрович, аспирант, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра теоретических основ материаловедения, 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, E-mail: 1595lion@gmail.com

Власенко Анна Борисовна, магистр, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра теоретических основ материаловедения, 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, E-mail: knopatysia03@mail.ru

Богданов Сергей Павлович, канд. техн. наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра теоретических основ материаловедения, 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, E-mail: BogdanovSP@mail.ru

Совестнов Александр Егорович, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории рентгеновской и гамма спектроскопии, Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова, 188300, Россия, Ленинградская область, г. Гатчина, Орлова роща, ФГБУ «ПИАФ», E-mail: asovest@pnpi.spb.ru

Панышева Ольга Николаевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: olga.panysheva@gmail.com

Минакова Тамара Сергеевна, канд. хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Сычев Максим Максимович, д-р техн. наук, доцент, заведующий кафедрой, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра теоретических основ материаловедения, 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, E-mail: msychoy@yahoo.com

Актуальность работы обусловлена тем, что ежегодные потери человечества от онкологических заболеваний превышают 2 миллиона человек. Поэтому важным является поиск новых методов лечения онкологических заболеваний и модернизация существующих. Онкологическим заболеваниям во всем мире уделяется особое внимание, а исследование методов их лечения, разработка новых препаратов и подходов к лечению выполняют большую гуманитарную задачу.

Цель работы: заключалась в приготовлении люминофоров с заданными свойствами.

Методы исследования: с использованием метода Печини и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) синтезированы высокодисперсные люминофоры $Y_2O_3:Eu$ и $Y_3Al_5O_{12}:Eu$; растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), люминесцентный и рентгенолюминесцентный анализы.

Результаты: при синтезе люминофоров на основе Y_2O_3 методом Печини с ростом концентрации европия размер кристаллитов увеличивается, а при синтезе методом СВС – наоборот, уменьшается. Структура люминофоров на основе $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) сильно аморфизована. Это находится в согласии с данными РФА и преобладанием в спектрах этого люминофора полосы с $\lambda_{max} = 613$ нм. Аморфизации алюмоиттриевого граната и уменьшению содержания кристаллической фазы способствует увеличение концентрации европия в нем. Максимальную интенсивность фотолуминесценции имеет образец $Y_3Al_5O_{12}:Eu$, синтезированный методом Печини, при возбуждении «жестким» рентгеновским излучением, соответствующим излучению промышленных медицинских рентгеновских аппаратов, наибольшую интенсивность показал люминофор $Y_2O_3:Eu$, синтезированный методом СВС. Коллоидные растворы, приготовленные с использованием образцов, синтезированных методом СВС, показали более высокую устойчивость и меньшую склонность к оседанию. Наиболее подходящими для создания фармакологических препаратов для ФДТ являются образцы люминофора $Y_2O_3:Eu$, имеющие наименьший размер частиц и наиболее высокую интенсивность рентгенолюминесценции.

Ключевые слова: люминесцентный материал, люминофор, оксид иттрия, алюмоиттриевый гранат, золь-гель метод, фотолуминесценция, рентгенолюминесценция.

LUMINESCENT MATERIALS ON THE BASIS OF YTTRIUM OXIDE AND YTTRIUM ALUMINUM GARNET USED FOR PHOTODYNAMIC THERAPY

Vadim V. Bakhmetyev, Ph.D., Head of Laboratory, Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Department of Material Science, 26, Moskovskiy Avenue, Saint Petersburg, 190013, Russia, E-mail: vadim_bakhmetyev@mail.ru

Lev A. Lebedev, postgraduate student, Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Department of Material Science, 26, Moskovskiy Avenue, Saint Petersburg, 190013, Russia, E-mail: 1595lion@gmail.com

Anna B. Vlasenko, M.S., Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Department of Material Science, 26, Moskovskiy Avenue, Saint Petersburg, 190013, Russia, E-mail: knopatysia03@mail.ru

Sergey P. Bogdanov, Ph.D., Associate Professor, Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Department of Material Science, 26, Moskovskiy Avenue, Saint Petersburg, 190013, Russia, E-mail: BogdanovSP@mail.ru

Alexandr E. Sovestnov, Senior Researcher, X- and Gamma-Ray Spectroscopy Laboratory, B.P. Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute, Orlova Roscha, Gatchina, Leningrad district, 188300, Russia, E-mail: asovest@pnpi.spb.ru

Olga N. Panysheva, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: tahyasemenova@gmail.com

Tamara S. Minakova, Ph.D., Professor of Department of Physical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Maxim M. Sychov, D.Sc., Head of Department, Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Department of Material Science, 26, Moskovskiy Avenue, Saint Petersburg, 190013, Russia, E-mail: msychov@yahoo.com

Relevance of the work is determined by the fact that the annual loss of mankind from oncologic diseases exceeds 2 mln people. Therefore, the search of new methods for oncologic diseases treatment and modernization of the methods that exist now is of great importance. Oncologic diseases are paid great attention in the world, and the investigation of these diseases treatment, new medicines and approaches to treatment development fulfill a great humanitarian task.

The main aim of the study: study is to prepare the luminescent substances which possess specified properties.

The methods used in the study: Finely-dispersed luminescent substances of $Y_2O_3:Eu$ and $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ have been synthesized with the help of Pechini method and the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS), as well as SEM, RFA, luminescent and X-ray luminescent methods.

The results: During the synthesis of luminescent substances on the basis of Y_2O_3 carried out with Pechini method the size of crystallites increases with the enlargement of concentration of yttrium, but it decreases when the method of SHS is applied. The structure of luminescent substances on the basis of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) is strongly amorphized. This fact agrees with the data of РФА (что это – расшифровать!) and with the prevalence of the band with $\lambda_{max} = 613$ nm in the spectra of this luminescent substance. The enlargement of yttrium concentration in it promotes the amorphisation of yttrium aluminum garnet and the decrease of a crystal phase content. The sample of $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ synthesized with Pechini method has the maximum intensity, while in conditions of excitement with “high-level” X-ray radiation which corresponds to the radiation of industrial medical X-ray apparatus, the luminescent substance of $Y_2O_3:Eu$ synthesized with the help of SHS showed the largest intensity. Colloid solutions prepared with the use of the samples synthesized by SHS method revealed a higher steadiness and a lower disposition to the sedimentating process. The samples of $Y_2O_3:Eu$ luminescent substance possessing the smallest size of particles and the highest intensity of X-ray luminescence are the most suitable for the creation of pharmacological drugs used for photodynamic therapy.

Key words: luminescent materials, phosphor, yttrium oxide, yttrium aluminum garnet, sol-gel method, surf, photoluminescence, X-ray luminescence.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является современным эффективным методом лечения онкологических заболеваний. Ее суть заключается во введении в организм фотосенсибилизатора – вещества, которое селективно накапливается в опухоли и вырабатывает под действием света активный кислород, уничтожающий опухоль [1]. Главной проблемой, ограничивающей применение ФДТ, является сложность подведения света в опухоль с полостной локализацией. Решение данной проблемы может заключаться в создании фармакологического препарата, включающего фотосенсибилизатор и люминофор, конвертирующий рентгеновское излучение, легко проникающее сквозь ткани организма, в видимый свет с длиной волны, необходимой для работы фотосенсибилизатора.

Основные требования, предъявляемые к люминофору, это – нетоксичность и безвредность для организма, гидролитическая устойчивость в крови, малый размер частиц, позволяющий приготовить устойчивый коллоидный раствор, эффективная генерация света под действием «жесткого» рентгеновского излучения, используемого в медицине. В качестве одного из возможных вариантов такой люминесцентной системы можно предложить люминофоры на основе оксида иттрия и алюмоиттриевого граната, активированные европием

Целью данной работы было получение высокодисперсных люминофоров состава $Y_2O_3:Eu$ и $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ (YAG:Eu) с использованием различных методов синтеза и исследование влияния способа и условий синтеза на их физико-химические и люминесцентные свойства.

Для синтеза высокодисперсных люминофоров были использованы два метода синтеза – метод Печини [2] и метод СВС [3]. Исследование размеров частиц синтезированных люминофоров осуществлялось с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-570. Все синтезированные люминофоры имеют полидисперсный характер и состоят из мелких частиц размером от 5 нм до 5 мкм, сросшихся в крупные агрегаты размером до нескольких десятков мкм. В отличие от люминофоров на основе Y_2O_3 , структура люминофоров на основе $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) сильно аморфизована.

Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось излучением газоразрядной ртутной лампы низкого давления с длиной волны максимума 365 нм. Для возбуждения рентгенолюминесценции использовался промышленный рентгеновский аппарат РУП-150. Регистрация спектров проводилась с помощью спектрофлуориметров AvaSpec-3648 и AvaSpec-2048. Форма спектров люминесценции образцов $Y_2O_3:Eu$ не зависит от способа возбуждения. Положение максимума во всех спектрах одинаково – 612 нм, что соответствует переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. В спектрах люминесценции образцов $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ наиболее интенсивными являются полосы с длинами волн максимумов 590 нм и 613 нм. Согласно данным [4], полоса люминесценции с длиной волны 590 нм, соответствует электронному переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и обладает наибольшей интенсивностью в спектрах люминесценции кристаллического $Y_3Al_5O_{12}:Eu$. Полоса люминесценции с максимумом 613 нм соответствует электрическому дипольному переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и имеет максимальную интенсивность в аморфном $Y_3Al_5O_{12}:Eu$. При возбуждении ультрафиолетовым излучением максимальную интенсивность имел образец $Y_3Al_5O_{12}:Eu$, синтезированный методом Печини. При возбуждении «жестким» рентгеновским излучением, соответствующим излучению промышленных медицинских рентгеновских аппаратов, наибольшую интенсивность показал люминофор $Y_2O_3:Eu$, синтезированный методом СВС. При этом интенсивность образца $Y_2O_3:Eu$, синтезированного методом Печини всего лишь на 10 % ниже, чем у образца, синтезированного методом СВС.

Таким образом, из исследованных нами люминесцентных материалов – оксида иттрия и алюмоиттриевого граната – образцы $Y_2O_3:Eu$ являются наиболее подходящими для создания фармакологических препаратов для ФДТ, поскольку имеют наименьший размер частиц и наиболее высокую интенсивность рентгенолюминесценции.

Список литературы

1. Dougherty T.J. Photodynamic Therapy // T.J. Dougherty, C.J. Gomer, B.W. Henderson, G. Jori, D. Kessel, M. Korbelik, J. Moan, Q.J. Peng // National Cancer Inst. 1998. Vol. 90, Is. 12. P. 889–905.
2. Kodaira C.A. Optical investigation of $Y_2O_3:Sm^{3+}$ nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods C.A. Kodaira, R. Stefani, A.S. Maia, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito // J. of Luminescence. 2007. Vol. 127. P. 616–622.
3. Balabanov S.S. Transparent $Yb:(YLa)_2O_3$ ceramics produced by self-propagating high-temperature synthesis and microwave sintering / Yu.V. Bykov, S.V. Egorov, A.G. Ereemeev, E.M. Gavrishchuk, E.A. Khazanov, I.B. Mukhin, O.V. Palashov, D.A. Permin, V.V. Zelenogorsky // Optical Materials. 2013. Vol. 35. P. 727–730.
4. Киселев А.П. Связь спектральных характеристик со структурным состоянием молибдата европия : дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Черногловка, 2008. 124 с.

References

1. Dougherty T.J. Photodynamic Therapy // T.J. Dougherty, C.J. Gomer, B.W. Henderson, G. Jori, D. Kessel, M. Korbelik, J. Moan, Q.J. Peng // National Cancer Inst. 1998. Vol. 90, Is. 12. P. 889–905.
2. Kodaira C.A. Optical investigation of $Y_2O_3:Sm^{3+}$ nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods C.A. Kodaira, R. Stefani, A.S. Maia, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito // J. of Luminescence. 2007. Vol. 127. P. 616–622.
3. Balabanov S.S. Transparent $Yb:(YLa)_2O_3$ ceramics produced by self-propagating high-temperature synthesis and microwave sintering / Yu.V. Bykov, S.V. Egorov, A.G. Ereemeev, E.M. Gavrishchuk, E.A. Khazanov, I.B. Mukhin, O.V. Palashov, D.A. Permin, V.V. Zelenogorsky // Optical Materials. 2013. Vol. 35. P. 727–730.
4. Kiselev A.P. Svyaz' spektral'nykh harakteristik so strukturnym sostoyaniem molibdata evropiya : diss. ... kand. fiz.-mat. nauk. Chernoglovka, 2008. 124 s.

УДК 546(681.22+19.21+65.21.22)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ и $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$

Бахтиярлы Ихтияр Бахрам оглы, д-р хим. наук, профессор, руководитель лаборатории «Халькогениды переходных элементов» Института катализа и неорганической химии НАНА, AZ1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, 113, E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Абдуллаева Айтен Салех кызы, диссертант Института катализа и неорганической химии НАНА, лаборатория «Халькогениды переходных элементов», AZ1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, 113, E-mail: abdullayeva.ayten@yandex.ru

Фатуллаева Гюльнар Мехман кызы, аспирант Института катализа и неорганической химии НАНА, лаборатория «Халькогениды переходных элементов», AZ1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, 113, E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Керимли Орудж Шамхал оглы, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., Институт Катализа и Неорганической химии НАНА, лаборатория «Халькогениды переходных элементов» AZ1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, 113, E-mail: kerimli-64@mail.ru

Мирзоева Амина Агамирза кызы, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., Институт Катализа и Неорганической химии НАНА, лаборатория «Халькогениды переходных элементов» AZ1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, 113, E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Методами ДТА, РФА, МСА определены области стеклообразования систем $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ и $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$. Изучены физико-химические свойства, а также ИК-спектры стеклообразующих расплавов исследуемых систем. Установлено, что стекла при 300 К устойчивы к кислороду воздуха. В ИК-спектре у стекол полосы характеризующие связь Me-S и Ln-O , по сравнению с исходными кристаллическими компонентами более интенсивны и смещены в высокочастотную область спектра, что, вероятно, обусловлено усилением ковалентности выше указанных связей.

Ключевые слова: стекло, физико-химические свойства, ИК-спектры, связи, ковалентность, высокочастотность.

PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF GLASSFORMING ALLOYS $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ and $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$

İkhtiyar B. Bakhtiyarlı, D.Sc., Professor, Head of the laboratory “Chalcogenides of transition elements” at the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of NAS, AZ 1143, Azerbaijan, Baku, G. Javid Avenue, 113, E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Aytan S. Abdullayeva, dissertator of the laboratory “Chalcogenides of transition elements” at the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of NAS, AZ 1143, Azerbaijan, Baku, G. Javid Avenue, 113, E-mail: abdullayeva.ayten@yandex.ru

Gulnar M. Fatullayeva, postgraduate of the laboratory “Chalcogenides of transition elements” at the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of NAS, AZ 1143, Azerbaijan, Baku, G. Javid Avenue, 113, E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Oruj Sh. Kerimli, Ph.D., the Leading Researcher of the laboratory “Chalcogenides of transition elements” at the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of NAS, AZ 1143, Azerbaijan, Baku, G. Javid Avenue, 113, E-mail: kerimli-64@mail.ru

Amina A. Mirzoyeva, Ph.D., the Leading Researcher of the laboratory “Chalcogenides of transition elements” at the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of NAS, AZ 1143, Azerbaijan, Baku, G. Javid Avenue, 113, E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

By the methods DTA, RFA and MSA there have been determined the boundaries of the glassforming field of the system $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ and $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$. Physial-chemical properties, as well as IR-spectrum of glassforming alloys in the investigated systems have been studied. It has been established that, the glasses at 300 K are resistable to the oxygen of the air. In IR-spectrum at the stripes of glasses characterising connection of Me-S and Ln-O the intensivity is increased as compared with initialcrystal componens and it is shifted to the high-frequence side of the spectrum, which is caused by the strength of covalency in the mentioned above links.

Key words: glass, physical-chemical properties, IR-spectrum, link, covalency, high-frequence.

Среди многих альтернатив халькогенидные стекла стали серьезным соперником для активированных ионами лантаноидов оптических приборов. Расчет параметров вероятности излучения переходов Nd^{3+} показало, что вышеупомянутые стекла могут быть использованы в качестве лазерного материала [1]. Кроме того, по сравнению с силикатными, фторидными стеклообразными основами, в халькогенидных достигается значительное улучшение квантовой эффективности для лантаноидных электронных переходов, совершающихся из уровней с малым энергетическим зазором на соседний в инфракрасной области спектра, новые лантаноидные электронные переходы, которые не могут наблюдаться в силикатных и фторидных стеклах. Открывает возможность создания эффективных усилителей в области второго телекоммуникационного окна на длине волны 1,3 мкм [2,3].

Поэтому целью настоящей работы являлось определение вероятной границы области стеклообразования, а также изучение некоторых физико-химических свойств новых синтезированных фаз исследуемой системы.

В наших экспериментах в качестве исходных компонентов были использованы $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ и $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$, которые синтезированы из элементов кристаллизующихся в моноклинной сингонии аналогично литературными данными [4, 5]. $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$, EuS , $\text{A-La}_2\text{O}_3$ и $\text{B-Eu}_2\text{O}_3$ получены заводским методом соответствующими с параметрами решетки, данным [6, 7].

Синтез образцов из области стеклообразования $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$, состоящих из указанных компонентов, проводили под давлением паров серы при 1425 К в стеклографитовом тигле, помещенном в кварцевый реактор. Синтез продолжался в течение 3 ч с последующей закалкой.

Синтез сплавов, состоящих из смеси As_2S_3 , La_2O_3 и Eu_2O_3 проводили в стеклографитовых пробирках, находящихся в откаченных до 0,133 Па запаянных кварцевых ампулах при 1375 К в течение 5 ч, с охлаждением в печи.

ДТА проводили на приборе марки «Yupiter» STA 449 F3 (Netzsch, Германия). РФА образцов системы осуществляли на автоматическом дифрактометре «D2 Phaser» (Bruker, Германия).

ИК-спектры поглощения исходных компонентов и образцов стекол сняты на спектрометре «Spekord M80» в области $200\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ при 295 К.

Методами физико-химического анализа определены границы области стеклообразования в системах $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$, $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ и уточнены ее границы.

На дифрактограмме сплавов в области их стеклообразования дифракционные эффекты не наблюдаются. Стекла состава не прозрачные, дифракционная картина их подтверждает наличие центров кристаллизации.

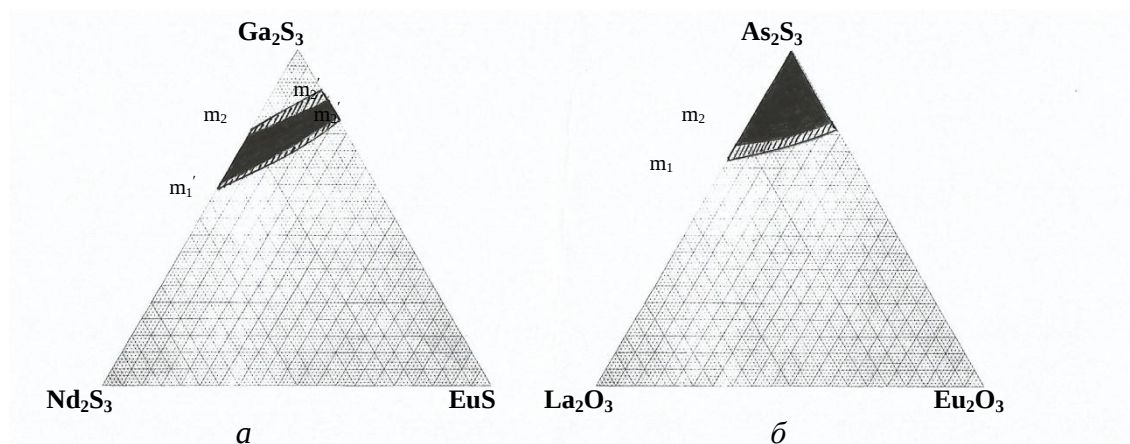


Рис. Зависимость области стеклообразования от состава в системах $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ (а) и $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ (б)

На рисунке m_1 m_2 и m_1' m_2' органичивают область стеклообразования в системах $Nd_2S_3 - Ga_2S_3 - EuS$ (а) и $La_2O_3 - As_2S_3 - Eu_2O_3$ (б). Затупшеванная область соответствует устойчивым стеклам. Заштрихованные полосы на рисунке соответствуют непрозрачным устойчивым стеклам и объясняются наличием в них центров кристаллизации, что подтверждалось РФА.

Полученные стекла устойчивы при комнатной температуре к воздуху, к воде, органическим растворителям. Щелочи и кислоты их частично разлагают. При небольшом нагревании полностью растворяются в хромовой смеси (хромпик).

В ИК-спектре у полос стекол, характеризующих связь $Me-S$ и $Ln-O$, по сравнению с исходными кристаллическими компонентами увеличена интенсивность и смещена в высокочастотную область спектра, что вероятно обусловлено усилением ковалентности связей $Me-S$ и $Ln-O$.

Список литературы

1. Flahaut J., Guittard M., Loireau-Lozfch A.M // Glass Technogy. 1983. Vol. 24.
2. Samson B.N., Medeiros Neto J.A., Laming R.J. et all. // Electron. Letta. 1994. Vol. 30. P. 1617.
3. Medeiros Neto J.A., Taylor E.R., Samson B.N. et all. // J Non-Cryst. Solid. 1995. Vol. 184. P. 293.
4. Goodyear I., Steigmann G. A. // Acta Cryst. 1963. Vol. 10. P. 946.
5. Виноградова Ф.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М.:Наука, 1984. С. 38.
6. Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И и др. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пиниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. М.: Наука, 1983. 272 с.
7. Глушкова В.Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука.

References

1. Flahaut J., Guittard M., Loireau-Lozfch A.M // Glass Technogy. 1983. Vol. 24.
2. Samson B.N., Medeiros Neto J.A., Laming R.J. et all. // Electron. Letta. 1994. Vol. 30. P. 1617.
3. Medeiros Neto J.A., Taylor E.R., Samson B.N. et all. // J Non-Cryst. Solid. 1995. Vol. 184. P. 293.
4. Goodyear I., Steigmann G. A. // Acta Cryst. 1963. Vol. 10. P. 946.
5. Vinogradova F.Z. Stekloobrazovanie i fazovye ravnovesiya v hal'kogenidnyh sistemah. M.:Nauka, 1984. C. 38.
6. Kost M.E., Shilov A.L., Miheeva V.I i dr. Soedineniya redkozemel'nyh `elementov. Gidridy, boridy, karbidy, fosfidy, piniktidy, hal'kogenidy, psevdogalogenidy. M.: Nauka, 1983. 272 s.
7. Glushkova V.B. Polimorfizm okislov redkozemel'nyh `elementov. L.: Nauka.

УДК 541.182.023.4

ПОЛУЧЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ПАЛЛАДИЯ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Беспалов Александр Валерьевич, канд. хим. наук, ст. преподаватель кафедры органической химии и технологии, Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий, 350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, E-mail: bespalov-alex@mail.ru

Иванова Яна Олеговна, студент, Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий, 350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, E-mail: lab_413c_kubsu@mail.ru

Буйклиский Виталий Дмитриевич, д-р хим. наук, профессор кафедры органической химии и технологии, Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий, 350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, E-mail: profbvd@mail.ru

Актуальность представленной работы обусловлена необходимостью разработки методов получения устойчивых дисперсий металлических наночастиц в неводных растворах.

Цель работы заключалась в получении и исследовании устойчивых зольей серебра и палладия в среде диметилформамида.

Методы исследования: оптическая спектроскопия, растровая электронная микроскопия.

Результаты: получены и охарактеризованы при помощи современных физико-химических методов исследования устойчивые золи серебра и палладия в среде диметилформамида.

Ключевые слова: серебро, палладий, наночастицы, стабилизация, получение, диметилформамид.

PREPARATION AND STABILIZATION OF SILVER AND PALLADIUM NANOPARTICLES IN DIMETHYLFORMAMIDE

Alexander V. Bespalov, Ph.D., Senior Lecturer of Department of Organic Chemistry and Technology, Kuban State University, Department of Chemistry and High Technologies, 149, Stavropolskaya Street, Krasnodar, 350040, Russia, E-mail: bespalov-alex@mail.ru

Yana O. Ivanova, student, Kuban State University, Department of Chemistry and High Technologies, 149, Stavropolskaya Street, Krasnodar, 350040, Russia, E-mail: lab_413c_kubsu@mail.ru

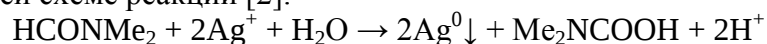
Vitaliy D. Buikliskiyy, D.Sc., Professor of Department of Organic Chemistry and Technology, Kuban State University, Department of Chemistry and High Technologies, 149, Stavropolskaya Street, Krasnodar, 350040, Russia, E-mail: profbvbd@mail.ru

Relevance of the presented work is caused by necessity of methods development of preparation of stable metal colloids in non-aqueous solutions. The main aim of the study is preparing and investigating of stable silver and palladium sols in dimethylformamide. The methods used in study: UV-vis spectroscopy, transmission electron microscopy. The results: a stable silver and palladium colloids in dimethylformamide are prepared and characterized by modern physicochemical methods.

Key words: silver, palladium, nanoparticles, stabilization, preparation, dimethylformamide.

Композитные материалы, содержащие в своем составе наночастицы металлов, в настоящее время находят применение в самых различных областях науки и техники, что связано с рядом уникальных свойств, возникающих у металлов в наноразмерном состоянии. В связи с этим одной из наиболее актуальных задач современной химии является разработка препаративных способов химического синтеза устойчивых дисперсий металлических наночастиц, которые затем могут использоваться для получения различных металлополимерных композитов. Несмотря на чрезвычайно большое количество публикаций по данной тематике, задача синтеза устойчивых зольей различных металлов в неводных системах решена далеко не полностью. Целью представленной работы было получение и исследование устойчивых зольей серебра и палладия в среде диметилформамида (ДМФА). Ранее авторами был осуществлен синтез зольей серебра в изопропанол, стабилизированных при помощи разветвленного полиэфира Лапрол 5003, а также исследован механизм стабилизации наночастиц данным полимером [1].

Отличительной особенностью синтеза наночастиц серебра, проведенного в среде ДМФА, был отказ от использования какого-либо специального восстановителя, так как эту роль выполнял непосредственно растворитель, восстанавливающий катионы серебра согласно следующей схеме реакции [2]:



Восстановление катионов серебра сопровождается окрашиванием растворов в желтый цвет, характерный для зольей серебра. Оптический спектр поглощения полученного таким образом золя представлен на рис. 1. Как можно заметить, он содержит ярко выраженную полосу поверхностного плазмонного резонанса с максимумом при $\lambda = 414$ нм. Следует отметить, что исследуемый золь в отсутствии света сохраняет свою устойчивость в течение длительного времени, что подтверждается отсутствием каких-либо существенных изменений в его спектре поглощения.

Исследование полученных систем при помощи растровой электронной микроскопии позволило определить средний диаметр наночастиц серебра, который составил 4 ± 2 нм. Таким образом, было установлено, что размер частиц, полученных в среде ДМФА несколько меньше, чем полученных при помощи боргидридного восстановления в изопропанол с

использованием аналогичного стабилизатора, который составляет 14 ± 5 нм [1]. Микрофотография наночастиц исследуемого золя и гистограмма их распределения по размеру представлены на рис. 2.

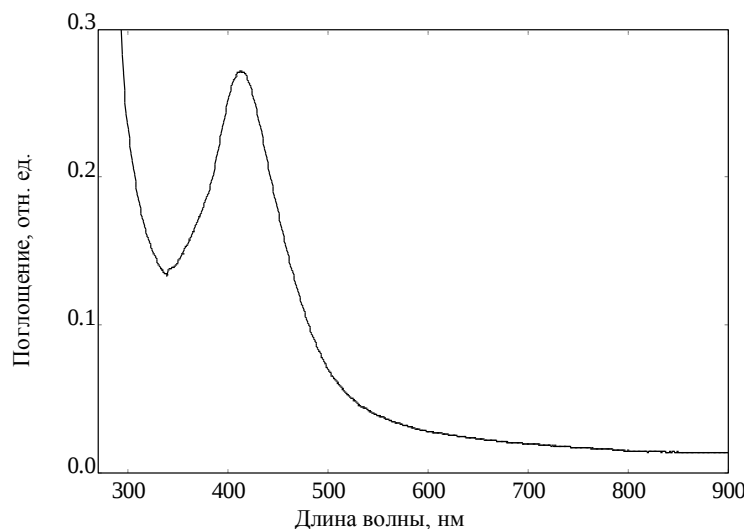
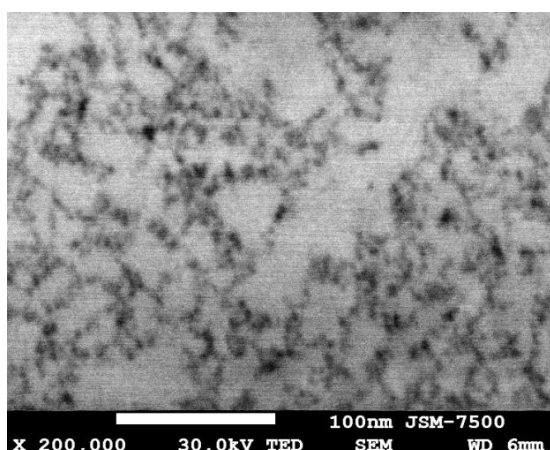
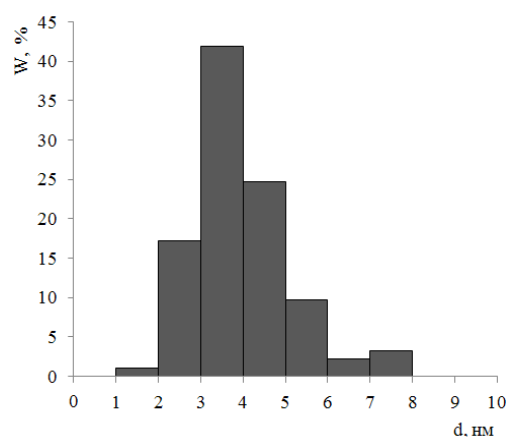


Рис. 1. Оптический спектр поглощения золя серебра в ДМФА



а



б

Рис. 2. Микрофотография наночастиц серебра, полученных в среде ДМФА (а) и гистограмма их распределения по размеру (б)

В целом, методика синтеза наночастиц палладия была аналогична способу получения наночастиц серебра, однако в данном случае было необходимо использовать дополнительный восстановительный агент, в качестве которого применялся боргидрид натрия, восстанавливающий соли палладия(II) в среде ДМФА по следующей схеме реакции [3]:



В спектре поглощения полученного золя палладия наблюдается ряд полос при 273, 325 и 370 нм на фоне общего роста поглощения по мере продвижения в УФ-область. Несмотря на то, что спектр поглощения наночастиц палладия в водном растворе, полученных радиационно-химическим способом, содержит лишь одну полосу ППР в области нм [4], эффект появления нескольких полос поглощения в ближней УФ области описан в работе [5], посвященной синтезу наночастиц палладия в обратных мицеллах. Средний размер частиц палладия по данным электронной микроскопии составил 5 ± 3 нм.

Выводы:

1) осуществлён синтез устойчивых зольей серебра и палладия в среде ДМФА, с использованием простого полиэфира Лапрол 5003 в качестве стабилизатора. Полученные системы охарактеризованы при помощи УФ-спектроскопии и растровой электронной микроскопии;

2) установлено, что наночастицы серебра, полученные в среде ДМФА, характеризуются меньшим размером и дисперсностью (4 ± 2 нм) по сравнению с частицами, полученными боргидридным способом в изопропанолe (15 ± 5 нм) с использованием аналогичного стабилизатора.

Список литературы

1. Буикликий В.Д. Стабилизация наноразмерных частиц серебра в спиртовом растворе полиэфира / В.Д. Буикликий, А.В. Беспалов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т.55, №3. С. 59–61.
2. Pastoriza-Santos I. Reduction of silver nanoparticles in DMF. Formation of monolayers and stable colloids / I. Pastoriza-Santos, M. Liz-Marzan // Pure Appl. Chem. 2000. Vol.72, Is. 1–2. P. 83–90.
3. Мальцева Н.Н. Борогидрид натрия / Н.Н. Мальцева, В.С. Хаин. М.: Наука, 1985. 207 с.
4. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Рос. хим. журн. 2001. Т.45, №3. С. 20–30.
5. Ревина А.А. Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия / А.А. Ревина, А.Н. Кезиков, О.Г. Ларионов, В.Т. Дубенчук // Рос. хим. журн. 2006. Т.50, №4. С. 55–60.

References

1. Buikliskij V.D. Stabilizaciya nanorazmernyh chastic serebra v spirtovom rastvore poli`efira / V.D. Buikliskij, A.V. Bepalov // Izvestiya vuzov. Himiya i himicheskaya tehnologiya. 2012. T.55, № 3. S. 59–61.
2. Pastoriza-Santos I. Reduction of silver nanoparticles in DMF. Formation of monolayers and stable colloids / I. Pastoriza-Santos, M. Liz-Marzan // Pure Appl. Chem. 2000. Vol.7 2, Is. 1–2. P. 83–90.
3. Mal'ceva N.N. Borogidrid natriya / N.N. Mal'ceva, V.S. Hain. M.: Nauka, 1985. 207 s.
4. Ershov B.G. Nanochasticy metallov v vodnyh rastvorah: `elektronnye, opticheskie i kataliticheskie svoystva // Ros. him. zhurn. 2001. T.45, № 3. S. 20–30.
5. Revina A.A. Sintez i fiziko-himicheskie svoystva stabil'nyh nanochastic palladiya / A.A. Revina, A.N. Kezikov, O.G. Larionov, V.T. Dubenchuk // Ros. him. zhurn. 2006. T. 50, № 4. S. 55–60.

УДК 546.714-31:54.057

**НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ MnO_2**

Бойцова Ольга Владимировна, канд. хим. наук, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект 31, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах, 119992, Россия, Москва, Ленинские Горы д. 1, E-mail: boytsova@gmail.com

Баранчиков Александр Евгеньевич, канд. хим. наук, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект 31, E-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Иванов Владимир Константинович, д-р хим. наук, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект 31, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: van@igic.ras.ru

Диоксид марганца – один из наиболее интересных с практической точки зрения неорганических материалов, который благодаря наличию у него многочисленных полиморфных модификаций и ещё более разнообразных морфологических форм может быть успешно использован в составе катализаторов, биосенсоров, адсорбентов и, особенно, источниках тока. В данной работе предложен эффективный метод синтеза наночастиц диоксида

марганца, основанный на гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработке раствора перманганата калия и нитрита натрия в присутствии серной кислоты. В ходе исследования проанализировано влияние условий синтеза на фазовый состав и микроморфологию продуктов синтеза. Показано, что изменение pH реакционной смеси приводит к изменению фазового состава и морфологии наночастиц продукта.

Ключевые слова: гидротермально-микроволновой синтез, диоксид марганца, бирнессит, пиролюзит, нанокатализатор.

CONTROLLED SYNTHESIS OF MnO_2 NANOCATALYSTS

Olga V. Boytsova, Ph.D, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, 31, Leninskii Avenue, 119991, Moscow, Russia, Lomonosov Moscow State University, Department of Materials Science, 1, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia, E-mail: boytsova@gmail.com

Alexander E. Baranchikov, Ph.D, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, 31, Leninskii Avenue, 119991, Moscow, Russia, E-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Vladimir K. Ivanov, D.Sc., Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, 31, Leninskii Avenue, 119991, Moscow, Russia, National Research Tomsk State University, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia E-mail: van@igic.ras.ru

Manganese dioxide (MnO_2) endowed crystal multiplicity with is a juicy system and dominant competitor among the materials for electrochemical energy conversion and storage. The functional activity of MnO_2 depends on the crystallographic structure as strongly as specific surface area. The synthesis of pure manganese dioxide materials with well-controlled dimensionality, size, shape and crystal structure is thus of great significance. We describe herein a simple microwave-hydrothermal (MWHT) method for the producing MnO_2 with different crystal structure and morphology. We report a strategy in microwave-hydrothermal processes that permits exquisite control over the crystal structure and morphology of MnO_2 nanostructures by temperature, time, acidity.

Key words: Hydrothermal-microwave synthesis, manganese dioxide, birnessite, pyrolusite, nanocatalyst.

В качестве катализатора разложения воды широко используют платиновые металлы [1-4]. Замена металлов семейства платины на более доступные катализаторы является экономически и технически важным этапом развития энергетических отраслей. Для эффективной работы кислородного электрода важна не только пористая поверхность катода, но и развитая поверхность включённого в него катализатора. Увеличив поверхность катализатора, можно увеличить и количество вещества, реагирующего в единицу времени на его поверхности. Помимо этого известны факты увеличения каталитической активности катализатора при увеличении степени его раздробленности, т.е. локальному изменению селективности. Довольно интересными с этой точки зрения являются материалы на основе диоксидов марганца, наиболее полно удовлетворяющих требованиям. Основными структурными единицами полиморфных модификаций диоксида марганца являются октаэдры MnO_6 , различное взаимное сочленение которых приводит к формированию в структуре MnO_2 слоев и каналов. Именно наличие каналов делает MnO_2 интересным с точки зрения создания катодных материалов. Но далеко не для всех соединений этой группы разработаны воспроизводимые методики получения различных кристаллических форм. Кроме того, отсутствуют воспроизводимые методики получения различных кристаллических модификаций MnO_2 , а также микро- и наночастиц с различным габитусом.

В настоящей работе для получения нанокристаллического диоксида марганца мы предлагаем использовать метод гидротермально-микроволновой обработки [5]. Этот синтетический подход может быть достаточно перспективным для получения электродных материалов с высокими рабочими характеристиками, поскольку обеспечивает возможность тонкой подстройки параметров синтеза. Основное внимание уделено анализу влияния состава реакционной среды на фазовый состав получаемых твердофазных продуктов, определяющий их электрокаталитическую активность.

В ходе эксперимента были получены серии образцов, различающиеся по температуре (90, 120, 150, 170 °C) ГТМВ-обработки, а также по количеству введенной в реакционную

смесь серной кислоты (0, 2, 3.5 и 5 мл). Для всех полученных образцов проведены исследования фазового состава (РФА), микроструктуры (РЭМ, ПЭМ), определены средние размеры частиц (БЕТ), особенности локальной структуры наночастиц исследованы с помощью ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Проведены измерения каталитической активности методом вращающегося дискового электрода.

В результате ГТМВ-обработки реакционной смеси ($\text{pH} \sim 7$) в течение 8 мин при 90, 120, 150 и 170 °С образуются наночастицы $\delta\text{-MnO}_2$ (бирнессит). Указанная фаза характеризуется слоистой структурой, где каждый слой представляет собой сетку соединенных вершинами октаэдров $[\text{MnO}_6]$, а пространство между слоями занимают примесные катионы K^+ . Частицы $\delta\text{-MnO}_2$ характеризуются сфероидальной формой и шероховатой поверхностью (Рис. 1). Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) образцов данной серии указывает на необычную внутреннюю структуру сфероидальных частиц, которые представляют собой ажурные агрегаты, состоящие из тонких пластинчатых наночастиц. Средний диаметр агрегатов как по данным РЭМ, так и по данным ПЭМ, составляет во всех случаях около 75 нм.

Аналогичные результаты получены и для образцов диоксида марганца, синтезированных в щелочной среде (без добавления серной кислоты). При проведении ГТМВ-обработки такой реакционной смеси в течение 8 при 170 °С также образуются частицы нанокристаллического $\delta\text{-MnO}_2$, имеющие сфероидальную форму и развитую поверхность.

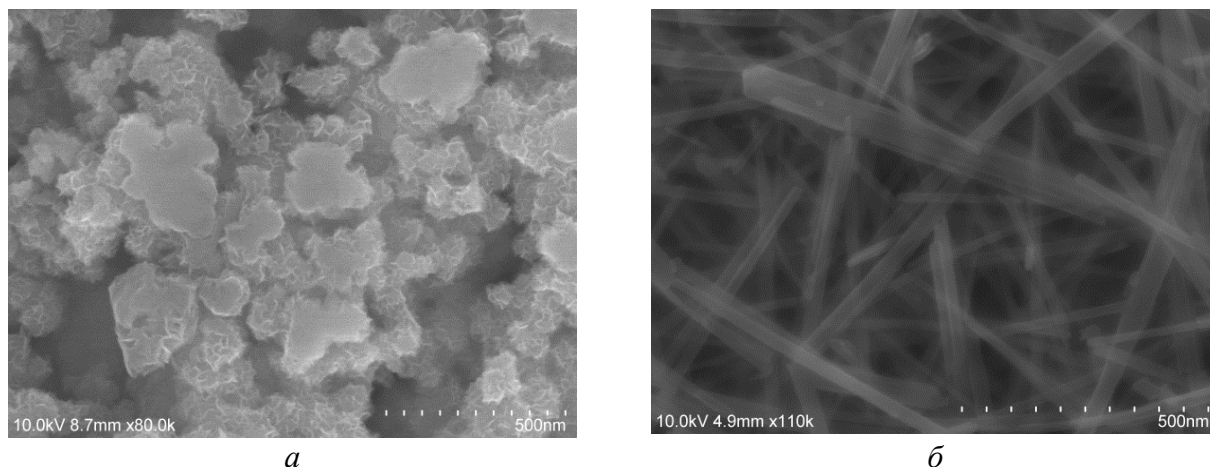


Рис. 1. Микроструктура образцов диоксида марганца, полученных ГТМВ-обработкой в течение 8 мин при 170 °С из реакционных смесей, имеющих pH 7 (а), 2 (б)

Понижение pH исходной смеси до 2 приводит к формированию в ходе ГТМВ-обработки наностержней MnO_2 . При этом также существенным образом изменяется и фазовый состав продуктов синтеза: в данном диапазоне условий происходит образование не $\delta\text{-MnO}_2$, а однофазного пиролюзита ($\beta\text{-MnO}_2$). Частицы диоксида марганца, полученного в ходе гидротермально-микроволновой обработки суспензий в сильноокислой среде, представляют собой хорошо сформированные нити со средним диаметром 50 нм и длиной около 1–2 мкм и диаметром 100 нм и длиной 1–2 мкм. Согласно литературным данным [1–4], частицы диоксида марганца в форме нитей длиной около 1–2 мкм могут потенциально обладать высокой электрокаталитической активностью и выполнять роль катализатора в химических источниках тока, в том числе литий-воздушных аккумуляторах. С другой стороны, материалы на основе бирнессита, обладающего развитой поверхностью, демонстрируют высокую разрядную ёмкость, что делает их перспективными для использования в составе суперконденсаторов. Таким образом, предложенный в данной

работе экспрессный метод синтеза полиморфных модификаций диоксида марганца может быть использован для получения ряда электрохимически активных материалов.

Нанодисперсный диоксид марганца с различной кристаллической структурой и микроморфологией был успешно получен в условиях ГТМВ-обработки при 90–170 °С в присутствии серной кислоты, при этом продолжительность синтеза составляла 8 мин. Показано, что при проведении синтеза в щелочной и нейтральной среде основным продуктом реакции является α -MnO₂, состоящий из ажурных наночастиц сфероидальной формы. В сильноокислой среде формируется кристаллический β -MnO₂, частицы которого имеют форму стержней диаметром от 20 нм и длиной до 1–2 мкм.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №14-29-04100).

Список литературы

1. Wei C., Pang H., Zheng B., Lu Q., Liang S., Gao F. // Sci. Rep. 2013. Vol. 3. P. 2193.
2. Tang X., Liu Z.-h., Zhang C., Yang Z., Wang Z. // J. Power Sources. 2009. Vol. 193. P. 939–943.
3. Zhang Y., Sun C., Lu P., Li K., Song S., Xue D. // CrystEngComm. 2012. Vol. 14. P. 5892–5897.
4. Su M., Zhang Y., Song X., Ge S., Yan M., Yu J., Huang J. // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 97. P. 333–340.
5. Бойцова О.В., Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е. // Журнал неорганической химии. 2015. № 5. С. 1–5.

References

1. Wei C., Pang H., Zheng B., Lu Q., Liang S., Gao F. // Sci. Rep. 2013. Vol. 3. P. 2193.
2. Tang X., Liu Z.-h., Zhang C., Yang Z., Wang Z. // J. Power Sources. 2009. Vol. 193. P. 939–943.
3. Zhang Y., Sun C., Lu P., Li K., Song S., Xue D. // CrystEngComm. 2012. Vol. 14. P. 5892–5897.
4. Su M., Zhang Y., Song X., Ge S., Yan M., Yu J., Huang J. // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 97. P. 333–340.
5. Bojцова O.V., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. // Zhurnal neorganicheskoy himii. 2015. № 5. S. 1–5.

УДК 666.35:662.24:662.23:667.6

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НИТРАТЫ НЕТРАДИЦИОННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Будаева Вера Владимировна, канд. хим. наук, доцент, заведующая лабораторией биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 659322, Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, E-mail: budaeva@ipcet.ru

Актуальность работы связана с созданием полифункциональных материалов на основе нитратов целлюлозы. Целью работы являлось разработка технологии получения (синтеза и стабилизации) нитратов целлюлозы – компонента промышленных взрывчатых веществ, порохов двух марок, лакокрасочных изделий, при этом в качестве источника целлюлозы рассматривались нетрадиционные виды недревесного сырья: российский мискантус и реальные отходы зернопереработки – плодовые оболочки овса. В работе использованы классические методы синтеза и стабилизации нитратов целлюлозы (применение промышленно доступных нитрующих смесей), оценка качества полученных образцов проведена по общепринятым в отрасли методам анализа, дополнительно использованы ИК спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия и растровая электронная микроскопия. Несмотря на принципиальные отличия данных видов сырья в сравнении с традиционным хлопком представленные результаты свидетельствуют о возможности получения нитратов целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса с широким диапазоном основных характеристик (массовой доли азота, вязкости, растворимости в спиртоэфирном растворе), определяющих области использования в качестве компонентов востребованных промышленностью рецептур смесевых продуктов. Выводы предполагают возможность использования полученных веществ в качестве компонента ряда рецептур материалов с заменой нитратов хлопковой целлюлозы, а также необходимость исследований совместимости компонентов и определения химической стойкости целевых продуктов.

Ключевые слова: нитраты целлюлозы, мискантус, плодовые оболочки овса, массовая доля азота, вязкость, растворимость в спиртоэфирной смеси.

POLYFUNCTIONAL NITRATES FROM NON-CONVENTIONAL CELLULOSE

Vera V. Budaeva, Ph.D., Associate Professor, Chief of Bioconversion Laboratory, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), 1, Socialisticheskaya Street, Biysk, 659322, Russia, E-mail: budaeva@ipcet.ru

This research is topical since it is associated with the creation of polyfunctional materials based on cellulose nitrates. The work is aimed at developing production technologies (synthesis and stabilization) for cellulose nitrates – the component of industrial explosives, gun powders of two brands, and paint-and-lacquer items; non-conventional types of non-woody raw materials were used as the cellulose source: Russian *Miscanthus* and actual grain-processing residues – oat hulls. The research employed classical methods for the synthesis and stabilization of the cellulose nitrates (application of commercially available mixed acids); the quality of the resultant specimens was evaluated by analytical methods commonly used in the industrial branch; in addition, infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, and scanning electron microscopy were used. Despite the fundamental differences between these types of raw materials as compared to conventional cotton, the results presented herein indicate the possibility to produce cellulose nitrates from *Miscanthus* and oat hulls with a wide range of basic characteristics (mass fraction of nitrogen, viscosity, solubility in an alcohol-ester solution) that determine the application fields for them to be used as components of formulations of composite products in-demand by the industry. The conclusions presume the feasibility to utilize the obtained substances as a component of many formulations of materials with the replacement of cotton cellulose nitrates, as well as the necessity to investigate the compatibility of components and estimate the chemical resistance of the target products.

Key words: cellulose nitrates, *Miscanthus*, oat hulls, nitrogen mass fraction, viscosity, solubility in an alcohol-ester solution.

Актуальность исследований обусловлена созданием полифункциональных материалов на основе нитратов целлюлозы и острой необходимостью расширения их сырьевой базы в связи с курсом ликвидации зависимости от импортного хлопка. Нитраты целлюлозы – уникальные полимеры – продукты этерификации целлюлозы азотной кислотой, которые в зависимости от массовой доли азота (степени замещения) и вязкости проявляют полифункциональные свойства. Области применения включают в себя отдельные производства порохов, мастик, лаков, красок, клеев, промышленных взрывчатых составов [1–3]. Подобного рода исследования – попытки перехода на целлюлозу из травянистых растений и бактериальную целлюлозу, полученную микробиологическим синтезом, активно проводятся за рубежом, но публикации полученных результатов весьма редкие и малоинформативные [4, 5].

Целью работы являлось разработка технологии получения, предусматривающей синтез и стабилизацию, полифункциональных нитратов целлюлозы из нетрадиционных видов недревесного сырья: российского мискантуса и реальных отходов зернопереработки – плодовых оболочек овса.

Изучение процесса нитрования образцов целлюлозы из нетрадиционных источников сырья является примером фундаментальных исследований по следующим причинам: во-первых, в отличие от хлопковой и льняной целлюлоз данные целлюлозы имеют совершенно иную морфологическую структуру, во-вторых, их небольшая природная степень полимеризации (не более 1300) требует исключения нитрующих смесей с высокой гидролитической активностью, приводящей к деструкции полимера, в третьих, в отличие от упругой хлопковой целлюлозы короткие и очень тонкие волокна нетрадиционных целлюлоз характеризуются высокой усадкой, поэтому необходимо проводить стадию особой подготовки целлюлозы перед этерификацией. Доказательством сложности получения высокорастворимых в спиртоэфирной смеси нитратов целлюлозы из нетрадиционных видов сырья является отсутствие публикаций на эту тему в отечественной и зарубежной литературе.

ИПХЭТ СО РАН имеет научный задел в этой области [6–9], поскольку разработаны и запатентованы способы получения целлюлозы из указанных видов сырья, данные способы апробированы на опытно-промышленном производстве с наработкой укрупненных образцов целлюлозы, исследованных стандартными и современными физико-химическими методами. Синтез нитратов целлюлозы из альтернативных видов целлюлозы был проведен с использованием промышленно доступной нитрующей смесью в одинаковых условиях с хлопковой целлюлозой, в результате были обнаружены особенности поведения целлюлозы мискантуса. Исследования стабилизации синтезированных нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса позволили показать широкий диапазон вязкости эфиров, предполагающий возможность применения новых нитратов как в качестве компонента порохов, так и в рецептурах промышленных взрывчатых составов.

Оценка качества полученных образцов нитратов целлюлозы проведена по общепринятым в отрасли методам анализа и дополнительно с использованием ИК спектроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии и растровой электронной микроскопии, в результате установлено сходство и различие опытных эфиров с нитратами хлопковой целлюлозы.

Научная новизна заключается в экспериментальном доказательстве возможности получения востребованных промышленностью нитратов целлюлозы из альтернативных хлопку, древесине и льну-долгунцу видов сырья. Практическая значимость связана с обоснованием основ технологии получения нитратов целлюлозы из российского мискантуса и отходов зернопереработки – отечественных и легковозобновляемых видов сырья. Выводы предполагают возможность использования опытных нитратов целлюлозы в качестве компонента ряда рецептур композиций с заменой нитратов хлопковой целлюлозы, а также необходимость исследований совместимости компонентов и определения химической стойкости целевых продуктов.

Приобретенный в процессе проведенных исследований опыт позволил включить в список перспективных источников нитратов целлюлозы реальные отходы переработки масличного льна – солому льна-межеумка [10]. Следует отметить, что использование перечисленных видов сырья может обеспечить получение наноразмерных продуктов: целлюлозы и нитратов из нее, подобно хлопку [11].

Список литературы

1. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив. Т. II. Технология: монография. М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. С. 35–101.
2. Питеркин Р.Н., Просвирнин Р.Ш., Петров Е.А. Технология нитроэфиров и нитроэфирсодержащих промышленных взрывчатых веществ: монография. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2012. С. 174–267.
3. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П. СПб.: НПО «Профес-сионал», 2006. С. 600.
4. Trache D., Khimeche K., Mouloud A. Synthesis and Characterization of Nitrocellulose Microcrystalline from Esparto Grass / 43rd Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 26–29, 2012. P. 90.
5. Dong-Ping Sun. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose / Dong-Ping Sun, Bo Ma, Chun-Lin Zhu, Chang-Sheng Liu and Jia-Zhi Yang. // Journal of Energetic Materials. 2010. Vol. 28. P. 85–97.
6. Якушева А.А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса // Фундаментальные исследования. 2014. № 8 (часть 2). С. 360–364.
7. Якушева А.А., Будаева В.В. Оптимизация синтеза нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса со свойствами коллоксилина высоковязкого // Ползуновский вестник. 2014. № 3. С. 164–168.
8. Гисматулина Ю.А. Исследование химического состава мискантуса сорта Сорановский урожая 2013 года // Фундаментальные исследования. 2014. № 1–1. С. 47–50.
9. Гисматулина Ю.А. Анализ качества целлюлозы, полученной комбинированным способом из мискантуса урожая 2013 года // Фундаментальные исследования. 2014. № 6 (часть 6). С. 1195–1198.
10. Гисматулина Ю.А. Получение целлюлозы азотнокислым способом напрямую из соломы льна-межеумка // Ползуновский вестник. 2014. № 3. С. 160–163.

11. Петров В.А., Гибадуллин М.Р., Аверьянова Н.В. Получение наноразмерной целлюлозы и области ее применения // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 20. С. 58–60.

References

1. Zhegrov E.F., Milehin Yu.M., Berkovskaya E.V. Himiya i tehnologiya ballistitnyh porohov, tverdyh raketnyh i special'nyh topliv. T. II. Tehnologiya: monografiya. M.: RIC MGUP im. I. Fedorova, 2011. S. 35–101.
2. Piterkin R.N., Prosvirnin R.Sh., Petrov E.A. Tehnologiya nitro`efirov i nitro`efirsoderzhaschih promyshlennyh vzryvchatykh veschestv: monografiya. Bijsk: Izd-vo Alt. gos. tehn. un-ta, 2012. S. 174–267.
3. Novyy spravochnik himika i tehnologa. Syr'e i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veschestv. Ch.P. SPb.: NPO «Profes-sional», 2006. S. 600.
4. Trache D., Khimeche K., Mouloud A. Synthesis and Characterization of Nitrocellulose Microcrystalline from Esparto Grass / 43rd Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 26–29, 2012. P. 90.
5. Dong–Ping Sun. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose / Dong-Ping Sun, Bo Ma, Chun-Lin Zhu, Chang-Sheng Liu and Jia-Zhi Yang. // Journal of Energetic Materials. 2010. Vol. 28. P. 85–97.
6. Yakusheva A.A. Nitraty cellyulozy iz novogo istochnika cellyulozy – plodovykh obolochek ovsa // Fundamental'nye issledovaniya. 2014. № 8 (chast' 2). S. 360–364.
7. Yakusheva A.A., Budaeva V.V. Optimizatsiya sinteza nitratov cellyulozy iz plodovykh obolochek ovsa so svoystvami kolloksilina vysokovyazkogo // Polzunovskiy vestnik. 2014. № 3. S. 164–168.
8. Gismatulina Yu.A. Issledovanie himicheskogo sostava miskantusa sorta Soranovskiy urozhaya 2013 goda // Fundamental'nye issledovaniya. 2014. № 1–1. S. 47–50.
9. Gismatulina Yu.A. Analiz kachestva cellyulozy, poluchennoy kombinirovannym sposobom iz miskantusa urozhaya 2013 goda // Fundamental'nye issledovaniya. 2014. № 6 (chast' 6). S. 1195–1198.
10. Gismatulina Yu.A. Poluchenie cellyulozy azotnokislym sposobom napryamuyu iz solomy l'na-mezheumka // Polzunovskiy vestnik. 2014. № 3. S. 160–163.
11. Petrov V.A., Gibadullin M.R., Aver'yanova N.V. Poluchenie nanorazmernoj cellyulozy i oblasti ee primeneniya // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2014. T. 17, № 20. S. 58–60.

УДК: 544.016.5

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МИКРОСТРУКТУРУ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Бугаева Анна Юлиановна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории ультрадисперсных систем, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, E-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Лоухина Инна Владимировна, канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории ультрадисперсных систем, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, E-mail: loukhina-iv@chemi.komisc.ru

Дудкин Борис Николаевич, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории ультрадисперсных систем, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, E-mail: dudkin-bn@chemi.komisc.ru

Высокая температура плавления, коррозионная стойкость и устойчивость к окислению поликристаллических волокон диоксида циркония обуславливают широкий спектр их применения в качестве носителей катализаторов, фильтров для агрессивных жидкостей и газов, газовых сенсоров, высокотемпературных теплоизоляторов, армирующих элементов в композиционных материалах. Микроструктура керамических микроволокон, формирующихся из частиц, размеры которых соответствуют нано и субмикрометровому диапазону, оказывает влияние на поведение материала в процессе длительной эксплуатации. В работе изучено влияние условий синтеза на формирование микроструктуры керамических волокон на основе диоксида циркония, частично стабилизированного диоксидом церия, полученным методом темплатного синтеза с использованием золь-гель исходных оксидов металлов. Сопоставление результатов дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии позволило рассмотреть особенности формирования микроструктуры волокон в процессе удаления темплата, которые определяются скоростью обжига, концентрацией золя смешанного состава, а также содержанием диоксида церия.

Ключевые слова: диоксид циркония, диоксид церия, керамические микроволокна, темплатный синтез, микроструктура.

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE MICROSTRUCTURE OF CERAMIC FIBERS

Anna Yu. Bugaeva, Ph.D., Senior Researcher of Laboratory of ultradispersed systems, Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 48, Pervomayskaya Street, Syktyvkar, 167982, Russia, E-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Inna V. Loukhina, Ph.D., Researcher of Laboratory of ultradispersed systems, Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 48, Pervomayskaya Street, Syktyvkar, 167982, Russia, E-mail: loukhina-iv@chemi.komisc.ru

Boris N. Dudkin, Ph.D., Leading Researcher of Laboratory of ultradispersed systems, Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 48, Pervomayskaya Street, Syktyvkar, 167982, Russia, E-mail: dudkin-bn@chemi.komisc.ru

High melting temperature, corrosion resistance and oxidation stability of polycrystalline zirconia fibers cause a wide range of applications as catalyst carriers, filters for aggressive liquids and gases, gas sensors, high-temperature heat insulators, reinforcing elements in composite materials. The microstructure of ceramic microfibers formed from particles whose dimensions correspond to the nano and submicron range, has an impact on the behavior of the material during continuous operation. In this paper we studied the synthesis conditions influence on the formation of the ceramic fibers microstructure based on zirconium dioxide partially stabilized ceria obtained by template synthesis using the original metal oxide sols. Comparison of the results of differential scanning calorimetry, X-ray diffraction and scanning electron microscopy to examine the features of formation of microstructure fibers in the process of removing the template, which are determined by the speed of calcination, the concentration of the sol mixed composition and content of ceria.

Key words: zirconium oxide, ceric oxide, ceramic microfibers, template synthesis, microstructure.

Поликристаллические волокна из диоксида циркония обладают ценными эксплуатационными свойствами: температура плавления 2700 °С, коррозионная стойкость и устойчивость к окислению. Благодаря своим свойствам они находят применение в качестве носителей катализаторов, фильтров для агрессивных жидкостей и газов, газовых сенсоров, твердых топливных элементов, высокотемпературных теплоизоляторов, армирующих элементов в композиционных материалах.

В зависимости от области применения керамические волокна должны соответствовать предъявляемым требованиям [1–5] к геометрическим параметрам, микроструктуре, текстурным и прочностным характеристикам, химической и термической устойчивости и т.д. Важным фактором, который следует учитывать при синтезе керамических волокон, является их потенциальная опасность для организма человека. Наибольшим потенциалом неблагоприятного воздействия на организм человека обладают долговечные волокна «вдыхаемого размера» (диаметр (d) меньше 3,0–3,5 мкм, длина (l) меньше 200 мкм, т.е. l/d не менее 66) [6].

Цель данной работы состоит в изучении влияния условий синтеза на формирование микроструктуры керамических волокон на основе диоксида циркония, частично стабилизированного диоксидом церия, полученных методом темплатного синтеза с использованием зольных исходных оксидов металлов.

В качестве исходных веществ использовали растворы оксихлорида циркония и хлорида церия(III). Золи оксида циркония получали контролируемым гидролизом водных растворов оксихлорида циркония, протекающим при медленном добавлении к ним водного раствора аммиака при постоянном перемешивании. Золи смешанного состава: оксид циркония - оксид церия $x\text{CeO}_2/(1-x)\text{ZrO}_2$, где $x = 0 \div 0,22$ синтезировали методом однофазного золь, который предполагает проведение гидролиза смешанного раствора оксихлорида циркония и хлорида церия раствором аммиака.

В качестве темплата использовали хлопковое волокно, так как оно является доступным и недорогим видом возобновляемого растительного сырья.

Для изучения особенностей удаления темплата при формировании керамических волокон диоксида циркония использовали методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Определены термические эффекты, протекающие в процессе термообработки хлопкового волокна, импрегнированного золями смешанного состава: диоксид циркония – диоксид церия.

Результаты рентгенофазового анализа образцов микроволокон свидетельствуют о формировании при температуре 440 °С низкотемпературной тетрагональной модификации диоксида циркония. При температуре 550 °С в присутствии низкотемпературной тетрагональной фазы диоксида циркония формируется кубическая фаза диоксида церия. Увеличение количества диоксида церия в исходном волокне приводит к возрастанию в конечном продукте тетрагональной фазы диоксида циркония. Образование высокотемпературной тетрагональной модификации диоксида циркония при использовании смешанных зольей происходит при термообработке образцов до 1050 °С.

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

Микроструктура керамических волокон состава диоксид циркония – диоксид церия близка к структуре темплата, т.е. природного полимерного волокна. Изучение микроволокон методом СЭМ позволило установить распределение оксидов циркония и церия в волокне и зависимость геометрических параметров микроволокон смешанного состава диоксид циркония – диоксид церия от температуры термообработки в процессе их формирования. С повышением температуры до 490 °С и выше происходит взаимодействие соединений церия с продуктами термодеструкции целлюлозы.

Изучено влияние концентрации золя и режима обжига на морфологию керамического волокна. При термообработке образцов при 890 °С со скоростью 1°С/мин в случае использования исходного золя ($C = 90$ г/л) для пропитки хлопкового волокна наблюдается дальнейшее расслоение образца, тогда как использование разбавленного золя ($C = 45$ г/л) для пропитки хлопкового волокна значительно купирует указанный процесс.

Повышение скорости обжига от 1 до 10 °С /мин при прочих аналогичных условиях ($C = 45$ г/л) позволяет получить керамические волокна, представляющие собой ленты желобообразной формы и характеризующиеся отсутствием трещин с относительно безопасными для человека геометрическими параметрами (диаметр 7–9 мкм, длина 1000–3000 мкм, соотношением l/d волокна 150–185).

Анализ геометрических параметров образцов, полученных в процессе термической обработки хлопкового волокна, импрегнированного золем смешанного состава: диоксид циркония – диоксид церия ($v_{\text{ZrO}_2}/v_{\text{CeO}_2} = 4/1$ $C = 45$ г/л), в интервале температур 100–1050 °С свидетельствует о зависимости соотношения длины к поперечному диаметру, связанных с удалением темплата, от скорости термообработки.

Изучено влияние условий синтеза на формирование микроструктуры керамических волокон на основе диоксида циркония, частично стабилизированного диоксидом церия, полученных методом темплатного синтеза с использованием зольей исходных оксидов металлов. Варьирование концентрации зольей смешанного состава диоксид циркония – диоксид церия для пропитки хлопкового волокна и условий удаления темплата, позволяет получать керамические волокна с различной микроструктурой.

Список литературы

1. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Минск: Наука и техника, 1991. 255 с.

2. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. 408 с.
3. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 262 с.
4. Портной К.И. Структура и свойства композиционных материалов, 1979. С. 151.
5. Фудзии Т.Н. Механика разрушения композиционных материалов, 1982. С. 120.
6. Ross C.S., Lockey J.E. Вредное воздействие на здоровье искусственных волокон // Энциклопедия по охране и безопасности труда (в 4 томах). Международная организация труда. М, 1999. URL: <http://base.safework.ru/iloenc?doc&nd=857400205&nh=0&ssect=0> (дата обращения 02.12.2014).

References

1. Ermolenko I.N., Ul'yanova T.M., Vityaz' P.A., Fedorova I.L. Voloknistye vysokotemperaturnye keramicheskie materialy. Minsk: Nauka i tehnika, 1991. 255 s.
2. M'et'yuz F., Rolings R. Kompozitnye materialy. Mehanika i tehnologiya. M.: Tehnosfera, 2004. 408 s.
3. Pahomov N.A. Nauchnye osnovy prigotovleniya katalizatorov: vvedenie v teoriyu i praktiku. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2011. 262 s.
4. Portnoj K.I. Struktura i svoystva kompozicionnyh materialov, 1979. S. 151.
5. Fudzii T.N. Mehanika razrusheniya kompozicionnyh materialov, 1982. S. 120.
6. Ross C.S., Lockey J.E. Vrednoe vozdejstvie na zdorov'e iskusstvennyh volokon // `Enciklopediya po ohrane i bezopasnosti truda (v 4 tomah). Mezhdunarodnaya organizaciya truda. M, 1999. URL: <http://base.safework.ru/iloenc?doc&nd=857400205&nh=0&ssect=0> (дата обращения 02.12.2014).

УДК 544.478.02: 544.478.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ С ПОМОЩЬЮ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ И МЕТОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ АЗОТА

Бурматова Ольга Сергеевна, магистрант, Тверской государственный технический университет, факультет химической технологии, 170026, Россия, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22, E-mail: burmatova_olia.boss@mail.ru

Сальникова Ксения Евгеньевна, студент, Тверской государственный технический университет, факультет химической технологии, 170026, Россия, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22, E-mail: ksenia666.93@gmail.com

Лакина Наталия Валерьевна, канд. хим. наук, кафедра БТиХ, Тверской государственный технический университет, факультет химической технологии, 170026, Россия, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22, E-mail: lakina@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что за последнее десятилетие возрос интерес части мирового научного сообщества к разработке и исследованию методов получения биотоплив – топлив из возобновляемых источников энергии. Особое внимание уделяется изучению способа получения биодизеля путем переэтерификации растительных масел метанолом. Протекание реакции возможно лишь в присутствии катализатора, наиболее перспективным из изучаемых на сегодняшний день являются биокатализаторы на основе гидролитического фермента липазы, иммобилизованного на поверхность магнитных наночастиц (МНЧ), поскольку в этом случае он сохраняет свою активность даже при многократном использовании. Таким образом, изучение структуры данных биокатализаторов также важно, поскольку строение непосредственно влияет на возможность модификации биокатализатора, его активность и стабильность. Цель работы заключалась в исследовании структуры биокатализаторов на основе липазы, иммобилизованной на модифицированную поверхность МНЧ. В качестве модифицирующих агентов использовали 3-(аминопропил)-триэтоксисилан (АПТС) и цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, сшивающим агентов в обоих случаях служил глутаровый диальдегид. Методы, используемые для исследования структуры приготовленных биокатализаторов, – ИК-Фурье спектроскопический анализ (инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье, ИК-ФП) и метод низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ). В результате проведенного ИК-Фурье спектrophотометрического анализа было доказано наличие ковалентных связей между функциональными группами модифицирующего и сшивающего агентов и фермента – липазы, что обуславливает стабильность полученного катализатора. С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота определено, что МНЧ, в

основном, имеют мезопористую структуру, способствующую химической сорбции как модифицирующих агентов, так и фермента в процессе синтеза биокатализатора.

Ключевые слова: биодизель, биокатализаторы, липаза, магнитные наночастицы (МНЧ), ИК-Фурье спектроскопия, метод низкотемпературной адсорбции азота.

THE STUDY OF THE BIOCATALYSTS' STRUCTURE USING FTIR SPECTROSCOPY AND THE METHOD OF LOW-TEMPERATURE NITROGEN ADSORPTION

Olga S. Burmatova, undergraduate student, Tver State Technical University, Department of Biotechnology and chemistry, 22, A. Nikitin Street, Tver, 170026, Russia, E-mail: burmatova_olia.boss@mail.ru

Ksenia E. Salnikova, student, Tver State Technical University, Department of Biotechnology and chemistry, 22, A. Nikitin Street, Tver, 170026, Russia, E-mail: ksenia666.93@gmail.com

Natalia V. Lakina, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology and chemistry, Tver State Technical University, 22, A. Nikitin Street, Tver, 170026, Russia, E-mail: lakina@yandex.ru

Relevance of the work is caused by that for the last decade has increased an interest the interest of the world's scientific community to develop and study methods of producing biofuels – fuels from renewable energy sources. The special attention is paid to studying of a way of receiving the biodiesel by a transesterification of vegetable oils by methanol. Course of reaction is possible only in the presence of the catalyst, the most perspective of studied today are biocatalysts on the basis of the hydrolytic enzyme of a lipase immobilized on a surface of magnetic nanoparticles (MNPs) as keep the activity even after reuse. Thus, studying of structure of these biocatalysts also important, because the structure directly affects the possibility of modification of the biocatalyst, its activity and stability. The main aim of the study consisted in research of structure of biocatalysts based of the lipase immobilized on the modified surface of MNPs. As the modifying agents used 3-aminopropylthreethoxysilane (APTS) and sodium citrate, cross-linking agent served in both cases glutaraldehyde. The methods used in the study for research of structure of the prepared biocatalysts are Fourier transform infrared spectroscopy (infrared spectroscopy with Fourier's transformation - FTIR) and a method of low-temperature adsorption of nitrogen (BET method). The result of FTIR was proven existence of covalent bonds between functional groups of the modifying and cross-linking agents and enzyme – lipases that causes stability of the received catalyst was proved. Using the method of low-temperature nitrogen adsorption it is defined that MNPs, generally have the mesoporous structure promoting chemical sorption as modifying agents, and enzyme in the course of synthesis of the biocatalyst.

Key words: biodiesel, biocatalysts, lipase, magnetic nanoparticles (MNPs) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the method of low-temperature nitrogen adsorption

Для переэтерификации растительных масел с целью получения биодизеля кроме соблюдения конкретных условий реакций необходимо использование катализатора. В последние годы наиболее перспективными считаются биокатализаторы на основе гидролитического фермента липазы.

Наиболее перспективными из изучаемых на сегодняшний день являются биокатализаторы на основе гидролитического фермента липазы, иммобилизованной на модифицированную поверхность МНЧ. Использование МНЧ в качестве носителя фермента дает ряд преимуществ: легкость отделения биокатализатора от реакционной смеси (за счет магнитных свойств частиц) с помощью постоянного магнита, что позволяет многократно использовать катализатор, и простота модификации [1].

В данной работе исследовались биокатализаторы на основе липазы, иммобилизованной на МНЧ, обработанные различными модифицирующими и сшивающими агентами [2], – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{Glu}/\text{Lip}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTS}/\text{Glu}/\text{Lip}$.

Изучение структуры многокомпонентных биокатализаторов проводилось с использованием ИК-Фурье спектрофотометра IR Prestige 21. Результаты анализа указывают на наличие ковалентных связей между функциональными группами модифицирующего и сшивающего агентов и фермента – липазы, что обуславливает стабильность полученного катализатора (рис. 1).

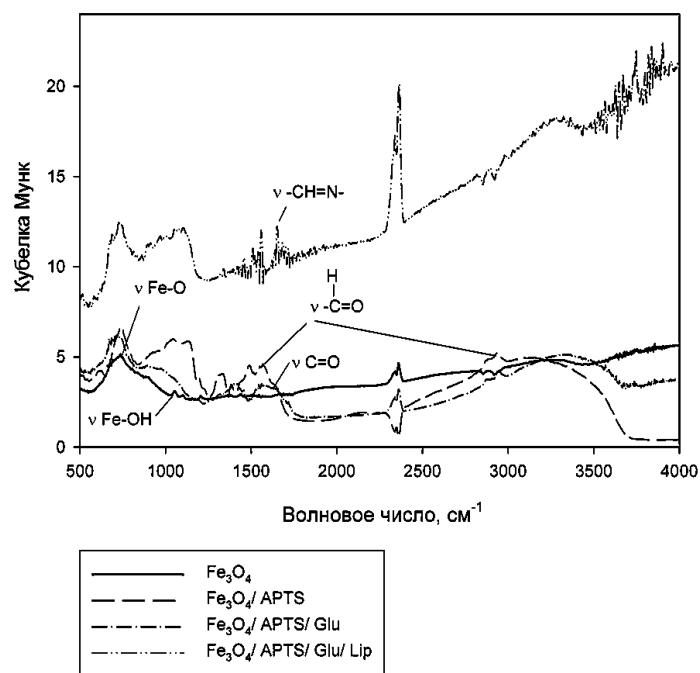


Рис. 1. ИК-спектры образцов биокатализатора, модифицированных АПТС

По сравнению со свободными МНЧ, образец с адсорбированным на них АПТС содержит полосы поглощения в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ за счет валентных колебаний C–H–связи; колебание вблизи 1045 см^{-1} отвечает валентным колебаниям Si–O–связи; колебания при $850\text{--}780\text{ см}^{-1}$, $1600\text{--}1540\text{ см}^{-1}$, $3200\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ обусловлены наличием --NH_2 группы АПТС на поверхности МНЧ. Полученные данные указывают на химическую адсорбцию модифицирующего агента на поверхности МНЧ. Наличие валентных колебаний азометиновой связи в области $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ подтверждает присутствие ковалентных связей между функциональными группами АПТС, глутарового диальдегида и ферментом – липазой.

Измерения структурно-морфологических параметров синтезированных биокатализаторов проводились методом низкотемпературной адсорбции азота, выполняемым с помощью прибора BECKMAN COULTER™ SA 3100™. На основании модели БЭТ было определено распределение пор по объему для биокатализаторов на основе МНЧ, стабилизированных как цитратом натрия, так и АПТС (рис. 2).

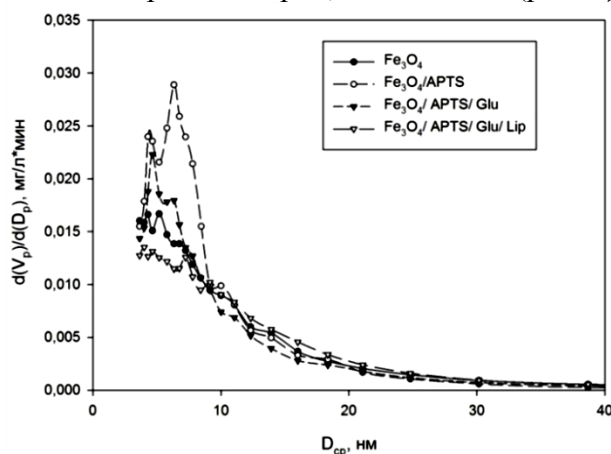


Рис. 2. График распределения объема пор в зависимости от их диаметра для МНЧ, стабилизированных АПТС

На основании данных (рис. 2) можно заключить, что все представленные образцы имеют мезопористую структуру, что способствует химической сорбции как

модифицирующих агентов, так и фермента. Средний диаметр пор составляет в среднем 3,6–10,2 нм (рис. 2), которые обеспечивают свободный доступ молекулы липазы, имеющей средний диаметр нативной молекулы 8 нм.

Таким образом, можно сделать вывод, что иммобилизация фермента происходит не только за счет ковалентного связывания с поверхностью носителя, но и благодаря мезопористой структуре биокатализатора, что обуславливает его стабильность.

Список литературы

1. Tudorache M. Recyclable biocatalytic composites of lipase-linked magnetic macro-/nano-particles for glycerol carbonate synthesis/ M. Tudorache [et al.]/ Applied Catalysis A: General. 2012. Vol. 437–438. P. 90–95.
2. Ming Ma. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane/ Ming Ma [et al.]/ Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2003. Vol. 21. P. 219–226.

УДК 544.473-039.63

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ, УСТОЙЧИВОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ

Быков Алексей Владимирович, канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22, E-mail: bykov@science.tver.ru

Никошвили Линда Жановна, канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22, E-mail: nlinda@science.tver.ru

Демиденко Галина Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22, E-mail: xt345@mail.ru

Любимова Надежда Андреевна, аспирант, Тверской государственный университет, 170100, Россия, г. Тверь, ул. Желябова, 33, E-mail: nadezhdalyubimova1990@gmail.com

Актуальность работы обусловлена проблемой идентификации химических состояний палладия возникающих в процессе разрушения или восстановления прекурсора в диэлектрической матрице сверхсшитого полистирола методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Цель работы заключается в изучении: превращений ацетата палладия в сверхсшитом полистироле под действием температуры в среде аргона или в водороде в интервале температур 200–325 °С; формирования активной фазы катализатора на основе наночастиц палладия в сверхсшитом полистироле и каталитической активности полученных систем в реакции селективного гидрирования тройной связи ацетиленовых спиртов.

Методы исследования: рентгенофотоэлектронная спектроскопия, термогравиметрия, газовая хроматомасс-спектрометрия.

В ходе исследования показано, что ацетат палладия, распределенный в сверхсшитом полистироле, разрушается с образованием металлического палладия при более низких температурах, чем порошок чистой соли. Установлено, что в ходе деструкции происходит формирование и стабилизация кластеров палладия состава Pd_7 – Pd_{10} и их частичная агрегация с формированием наночастиц палладия. Каталитическое тестирование полученных систем в реакции селективного гидрирования тройной связи диметилэтинилкарбинола в среде толуола при 90 °С показало их значительное превосходство в активности и селективности в сравнении с промышленным катализатором Линдлара: увеличение TOF более чем в два раза при достижении селективности 97,8 %.

Ключевые слова: ацетат палладия, восстановление, сверхсшитый полистирол, катализатор гидрирования.

INFLUENCE OF REGIMES OF THERMAL REDUCTION ON FORMATION, STABILITY AND CATALYTIC PROPERTIES OF POLYMER-STABILIZED PALLADIUM NANOPARTICLES

Alexey V. Bykov, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University, Chemical-Technological Department, 22, A. Nikitina Street, Tver, 170026, Russia,

E-mail: bykov@science.tver.ru

Linda Zh. Nikoshvili, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University, Chemical-Technological Department, 22, A. Nikitina Street, Tver, 170026, Russia, E-mail: nlinda@science.tver.ru

Galina N. Demidenko, Ph.D., Associate Professor of Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University, Chemical-Technological Department, 22, A. Nikitina Street, Tver, 170026, Russia, E-mail: xt345@mail.ru

Nadezhda A. Lyubimova, postgraduate student, Tver State University, 33, Zhelyabova Street, Tver, 170100, Russia, E-mail: nadezhdalyubimova1990@gmail.com

Topicality of work is due to the problem of identification of palladium chemical states, which form during destruction or reduction of precursor in dielectric matrix of hypercrosslinked polystyrene, by the method of X-ray photoelectron spectroscopy.

Objective of work is investigation of: transformation of palladium acetate in hypercrosslinked polystyrene under the influence of temperature in argon or hydrogen medium at the temperature variation from 200 up to 325 °C; formation of catalytic active phase on the base of palladium nanoparticles in hypercrosslinked polystyrene and catalytic activity of obtained systems in the reaction of selective hydrogenation of triple bond of acetylene alcohols.

Methods of investigation: X-ray photoelectron spectroscopy, thermogravimetry, GC-MS.

It is shown that palladium acetate distributed in hypercrosslinked polystyrene is destroyed with the formation of palladium metal at lower temperatures than the pure salt powder. It is established that the formation and stabilization of Pd₇-Pd₁₀ palladium clusters and their partial aggregation with the formation of palladium nanoparticles occur in the course of destruction. Catalytic testing of the resulting systems in selective triple bond hydrogenation in dimethylethynylcarbinol in a toluene solution at 90 °C reveals their considerable superiority in activity and selectivity over commercial Lindlar catalyst: a more than twofold increase in TOF at 97.8% selectivity.

Key words: palladium acetate, reduction, hypercrosslinked polystyrene, hydrogenation catalyst.

Ряд исследований показывает, что электронная структура наночастиц металлов, закрепленных на подложке, в том числе распределение электронных уровней по энергии зависит от размера наночастиц металла. Так, энергия связи Au 4f_{7/2} для кластеров золота практически линейно снижается с 84,8 эВ до 84,2 эВ при увеличении размера кластера с 2 до 6 нм [1]. Зависимость энергии связи Pd 3d_{5/2} от числа атомов в кластере продемонстрирована в [2–4] и объясняется эффектами конечного состояния - экранирования дырки основного уровня в малых частицах или зависящей от размера энергией зарядки кластеров на подложках – диэлектриках. Для изолированных сферических кластеров энергия зарядки зависит от радиуса и пропорциональна N^{1/3}, где N – число атомов в кластере, в том числе наблюдается для благородных металлов на углеродных субстратах [2, 5–7] и с некоторым приближением позволяет изучать нуклеацию в формирующихся каталитических системах.

Замещение неорганической подложки полимерным носителем при дизайне каталитических систем накладывает ряд ограничений на условия формирования активной фазы в виде температуры деструкции полимера, реакционной среды, конформационной подвижности полимерных цепей и их адсорбции на кластеры металлов. Так, по результатам просвечивающей электронной микроскопии хорошо известно, что при восстановлении палладиевых прекурсоров водородом в сверхсшитом полистироле при 300 °C или при температурах ниже 100 °C в жидкой фазе в среде полимера формируются наночастицы палладия, размеры которых зависят от вида прекурсора. Для выяснения полноты восстановления типичного прекурсора – ацетата палладия – в промышленном сверхсшитом

полистироле марки MN270 (Purolite Inc.) и установления возможности образования наряду с наночастицами палладия кластеров были проведены исследования методами термогравиметрии (ТГ) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

В ходе ТГ-исследования в среде аргона MN270, ацетата палладия и 2 %-Pd/MN270 имеющего размеры гранул менее 60 мкм установлено, что MN270 устойчив до 300 °С, однако при более высоких температурах разрушается с потерей 64 % массы. ТГ анализ ацетата палладия, существующего в форме $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$, показал, что процесс пиролиза соли многоступенчатый. Деструкция соли начинается при температурах выше 190 °С и завершается по достижении 270 °С с максимальными скоростями потери массы в интервале 253–258 °С. Полная потеря массы составляет 51%, что хорошо согласуется с теоретическим расчетом полного распада соли с образованием металлического палладия (52.6%). Потеря массы исходного катализатора 2 %-Pd/MN270 происходит в интервале температур 190–240 °С и согласуется по величине с разрушением содержащегося ацетата палладия до металлического палладия. Потеря массы в области 253–258 °С, в отличие от порошка чистой соли, практически отсутствует.

Для выяснения природы различий были проведены РФЭС исследования прекурсора, исходного и термически обработанного 2 %-Pd/MN270 при температурах 200, 250, 300 и 325 °С и восстановленного водородом при 200 °С.

Исходный катализатор содержит на своей поверхности одну форму палладия, характеризующую энергией связи $\text{Pd } 3d_{5/2}$ 338,3 эВ, характерную для ацетата палладия, спектры чистой соли которого также были зарегистрированы. Энергии связи, полученные в ходе моделирования спектра высокого разрешения подуровней O 1s и Pd 3p, также указывают на наличие только этого соединения на поверхности, т.е. прекурсор не претерпел превращений в ходе синтеза катализатора Pd/MN270. Прогрев исходного катализатора в токе аргона при 200 °С в течение часа приводит к частичному разрушению ацетата палладия с образованием соединения, характеризующего энергией связи $\text{Pd } 3d_{5/2}$ 336,3 эВ. Повышение температуры обработки до 250 °С приводит к полному разрушению прекурсора и образованию форм палладия, отвечающих энергиям связи $\text{Pd } 3d_{5/2}$ 336,3 и 335,1 эВ в соотношении 5,85:1. Полная деструкция ацетата палладия на поверхности катализатора при 250 °С также подтверждается снижением поверхностного содержания кислорода до уровня и энергии связи O 1s, соответствующего полимерной матрице. Дальнейшее увеличение температуры обработки не приводит к изменению состава или соотношений полученных форм палладия. Компонент с энергией связи $\text{Pd } 3d_{5/2}$ 335,1 эВ может быть отнесен к металлическим наночастицам палладия диаметром более 5 нм, в то время как компонент с энергией связи 336,3 эВ может быть отнесен к кластерам палладия Pd_n $n = 7\text{--}13$ [2–4]. Формирование окисленных поверхностных слоев PdO на частицах палладия исключается в связи с полным удалением кислорода из состава ацетата палладия с поверхности катализатора и отсутствием в составе фотоэлектронной линии O 1s компонента с энергией связи 529,3 эВ, характерного для PdO. Изменений состава поверхности полимерной матрицы в ходе синтеза и термической обработки Pd/MN270 не установлено. Проведенное для сравнения восстановление Pd/MN270 в токе водорода при 200 °С показало полное разрушение ацетата палладия с образованием компактных частиц палладия ($\text{Pd } 3d_{5/2}$ 335,1 эВ) и кластеров палладия ($\text{Pd } 3d_{5/2}$ 336,6 эВ), состоящих из 4–7 атомов [2–4]. Меньший размер кластеров объясняется быстрым химическим восстановлением ацетата палладия водородом и стабилизацией полимерной матрицей. Таким образом, различие в ТГ-данных обусловлено нанодисперсным состоянием ацетата палладия в среде полимера.

Все образцы катализаторов (исходный 2 %-Pd/MN270, восстановленные при разных температурах в аргоне и при 200 °С в водороде) были испытаны в реакции селективного парциального гидрирования тройной связи диметилэтинилкарбинола. Показано, что все каталитические системы, кроме исходной и восстановленной при 200 °С в аргоне

демонстрируют селективность процесса 97,8–97,9 %, вне зависимости от температуры обработки в интервале 250–325 °С, что на 2,5 % выше, чем для катализатора Линдляра и показывают более высокую активность.

Список литературы

1. Ono L.K., Sudfeld D., Roldan Cuenya B. // Surf. Sci. 2006. Vol. 600. P. 5041–5050.
2. Wu T., W. / T. Wu, E. Kaden, W. A. Kunkel, S. L. Anderson. // Surface Science. 2009. Vol. 603. P. 2764–2770.
3. Shaikhutdinov S. / M. Heemeier, J. Hoffmann, I. Meusel, B. Richter, M. Baumer, H. Kühlenbeck, J. Libuda, H.-J. Freund, R. Oldman, S.D. Jackson, C. Konvicka, M. Schmid, P. Varga // Surf. Sci. 2002. Vol. 501. P. 270.
4. Penner S. / S. Penner, P. Bera, S. Pedersen, L. T. Ngo, J. J. W. Harris, and Charles T. Campbell // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 24577–24584.
5. G.K. Wertheim, S.B. DiCenzo, S.E. Youngquist // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 51. P. 2310.
6. G.K. Wertheim, S.B. DiCenzo // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. P. 844.
7. C. Kuhrt, M. Harsdorff // Surf. Sci. 1991. Vol. 245. P. 173.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ МЕТОДОМ АНИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ АПАТИТ СИЛИКАТОВ, ДОПИРОВАННЫХ ГЕРМАНИЕМ

Васин Андрей Андреевич, аспирант, Уральский федеральный университет им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, химико-технологический институт, кафедра физической и коллоидной химии, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; мл. науч. сотр., Институт химии твёрдого тела УрО РАН, лаборатория оксидных систем, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91, E-mail: bariga-189@inbox.ru

Зуев Михаил Георгиевич, д-р хим. наук, профессор, кафедра физической и коллоидной химии, Уральский университет им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, химико-технологический институт, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; гл. науч. сотр., Институт химии твёрдого тела УрО РАН, лаборатория оксидных систем, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91, E-mail: zuev@ihim.uran.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения эффективных источников красного свечения. Несмотря на то, что в данной работе рассматриваются составы со 100 %-ной (относительно максимально-возможного количества трёхвалентных ионов РЗЭ в исследуемой матрице) концентрацией Eu^{3+} , для которых характерно концентрационное тушение, на их примере можно увидеть закономерности изменения люминесцентных характеристик соединений, имеющих структуру апатит силиката при изовалентном замещении анионных групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$ на $[\text{GeO}_4]^{4-}$.

Цель работы: получение серии твёрдых растворов с общей формулой $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26}$, исследование их структуры, а также магнитных и люминесцентных свойств.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, люминесцентный анализ, метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ИК-Фурье спектроскопия.

Результаты: Синтезированные образцы, согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) имеют структуру типа апатита. Энерго-дисперсионный анализ показал примерное соответствие реального химического состава по катионам заданному. Для всех соединений, входящих в серию характерен дефицит по кислороду. Методом ЭПР спектроскопии определено присутствие ионов Eu^{2+} в двух неэквивалентных позициях. По данным люминесцентного анализа наибольшей интенсивностью свечения обладают образцы с молярными концентрациями $\text{Ge } x = 0.1$ и 0.15 .

Ключевые слова: апатит германат, спектры люминесценции, изодиморфизм, электронный парамагнитный резонанс, концентрационное тушение люминесценции.

GETTING NEW PHOSPHORS BY ANIONIC REPLACEMENT TO APATITE SILICATES DOPED GERMANIUM

Andrew A. Vasin, postgraduate student, Ural federal university named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, chemical-technology institute, department of physics and colloidal chemistry, 19, Mira Street, Ekaterinburg, 620002, Russia; junior researcher, Institute of Solid State Chemistry UB RAS, oxides system laboratory, 91, Pervomayskaya Street, 620990, Russia, E-mail: bariga-189@inbox.ru

Mikhail G. Zuev, D.Sc., Professor, department of physics and colloidal chemistry, Ural federal university named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, chemical-technology institute, department of physics and colloidal chemistry, 19, Mira Street, Ekaterinburg, 620002, Russia; chief researcher, Institute of Solid State Chemistry UB RAS, oxides system laboratory, 91, Pervomayskaya Street, 620990, Russia, E-mail: zuev@ihim.uran.ru

Relevance of the work is due to the necessity of obtaining efficient sources of red light. Despite the fact that in this work we consider the compositions with 100 % - ing (with respect to poppy-mum-possible number of trivalent rare earth ions in the test matrix) concentration of Eu^{3+} , which is characterized by concentration quenching, by it example, you can see the patterns of change in the luminescent properties of compounds having apatite silicate structure with isovalent substitution of anionic groups $[\text{SiO}_4]^{4-}$ to $[\text{GeO}_4]^{4-}$.

The main aim of the study: synthesis a series of solid solutions with the total formula $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26}$, and the research of their structure, as well as magnetic and luminescent properties.

Methods: X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, fluorescent analysis, electron paramagnetic resonance (EPR), FT-IR spectroscopy.

Results: The synthesized samples have a apatite type structure, according to the X-ray diffraction (XRD) data . Energy-dispersive analysis showed an approximate match to the actual chemical composition of cations given. For all the compounds into the series deficiency by oxygen is characterized. The presence of ions Eu^{2+} in the two non-equivalent positions was determined by EPR spectroscopy. According to the analysis of the most emission intensity have samples with molar concentrations of $\text{Ge } x = 0.1$ and 0.15 .

Keywords: apatite germanate, luminescence spectra izodimorfizm, electronic paramagnetic resonance, concentration quenching of luminescence.

Соединения с общей формулой $\text{Me}^{2+}_2\text{Ln}^{3+}_8(\text{TO}_4)_6\text{O}_2$; Me^{2+} – ионы щелочноземельных металлов, Ln^{3+} – ионы редкоземельных элементов, $\text{T} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}$, являются эффективными матрицами для создания люминофоров красного свечения, содержащих трехвалентный европий в качестве иона активатора, из-за присутствия в структуре двух катионных позиций, положение которых не совпадает с центрами инверсии кристаллической решетки. При замещении ионами Eu^{3+} ионов Me^{2+} или Ln^{3+} образуются два оптических центра, один из которых (4f) окружен 9-ю ионами кислорода, входящими в состав изолированных тетрадров TO_4^{n-} , другой (6h) – 6-ю ионами O^{2-} , связанными в группы TO_4 и кислородом, входящим в междоузлия (2a) [1, 2]. Из-за низкой симметрии окружения лигандов в матрице апатита, ослабляется запрещение по чётности для переходов внутри 4f-оболочки иона Eu^{3+} , вследствие чего на графиках возбуждения и эмиссии можно увидеть группу интенсивных узких линий в области видимой и ближней УФ части спектра [3].

Ряд твёрдых растворов $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26}$ просинтезирован из реактивов GeO_2 , Eu_2O_3 , SiO_2 , CaCO_3 (степень чистоты – ч.д.а.). Eu_2O_3 и CaCO_3 растворяли в 20 мл HNO_3 ($\omega = 70\%$) при нагревании, отдельно в 25 мл водного аммиака был растворён GeO_2 при температуре 60°C . После смешивания полученных растворов к ним был прибавлен аморфный SiO_2 в виде мелкодисперсного порошка. Исходная гелеобразная смесь выпаривалась при температуре 140°C в течение 3 ч. Оставшийся белый осадок прокаливали на воздухе при температуре от 300 до 900°C для разложения нитратов и аммиачного комплекса $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{17} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Скорость подъёма температуры при прокалке – $50^\circ\text{C}/\text{ч}$ выбрана таким образом, чтобы избежать вспенивания и выхода массы из тигля при образовании большого количества газообразных продуктов. Образовавшийся комплекс отожжён при температуре 1400°C в течение 50 ч до получения однофазного поликристаллического порошка.

Конечные соединения исследовались при помощи рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Все образцы закристаллизовались в гексагональной системе с пространственной группой $P6_3/m$. Расчёт кристаллохимических параметров и объема элементарных ячеек, полученных апатитов, проведённый по методу полнопрофильного анализа Ритвельда (рис. 1) показал существенные отклонения от правил Вегарда и Ретгерса, особенно для кристаллофосфора с $x = 0,78$.

Анализ фазового состава промежуточных продуктов синтеза показал наличие помимо фазы со структурой силикат апатита примесной моноклинной, отнесённой к $\text{Eu}_2(\text{GeO}_4)\text{O}$. Если в качестве компонентов твёрдого раствора рассматривать гексагональный $\text{Ca}_{2+x}\text{Eu}_{8-x}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ и германат европия с другой структурой, то можно сделать вывод, что процесс образования силикато-германата имеет характер изодиморфизма, подтверждаемый зависимостями на рис. 1. Анализ спектров колебаний в ИК-области выявил наличие в анионной подрешётке исследуемых соединений, помимо изолированных тетраэдров $[\text{GeO}_4]^{4-}$, цепочек вида $[\text{Ge}_2\text{O}_7]^{6-}$, что свидетельствует о склонности данной структуры к полимеризации.

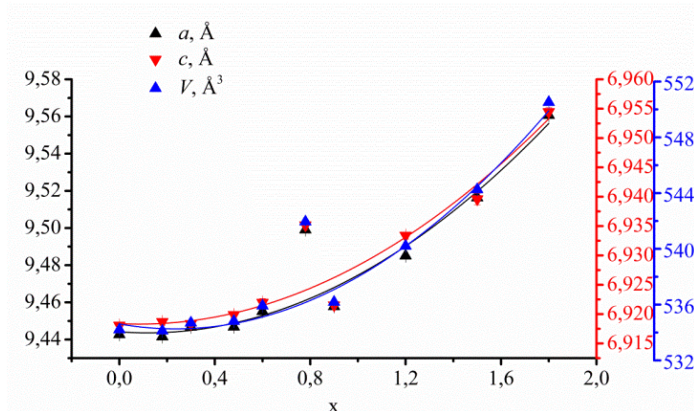


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров и объёма кристаллических решёток твёрдых растворов $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26-\delta}$

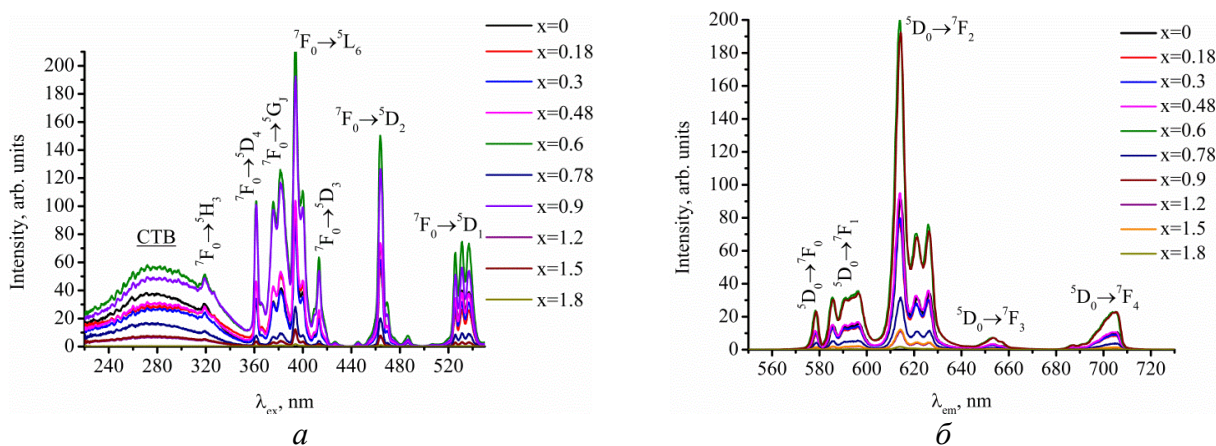


Рис. 2. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) твёрдых растворов $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26-\delta}$

На спектрофлюориметре Cary Eclipse Varian записаны спектры возбуждения (рис. 2, а) и люминесценции (рис. 2, б) апатитов $\text{Ca}_2\text{Eu}_8\text{Si}_{6-x}\text{Ge}_x\text{O}_{26-\delta}$ в режиме фосфоресценции (с задержкой ~ 100 мкс после подачи импульса от источника возбуждения). Для иона Eu^{3+} в исследуемой матрице характерен ряд особенностей: высокая интенсивность переходов $7F_0 \rightarrow 5D_2$, $5D_0 \rightarrow 7F_4$ обусловленная низкой вероятностью безызлучательных переходов $5D_2 \rightarrow 5D_0$ и $7F_4 \rightarrow 7F_{2,1,0}$ вследствие уменьшения фононной энергии системы при замещении

кремнийкислородных групп на $[\text{GeO}_4]^{4-}$. Наибольшей интенсивностью свечения, как видно из графиков, обладают соединения с концентрациями Ge – 0,6 и 0,9.

При помощи метода ЭПР определено наличие в структуре двух низкосимметричных парамагнитных центров, сформированных ионами Eu^{2+} , с $g = 2$ и 4,26; по аналогии с [4]. В качестве основного механизма образования двухвалентного европия предложено восстановление Eu^{3+} за счёт возникающих при синтезе заряженных вакансий в подрешетке кальция [5]. Условие электронейтральности обуславливает окисление O^{2-} в канале 2a и возникновение кислородно-дефицитных центров. Установлено, что присутствие в матрице Eu^{2+} оказывает негативное влияние на интегральную интенсивность свечения образцов.

Список литературы

1. A.M. Karpov. Synthesis and spectral characteristics of $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$ polycrystals / A.M. Karpov, M.G. Zuev, A.S. Shkvarin // Journal of Solid State Chemistry. 2011, Is. 184. P. 52–58.
2. Meidan Que. Synthesis and luminescent properties of $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2: \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+}=\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) phosphors / Meidan Que, Zhipeng Ci, Yuhua Wang, Ge Zhu, Yurong Shi, Shuangyu Xin // Journal of Luminescence. 2013, Is. 144. P. 64–68.
3. G. Blasse., A. Brill. Characteristic Luminescence // Phillips Technical Review, 1970. Vol.31, Is.10. P. 304–334.
4. Young Soo Kang. Blue and red dual emission nanophosphor $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{n+}$; crystal structure and electronic configuration / A.U. Pawar, Abhijit P. Jadhav, U. Pal, Byung Kyu Kim, Young Soo Kang // Journal of Luminescence. 2012, Is. 132. P. 659–664.
5. Jerzy Sokolnicki, Eugeniusz Zych. Synthesis and spectroscopic investigations of $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphor for white LEDs // Journal of Luminescence. 2015, Is. 158. P. 65–69.

УДК 544(16+77)

ДЕЗИНТЕГРАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гатауллин Азат Рустэмович, аспирант, Казанский национальный исследовательский технологический университет, факультет химии и технологии полимеров в медицине и косметике, 420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, E-mail: zulfat.azari@yandex.ru

Кузнецов Кирилл Вячеславович, студент, Казанский национальный исследовательский технологический университет, факультет химии и технологии полимеров в медицине и косметике, 420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, E-mail: arcanaltver@mail.ru

Богданова Светлана Алексеевна, канд. хим. наук, доцент кафедры технологии косметических средств, Казанский национальный исследовательский технологический университет, факультет химии и технологии полимеров в медицине и косметике, 420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, E-mail: polyswet@mail.ru

Галаметдинов Юрий Геннадьевич, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, факультет химии и технологии полимеров в медицине и косметике, 420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, E-mail: yugal2002@mail.ru

При получении полифункциональных композиционных материалов с углеродными наномодификаторами (нанотрубками, фуллеренами) существенным препятствием для реализации всего комплекса их полезных свойств является склонность к агрегации в объёме матрицы. Решение этой проблемы могло бы способствовать получению композитов, обладающих не только повышенной прочностью, но и другими улучшенными качествами (электропроводимостью, теплопроводностью, выносливостью, морозостойкостью и т.п.). В работе исследовано влияние природы и концентрации неионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) – производных оксида этилена и различных органических соединений на процесс дезинтеграции и стабилизации углеродных нанотрубок и фуллеренов в водных средах. Исследования проводились методами динамического и электрофоретического рассеяния света, тензиометрии и абсорбционной спектроскопии. Анализ полученных

данных показал, что диспергирующая и стабилизирующая способность неионных ПАВ с различной степенью оксиэтилирования дифференцированно зависят от природы и концентрации углеродных наноструктур и во многом определяется конформацией оксиэтиленовой цепи в молекулах ПАВ. На основе проведенных исследований были получены концентрированные дисперсии углеродных наноструктур с оптимальным комплексом коллоидно-химических свойств и разработаны технологии их введения в полимерные материалы (пенополиуретаны, эпоксидные композиты) и цементные смеси, что привело к улучшению их физико-механических характеристик.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, фуллерены, поверхностно-активные вещества, дезинтеграция, стабилизация.

DESINTEGRATION OF CARBON NANOSTRUCTURES AND THE STABILIZATION OF DISPERSIONS FOR POLYFUNCTIONAL COMPOSITE MATERIALS PRODUCTION

Azat R. Gataoullin, postgraduate student, Kazan National Research Technological University, Chemistry and Technology of Polymers in Medicine and Cosmetics Department, 68, Karl Marx street, Kazan, 420015, Russia, E-mail: zulfat.azari@yandex.ru

Kirill V. Kuznetsov, student, Kazan National Research Technological University, Chemistry and Technology of Polymers in Medicine and Cosmetics Department, 68, Karl Marx street, Kazan, 420015, Russia, E-mail: arcanaltver@mail.ru

Svetlana A. Bogdanova, Ph.D., Associate Professor of Technology of Cosmetics Department, Kazan National Research Technological University, Chemistry and Technology of Polymers in Medicine and Cosmetics Department, 68, Karl Marx street, Kazan, 420015, Russia, E-mail: polyswet@mail.ru

Yuri G. Galyametdinov, D.Sc., Professor of Physical and Colloid Chemistry Department, Kazan National Research Technological University, Chemistry and Technology of Polymers in Medicine and Cosmetics Department, 68, Karl Marx street, Kazan, 420015, Russia, E-mail: yugal2002@mail.ru

When receiving multifunctional composite materials with carbon nanomodifiers (nanotubes, fullerenes) an essential problem for realization of all complex of their useful properties is the tendency to aggregation in the volume of a matrix. The solution of this problem could promote the production of composites possessing not only increased strength, but also other improved qualities (electrical conductivity, heat conductivity, durability, frost resistance and etc.). In this work the influence of nonionic surfactants nature and concentration on the process of carbon nanotubes and fullerenes disintegration and stabilization in aqua media has been investigated. Ethylene oxide derivatives were used as the surfactants. Researches were conducted by means of dynamic and electrophoretic light scattering, tensiometry and absorbance spectroscopy. The dispersing and stabilizing ability of nonionic surfactants with various ethoxylation degree was shown to depend differentially from nature and concentration of carbon nanostructures and the conformation of ethoxylated chain in the surfactant molecules. Concentrated dispersions of carbon nanostructures with an optimum complex of colloid and chemical properties were received on the basis of conducted investigations and the technologies of their introduction to polymeric materials (polyurethane foam, epoxy composites, polymer papers) and cement mixture leads to physical and mechanical characteristics improvement have been developed.

Key words: carbon nanotubes, fullerenes, surfactants, disintegration, stabilization.

Углеродные наноструктуры (нанотрубки, фуллерены, графен), обладающие уникальными физико-механическими, электрическими, оптическими свойствами привлекают внимание широкого круга исследователей. Одной из серьезных проблем в реализации полезных свойств углеродных наночастиц является их агрегированное состояние в органических и водных средах. При получении полимерных нанокомпозитов это препятствует равномерному высокодисперсному распределению наномодификатора в объеме полимерной матрицы [1]. В качестве диспергирующих и стабилизирующих агентов перспективно использование неионных поверхностно-активных веществ, применяемых в процессах получения и переработки полимеров. В связи с этим, целью данной работы было исследование водных дисперсий углеродных нанотрубок (УНТ) и фуллеренов C_{60} в присутствии неионных ПАВ для получения коллоидных систем с оптимальными свойствами.

В качестве ПАВ использовались оксиэтилированные алкилфенолы (Неонолы АФ) со средней степенью оксиэтилирования $n = 6, 8, 9, 10, 12$. Содержание углеродного наноматериала в объёме дисперсионной среды, структура и размеры частиц дисперсий, полученных методом ультразвуковой обработки, оценивались методами абсорбционной спектроскопии, конфокальной микроскопии, динамического и электрофоретического рассеяния света. Изучение процессов адсорбционного взаимодействия ПАВ с углеродными наноструктурами осуществлялось тензиометрическим методом.

Анализ данных, полученных в ходе исследования, показал, что наиболее эффективным диспергатором и стабилизатором углеродных нанотрубок в водных средах является Неонол АФ со средней степенью оксиэтилирования $n = 12$. Введение данного неионного ПАВ способствует повышению стабильности системы (рис. 1в) и увеличению в 1,5–2 раза фракции нанотрубок перешедших в объём дисперсии.

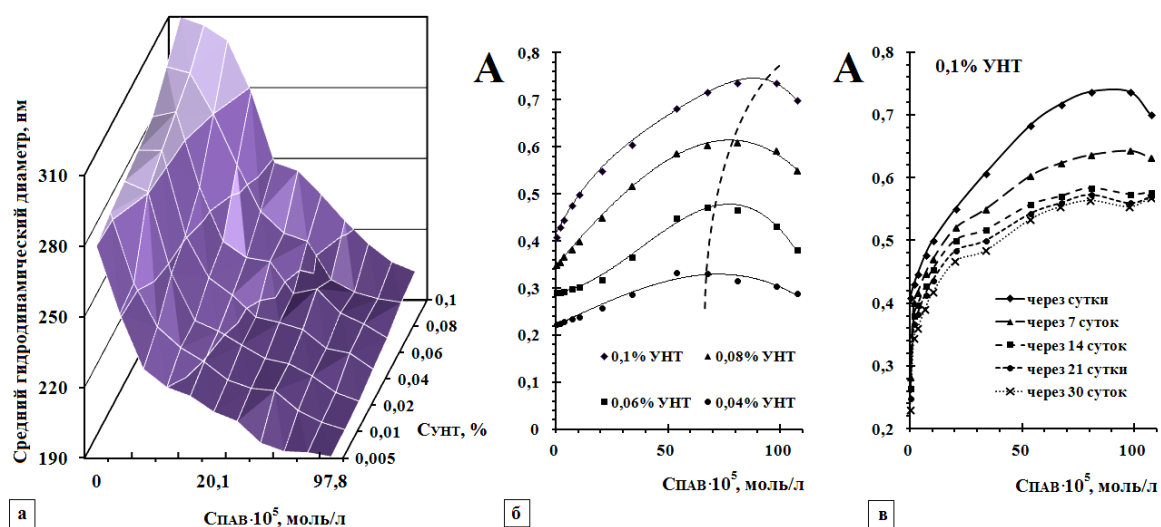


Рис. 1. Влияние концентрации неионного ПАВ – Неонола АФ $n = 12$ на: а) средний гидродинамический диаметр частиц дисперсии УНТ; б) светопоглощение дисперсий УНТ (при $\lambda = 500$ нм); в) стабильность дисперсий УНТ

Стоит также отметить наличие некоторого соотношения УНТ:ПАВ позволяющего получить оптимальные величины концентрации УНТ в объёме дисперсии (рис. 1, б). Данные, полученные методом динамического рассеяния света свидетельствуют, что с увеличением концентрации ПАВ средний гидродинамический диаметр частиц уменьшается (рис. 1, а). Очевидно, что максимум содержания углеродного наноматериала в объёме дисперсии в совокупности с уменьшением размера частиц указывает на эффективное диспергирующее и стабилизирующее действие Неонола АФ $n = 12$ в оптимальном диапазоне концентраций.

В случае получения водных дисперсий фуллеренов C_{60} наиболее эффективным ПАВ является Неонол АФ 9-8, что может быть связано с особой конформацией оксиэтиленовой цепи в ряду исследуемых гомологов.

На основе проведённых исследований были получены концентрированные дисперсии углеродных наноструктур с оптимальным комплексом коллоидно-химических свойств и разработаны технологии их введения в полимерные материалы (пенополиуретаны, эпоксидные композиты, полимерные бумаги) и цементные смеси, что привело к улучшению физико-механических характеристик [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта компании ОПТЭК.

Список литературы

1. Бадамшина Э.Р. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных нанокомпозитов с их участием / Э.Р. Бадамшина, М.П. Гафурова, Я.И. Эстрин // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 11. С. 1027–1064.

2. Богданова С.А. Получение наномодифицированных полимерных бумаг с углеродными нанотрубками и неионными поверхностно-активными веществами / С.А. Богданова, А.О. Эбель, А.Р. Гатауллин, И.М. Закиров, Ю.Г. Галяметдинов // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9, № 11–12. С. 5–11.

References

1. Badamshina `E.R. Modificirovanie uglerodnyh nanotrubok i sintez polimernykh nanokompozitov s ih uchastiem / `E.R. Badamshina, M.P. Gafurova, Ya.I. `Estrin // Uspehi himii. 2010. T. 79, No 11. S. 1027–1064.
2. Bogdanova S.A. Poluchenie nanomodificirovannykh polimernykh bumag s uglerodnymi nanotrubkami i neionnymi poverhnostno-aktivnymi veschestvami / S.A. Bogdanova, A.O. `Ebel', A.R. Gataullin, I.M. Zakirov, Yu.G. Galyametdinov // Rossijskie nanotehnologii. 2014. T. 9, No 11–12. S. 5–11.

УДК 547.458.81

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА

Гисматулина Юлия Александровна, аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 659322, Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
E-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска новых и альтернативных древесине целлюлозосодержащих источников.

Целью работы являлось исследование целлюлозы многофункционального назначения, полученной из новой технической культуры (энергетического растения) российского мискантуса.

Методы, использованные в данной работе, включают в себя инновационные способы выделения целлюлозы с использованием доступных реактивов с исключением серо- и хлорсодержащих реагентов, а также стандартные химические методы анализа растительного сырья и целлюлозы. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования российского мискантуса в качестве целлюлозосодержащего сырья, поскольку в работе представлены качественные характеристики целлюлозы, полученной азотнокислым способом, и нитратов целлюлозы, синтезированных из нее, со свойствами коллоксилина, а также приведена информация о возможности получения целлюлозы для бумажной промышленности и ферментализаторов – питательной среды для ряда продуктов микробиологического синтеза (биоэтанола, бактериальной целлюлозы и т.д.)

Ключевые слова: российский мискантус, энергетическая культура, целлюлоза, азотнокислый способ, нитраты целлюлозы.

CELLULOSE FROM *MISCANTHUS*

Yulia A. Gismatulina, postgraduate student, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), 1, Socialisticheskaya Street, Biysk, 659322, Russia, E-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

The topicality of the research is governed by the necessity to find new cellulosic sources alternative to wood.

The work is aimed at investigating cellulose of multifunctional purpose, obtained from the new energy crop Russian *Miscanthus*.

The methods used in the present study include innovative techniques to isolate cellulose by employing available reagents, except for sulfur and chlorine reagents, as well as by standard chemical methods of analysis of plant raw materials and cellulose. The findings indicate that it is promising to utilize Russian *Miscanthus* as the cellulosic biomass because the present work demonstrates good qualities of the cellulose derived by the dilute nitric-acid method and of the cellulose nitrates which have been synthesized therefrom and have Colloxylin properties; information on the possibility to produce pulp for paper industry and fermentolyzates—nutrient media for many products of the microbiological synthesis (bioethanol, bacterial cellulose, etc.) is provided.

Key words: russian *Miscanthus*, energy crop, cellulose, dilute nitric-acid method, cellulose nitrates.

Целлюлоза является востребованным продуктом многоцелевого назначения и стартовой основой для получения широкого спектра новых материалов в различных

областях науки и промышленности – фармацевтической, биомедицинской, электронной, пищевой, целлюлозно-бумажной, текстильной и других.

В настоящее время к числу основных сырьевых источников целлюлозы относятся древесина (содержание целлюлозы 40–50 %) и хлопчатник (содержание целлюлозы 95–98 %). В России крупномасштабное производство целлюлозы традиционно ориентировано на древесину. Несмотря на огромные запасы древесины в России, ее использование для производства целлюлозы имеет ряд серьезных ограничений: высокая стоимость инфраструктуры, необходимой для освоения лесных массивов; экологически неблагоприятные технологии выделения целлюлозы из древесины; медленное возобновление лесных массивов. В связи с этим идет активный поиск новых быстро возобновляемых растительных источников высококачественной целлюлозы для многоцелевого использования [1].

В связи с прогрессирующим дефицитом трудновозобновляемого сырья и развитием биоконверсии растительного сырья была рассмотрена новая энергетическая культура – мискантус. Мискантус – это род многолетних, легко возобновляемых, травянистых растений семейства мятликовых, который может составить достойную конкуренцию древесине по такому параметру, как скорость роста биомассы 10–15 т с гектара в год [2]. В период 2008–2014 гг. в ИПХЭТ СО РАН были разработаны различные способы переработки российского мискантуса в целлюлозу и сопутствующие продукты: гидротропный способ (целлюлоза и лигнин одновременно) [3], гидротермобарический [4], азотнокислый способ (целлюлоза высокого качества) [5], комбинированный (целлюлоза для бумажной отрасли) [5].

Целью работы являлось выделение целлюлозы из мискантуса, пригодной для нитрования, и получение других ценных продуктов.

Объектом исследования являлся мискантус сорта Сорановский – *Miscanthus sinensis* – Andersson, веерник китайский, урожая 2013 года (возрастом три года), выращенный на экспериментальной делянке ИПХЭТ СО РАН в 2013 году [7].

Химический состав мискантуса: массовая доля (м.д.) жировосковой фракции (ЖВФ) – 2,81 %, зольность – 4,62 %, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 22,11 %, м.д. пентозанов – 25,10 %, м.д. целлюлозы по Кюршнеру – 47,84 %. Определение всех показателей проводилось по стандартным методикам анализа растительного сырья [8].

В табл. 1 приведен анализ качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом. Показатели качества целлюлозы определены по стандартным методикам для полупродуктов и целлюлозы [8].

Таблица 1

Анализ качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом из мискантуса урожая 2013 года

Образец	М.д. α-целлюлозы*, %	СП	М.д. лигнина*, %	Зольность*, %	М.д. пентозанов*, %
Целлюлоза	95	940	0,68	0,10	0,61
Примечание: * – в пересчете на а.с.с.; СП – степень полимеризации.					

По данным табл. 1 следует, что целлюлоза, полученная азотнокислым способом из мискантуса, характеризуется высоким качеством, а именно: м.д. α-целлюлозы – 95 %, зольность – 0,10 %, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 0,68 %, м.д. пентозанов – 0,61, СП составляет 940. Данная целлюлоза была пронитрована серно-азотной смесью в условиях получения коллоксилина. В табл. 2 представлены характеристики и выход полученного образца нитрата целлюлозы (НЦ).

Из табл. 2 следует, что образец НЦ, полученный с выходом 148 %, характеризуется следующими показателями: м.д. азота – 12,23 %, вязкость – 23 сП, растворимость в

спиртоэфирной смеси – 95 % и м.д. золы – 0,39 %. По результатам термогравиметрического анализа данный образец НЦ характеризуется высокой температурой разложения – 210 °С, методом ИК-спектроскопии обнаружено соответствие со справочными данными нитрата хлопковой целлюлозы. Таким образом, образец НЦ из мискантуса по своим характеристикам сопоставим со штатными лакомастичным и нитропленочным коллоксилинами и может быть использован для изготовления технических тканей с нитроцеллюлозным покрытием и нитропленок.

Таблица 2

Характеристики и выход образца НЦ мискантуса

Образец	М.д. азота, %	Вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, сП	Растворимость в спиртоэфирной смеси, %	М.д. золы, %	Выход*, %
НЦ мискантуса	12,23	23	95	0,39	148

Примечание: * – в пересчете на исходную целлюлозу.

Кроме химической трансформации целлюлоза является субстратом для эффективного ферментализации в глюкозу [4]. Ферментативные водные гидролизаты используются в качестве доброкачественной питательной среды для микробиологического синтеза: биоэтанола [8], бактериальной целлюлозы [9] и молочной кислоты. По проделанной работе можно сделать вывод, что мискантус является перспективной целлюлозосодержащей энергетической культурой, из которой можно получить ряд ценных продуктов.

Список литературы

1. Ткачева Н.И. Модификация целлюлозы – перспективное направление в создании новых материалов / Н.И. Ткачева, С.В. Морозов, И.А. Григорьев, Д.М. Могнонов, Н.А. Колчанов // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. 2013. Т. 55. № 8. С. 1086–1107.
2. Шумный В.К., Вепрев С.Г., Нечипоренко Н.Н., Горячковская Т.Н., Слынько Н.М., Колчанов Н.А., Пельтек С.Е. Новая форма Мискантуса китайского (вверника китайского, *Miscanthus sinensis* – Anderss.) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // Вавиловский журнал генетики и селекции. 2010. Т. 14, № 1. С. 122–126.
3. Денисова М.Н., Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Архипова О.С. Целлюлоза и лигнин, полученные гидротропным способом из мискантуса // Ползуновский вестник. 2010. № 4. С. 198–206.
4. Makarova E. I., Budaeva V. V., Skiba E. A., Sakovich G. V. Enzymatic hydrolysis of celluloses obtained via the hydrothermal processing of *Miscanthus* and oat hulls // Catalysis in Industry. 2014. Vol. 6, No. 1. P. 67–71.
5. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Veprev S.G., Sakovich G.V., Shumny V.K. Cellulose from Various Parts of *Soranoskii Miscanthus* // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5, No. 1. P. 60–68.
6. Гисматулина Ю.А. Исследование химического состава мискантуса сорта Сорановский урожая 2013 года // Фундаментальные исследования. 2014. № 1–1. С. 47–50.
7. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. С. 73–75, 79–80, 106–107, 161–164.
8. Baibakova O. V., Skiba E. A. Biotechnological Aspects of Ethanol Biosynthesis from *Miscanthus* // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5, No. 1. P. 69–74.
9. Гладышева Е.К. Обоснование выбора питательной среды для синтеза бактериальной целлюлозы // Вестник Алтайской науки. 2014. № 1 (19). С. 307–310.

References

1. Tkacheva N.I. Modifikaciya cellyulozy – perspektivnoe napravlenie v sozdanii novyh materialov / N.I. Tkacheva, S.V. Morozov, I.A. Grigor'ev, D.M. Mognonov, N.A. Kolchanov // Vysokomolekulyarnye soedineniya, Seriya B. 2013. T. 55. No 8. S. 1086–1107.
2. Shumny V.K., Veprev S.G., Nechiporenko N.N., Goryachkovskaya T.N., Slyn'ko N.M., Kolchanov N.A., Pel'tek S.E. Novaya forma Miskantusa kitajskogo (veernika kitajskogo, *Miscanthus sinensis* – Anderss.) kak perspektivnyj istochnik cellyulozoderzhazhego syr'ya // Vavilovskij zhurnal genetiki i selekcii. 2010. T. 14, No 1. S. 122–126.
3. Denisova M.N., Mitrofanov R.Yu., Budaeva V.V., Arhipova O.S. Cellyuloza i lignin, poluchennye gidrotroпnym sposobom iz miskantusa // Polzunovskij vestnik. 2010. No 4. S. 198–206.

4. Makarova E. I., Budaeva V. V., Skiba E. A., Sakovich G. V. Enzymatic hydrolysis of celluloses obtained via the hydrothermal processing of Miscanthus and oat hulls // Catalysis in Industry. 2014. Vol. 6, No. 1. R. 67–71.
5. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Veprev S.G., Sakovich G.V., Shumny V.K. Cellulose from Various Parts of Soranovskii Miscanthus // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5, No. 1. R. 60–68.
6. Gismatulina Yu.A. Issledovanie himicheskogo sostava miskantusa sorta Soranovskij urozhaya 2013 goda // Fundamental'nye issledovaniya. 2014. No 1–1. S. 47–50.
7. Obolenskaya A.V., El'nickaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratornye raboty po himii drevesiny i cellyulozy. M.: `Ekologiya, 1991. S. 73–75, 79–80, 106–107, 161–164.
8. Baibakova O. V., Skiba E. A. Biotechnological Aspects of Ethanol Biosynthesis from Miscanthus // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5, No. 1. R. 69–74.
9. Gladysheva E.K. Obosnovanie vybora pitatel'noj sredy dlya sinteza bakterial'noj cellyulozy // Vestnik Altajskoj nauki. 2014. No 1 (19). S. 307–310.

УДК 542.86

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИКА СЛОЖНОСИСТЕМНЫХ ФТОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Голота Анатолий Федорович, д-р хим. наук, профессор кафедры химии Северо-Кавказский федеральный университет, Институт живых систем, 355009, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1,
E-mail: agolota@ncfu.ru

Дотдаева Бэлла Магомедовна, аспирант кафедры химии Северо-Кавказский федеральный университет, Институт живых систем, 355009, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1,
E-mail: agolota@ncfu.ru

Сокульская Наталья Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры химии, Северо-Кавказский федеральный университет, Институт живых систем, 355009, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1,
E-mail: agolota@ncfu.ru

Актуальность исследования фторидов переходных металлов связана с их перспективностью использования в оптических приборах и устройствах в виде тонкослойных оптических покрытий. Исследованы три группы конденсированных состояний фторидов s- и f-элементов: 1. Образующие простую эвтектику – MgF_2 – LnF_3 ; 2. Образующие наряду с эвтектикой ряд твердых растворов со структурой флюорита и тисонита – MeF_2 – LnF_3 , YF_3 , где Me – Ca, Sr, Ba; 3. Образующие эвтектики, твердые растворы и индивидуальные соединения MeF_2 – YF_3 . Для получения исследуемых композиций порошки фторидов смешивали, гомогенизировали в среде смеси спирта и ацетона, после сушки прессовали на гидравлическом прессе. Температуру прокаливания определяли для каждого состава исходя из диаграммы состояния. Испарение композиций и конденсацию проводили методом резистивного испарения в вакууме $0,665 \cdot 10^{-2}$ Па. Фазовый состав конденсатов определяли на электронографе. Рентгенофазовый анализ композиций выполняли на дифрактометре, CuK_α -излучение. Оптические свойства тонких пленок исследовали в области 0,23–1,2 мкм. Исследованы эвтектические составы, индивидуальные соединения, а также твердые растворы, позволяющие в широких пределах изменять соотношение компонентов в рамках одной и той же кристаллической структуры. Показана зависимость фазового состава и оптических свойств конденсатов от концентрационных границ диаграмм состояния. Доказано, что на стабилизацию фазового состава и оптических свойств существенное влияние оказывают эвтектические соотношения, изучены закономерности переиспарения и конденсации составов систем MeF_2 – LnF_3 в эвтектическую зону и в индивидуальные соединения.

Ключевые слова: фториды, примеси, система, показатель преломления, пропускание, поглощение.

SYNTHESIS AND STUDY OF OPTICS DIFFICULT SYSTEM FLUORINE MATERIALS

Anatoly F. Golota, D.Sc., Professor of Chemistry, North-Caucasian Federal University, Institute of living systems, 1, Pushkin Street, Stavropol, 355009, Russia, E-mail: agolota@ncfu.ru

Bella M. Dotdaeva, postgraduate student of the North-Caucasian Federal University, Institute of living systems, 1, Pushkin Street, Stavropol, 355009, Russia, E-mail: agolota@ncfu.ru

Natalia N. Sokulskaya, Ph.D., Associate Professor, Department of Chemistry, North-Caucasian Federal University, Institute of living systems, 1, Pushkin Street, Stavropol, 355009, Russia, E-mail: agolota@ncfu.ru

The relevance of the study of fluorides of transition metals is related to their promising use in optical devices, in the form of a thin-film optical coatings. Studied three groups of condensed States of fluorides s - and f-elements: 1. Form a simple eutectic – $\text{MgF}_2 - \text{LnF}_3$; 2. Forming together with the eutectic series of solid solutions with the fluorite structure and tysonite – $\text{MeF}_2 - \text{LnF}_3$, YF_3 , where Me is Ca, Sr, Ba; 3. Forming a eutectic, solid solutions and individual compounds $\text{MeF}_2 - \text{YF}_3$. To obtain the analyzed compositions of the powders of fluoride were mixed, homogenized in a mixture of alcohol and acetone, and after drying, the extruded on a hydraulic press. The temperature of annealing was determined for each composition based on state diagrams. Evaporation compositions and condensation was performed resistive evaporation in vacuum $0,665 \cdot 10^{-2}$ PA. The phase composition of the condensates was determined on electronography. X-ray phase analysis of the songs performed on the diffractometer, CuK_α is radiation. Optical properties of thin films were investigated in the area of 0,23 to 1,2 μm . Investigated eutectic compositions of individual compounds and solid solutions, allowing a wide range to change the ratio of components within the same crystal structure. The dependence of the phase composition and optical properties of the condensates from the concentration of the boundaries of the state diagrams. It is proved that the stabilization phase composition and optical properties are significantly influenced by the eutectic ratio, the regularities of perispomeni and condensation of compounds of systems $\text{MeF}_2 - \text{LnF}_3$ in the eutectic area and in individual compounds.

Key words: fluoride, impurities, system, refractive index, transmittance, absorption.

Интерес к фторидам переходных металлов связан с их перспективностью использования в оптических приборах и устройствах в виде тонкослойных оптических покрытий. Большое значение имеет величина запрещенной зоны, определяющая прозрачность данных пленок в УФ-диапазоне. Кроме того, редкоземельные фториды, имея коэффициент поглощения от 0,6 до 0,9 см^{-1} в области 3–9,5 мкм, являются перспективными материалами для использования в ИК-диапазоне. Однако при оценке оптических свойств фторидов РЗЭ у фторидов церия и празеодима выявилось сильное поглощение в области 3,5–5,5 мкм, являющееся результатом низко лежащих уровней Штарка. Без целенаправленной модификации указанные материалы нельзя использовать при конструировании лазеров на 3,8 и 10,6 мкм. Из всех известных модификаций такого типа вызывают интерес системы $\text{MeF}_2 - \text{LnF}_3$, где Me – щелочноземельные металлы. В практическом плане это означает возможность получения тонкопленочных покрытий высокого оптического качества с повышенной термической и климатической устойчивостью в области высоких концентраций примесного компонента. В плане поиска материалов для высококачественных оптических покрытий с заранее заданными оптико-механическими параметрами поставлена задача исследований эвтектических составов, а также твердых растворов, позволяющих в широких пределах изменять соотношение компонентов в рамках одной и той же кристаллической структуры. Поэтому приобретает актуальность задача получения высококачественных покрытий с заранее заданными свойствами. В этом плане наиболее перспективными направлениями являются усложнение химического состава испаряемых материалов, строгое соблюдение стехиометрии, а также разработка контролируемых методов испарения и конденсации. Использование оптических материалов эвтектического состава предпочтительней тем, что температура плавления эвтектики всегда ниже температуры плавления компонентов, входящих в состав композиции, что весьма существенно сказывается на коэффициенте пересыщения γ . Уменьшая температуру испарителя, мы тем самым уменьшаем γ . В результате над растущим конденсатом формируется постоянный по составу поток паров, который ведет к улучшению однородности покрытия. Кроме того, структурные исследования, показали, что напыленные пленки смесей имеют более тонкую структуру, чем пленки составляющих смесь компонентов, что способствует увеличению влагостойкости покрытий и уменьшению сорбции поверхностным слоем кислорода и групп

ОН. В этом аспекте, исходя из известных фазовых диаграмм, рассмотрены три группы конденсированных состояний фторидов s- и f-элементов: 1. Образующие простую эвтектику – MgF_2 – LnF_3 ; 2. Образующие наряду с эвтектикой ряд твердых растворов со структурой флюорита и тисонита – MeF_2 – LnF_3 , YF_3 , где Me – Ca, Sr, Ba; 3. Образующие эвтектики, твердые растворы и индивидуальные соединения MeF_2 – YF_3 . Для всех трех групп композиций зависимость показателя преломления вакуумного конденсата от концентрации второго компонента в исходном материале отличается от линейной, определяемой теорией Лорентс–Лоренца для диэлектрических покрытий. Для первой группы композиций MgF_2 – LnF_3 фазовый состав системы полностью реализуется в конденсате только для точек вблизи эвтектического состава. При расширении концентрационных границ тонкопленочная структура обогащается одним из компонентов состава. Для второй группы композиций характерна реализация в конденсате твердых растворов типа флюорита или тисонита в зависимости от граничных концентраций, причем, для тисонитовых твердых растворов наблюдаются предраспадные явления. Это влечет за собой значительные внутренние напряжения, нарушение целостности покрытия и «плавание» оптических параметров. У флюоритовых твердых растворов эти явления значительно нивелированы. Состав композиций для систем третьей группы воспроизводится в тонкопленочных конденсатах количественно. Низкие температуры плавления композиций позволяют снизить коэффициент пересыщения и реализовать прогнозируемые физико-химические и оптические параметры тонкопленочных оптических структур. Типичными представителями вышеперечисленных групп являются: для первой группы MgF_2 – CeF_3 ; для второй – SrF_2 – YF_3 ; для третьей – BaF_2 – YF_3 . Поскольку эти системы являются реперными, исследования закономерностей их испарения и конденсации позволяют прогнозировать те же тенденции и для других подобных систем. В качестве исходных веществ, входящих в состав системы, использовали фториды магния, стронция и бария, не содержащие оксидных форм и трифториды церия и иттрия, предварительно прокаленные во фторидной атмосфере. Для получения исследуемых композиций порошки фторидов ЩЗМ и РЗЭ смешивали через 10 мол.%, гомогенизировали в среде смеси спирта и ацетона, после сушки прессовали на гидравлическом прессе. Прокаливание и охлаждение вели в защитной фторидной атмосфере в тиглях из стеклоуглерода. Температуру прокаливания определяли для каждого состава исходя из диаграммы состояния. Для системы MgF_2 – CeF_3 она составляла 1000–1100 °С, для BaF_2 – YF_3 – 1000–1300 °С. Испарение композиций и конденсацию проводили на установке ВУ-2М методом резистивного испарения в вакууме $0,665 \cdot 10^{-2}$ Па на непрогретые подложки из кварца. В качестве испарителей служили вольфрамовые лодочки, фазовый состав конденсатов определяли на электронографе ЭР-100, при этом пленками – объектодержателями служили коллодиевые слои. Рентгенофазовый анализ композиций выполняли на дифрактометре ДРОН-2 CuK_α -излучение. Оптические свойства тонких пленок исследовали в области 0,23–1,2 мкм, абсолютная ошибка при определении показателя преломления составляла $\pm 0,02$. Относительная ошибка при определении показателя поглощения была равна $\approx 25\%$. Испытания на влагостойкость проходили в камере с влажностью 98 %, при температуре 40 °С. Количественной характеристикой влагостойкости являлось время выдержки покрытия в камере без повреждения и изменения его оптических характеристик. Об однородности покрытий судили по разности коэффициентов отражения ΔR от непокрытой и нанесенной подложки. Образец считали однородным, если $\Delta R \leq 0,5\%$. Механическую прочность оценивали по предельной толщине, при которой покрытие при конденсации начинает разрушаться. В результате проведенных исследований из известных фазовых диаграмм MeF_2 – LnF_3 выделены три группы конденсированных состояний s- и f-элементов в приложении к формированию тонкопленочных структур. Показана зависимость фазового состава и оптических свойств конденсатов от концентрационных границ диаграмм состояния. Доказано, что на стабилизацию фазового состава и оптических свойств

существенное влияние оказывают эвтектические соотношения, изучены закономерности переиспарения и конденсации составов систем $\text{MeF}_2\text{--LnF}_3$ в эвтектическую зону и в индивидуальные соединения.

УДК 546.(819.814.87.22)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8\text{--SnS}$

Гурбанов Гусейн Рамазан оглы, д-р хим. наук, кафедра транспорта и хранения нефти и газа, Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия, Az1010, Азербайджан, г. Баку, пр. Азадлыг 20, E-mail: ebikib@mail.ru

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы, канд. хим. наук, науч. сотр. Лаборатории халькогенидов переходных элементов, Институт катализа и неорганическая химии им. академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана. Az1010, Азербайджан, г. Баку, пр. Азадлыг 20, E-mail: azzim@mail.ru

Актуальность работы: в настоящее время активно развивается новое направление поиска эффективных фоточувствительных и термоэлектрических материалов, заключающееся в получении сложных тройных или четверных халькогенидов с длинно периодными кристаллическими структурами. Для этих материалов ожидаются низкие значения теплопроводности.

Халькогенидные сплавы сложного состава привлекают внимание исследователей в связи с их использованием в многочисленных устройствах микроэлектроники и оптоэлектроники. Одним из современных направлений поиска новых материалов, отвечающих предъявляемым требованиям, является синтез, выращивания монокристаллов многокомпонентных халькогенидных полупроводников.

Ульфиды висмута, олова и свинца являются одними из перспективных полупроводниковых соединений обладающих фоточувствительными свойствами. В связи с практической ценностью материалов на основе халькогенидов олова, свинца и висмута возникает необходимость более глубокого изучения их взаимодействия. Поэтому изучение характера взаимодействий и фазовых равновесий разреза $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8\text{--SnS}$ в квазитройной системе $\text{SnS--Bi}_2\text{S}_3\text{--PbS}$ представляет не только научный, но и практический интерес.

Методы исследования: сплавы исследовали методами РФА (ДРОН-2, CuK_α -излучение, Ni-фильтр), ДТА (НТР-75), МСА (МИМ-7), измерением микротвердости (РМТ-3) и плотности.

Результаты: методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, измерением микротвердости и плотности) изучена система $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8\text{--SnS}$. Установлено, что она является квазибинарным сечением тройной системы $\text{SnS--Bi}_2\text{S}_3\text{--PbS}$ эвтектического типа. Координаты эвтектики соответствуют 45 мол.% SnS и температуре 750 К. В исследованной системе обнаружены твердые растворы на основе SnS 5 мол.% $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ (α) и на основе $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ 10 мол.% SnS (β).

Ключевые слова: квазибинар, $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$, SnS, тройная система, эвтектика.

PHYSICAL AND CHEMICAL INTERACTIONS IN THE SYSTEM $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8\text{--SnS}$

Huseyn R. Gurbanov, D.Sc., the Department of Transport storage of oil and gas Azerbaijan State Oil Academy, 20, Azadlig, Baku, Az1010, Azerbaijan, E-mail: ebikib@mail.ru

Sharafat H. Mammadov, Ph.D., Researcher in the laboratory of chalcogenides of the transition elements, Institute of Catalysis of Inorganic chemistry named after academician M.F. Nagiyev of National Academy of Sciences of Azerbaijan, 20, Azadlig, Baku, Az1010, Azerbaijan, E-mail: azzim@mail.ru

Relevance of the work: there are currently actively developing a new direction finding effective photosensitive and thermoelectric materials, is to obtain a complex ternary or quaternary chalcogenides with long-period crystal structures. For these materials, low thermal conductivities are expected. Chalcogenide alloys of complex composition attracted the attention of researchers in connection with their use numerous devices microelectronics and optoelectronics. One of the modern trends of the search for new materials that meet the requirements is the synthesis, growth of single crystals of multicomponent chalcogenide semiconductors. Bismuth sulfides, tin and lead are the most promising compounds

having photosensible semiconducting properties. In connection with the practical value of materials based on chalcogenides tin, lead and Bismuth is necessary to a better understanding of their interactions is therefore to study the nature of interactions and phase equilibria cut $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ – SnS in quasiternary system SnS – Bi_2S_3 – PbS is not only scientific but also of practical interest.

The methods used in the study: the alloys were studied by XRD (DRON- 2 , $\text{CuK}\alpha$ - radiation, Ni- filter), DTA (NTR - 75), ISA (MIM-7), microhardness measurements (PMT-3) and the density

The results: by the methods of physico-chemical analysis the $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ – SnS system has been studied. It is established that this system is a quasibinary section of the ternary SnS – Bi_2S_3 – PbS system of eutectic type. The coordinates of the eutectics correspond to 45 mol.% SnS and 750 K temperature. In the investigated system the areas on base of SnS of 5 mol. % $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$, (α) and on base of $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ of 10 mol.% SnS (β) solid solution have been found out.

Key words: quasibinary, $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$, SnS , ternary system, eutectic.

Халькогениды элементов подгруппы олова типа SnX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) занимают особое место среди халькогенидных полупроводников. Обладают практически ценными термоэлектрическими свойствами, используются как датчики высокого давления и др., что открыло им широкую дорогу в полупроводниковую промышленность [1, 2]. Поэтому изучение характера взаимодействий и фазовых равновесий разреза $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ – SnS в квазитройной системе SnS – Bi_2S_3 – PbS представляет не только научный, но и практический интерес.

Для исследования сплавы синтезировались из особо чистых соединений. Синтез лигатур PbS , SnS и Bi_2S_3 проводили визуально-комбинированным методом [3]. Сплавы систем синтезировались из лигатур ампульным методом в вертикальной печи. Максимальная температура синтеза сплавов 1150 К. После окончания синтеза с целью достижения равновесного состояния и получения однородных сплавов образцы отжигались на 50 градусов ниже температуры солидуса в течении месяца. Отожженные сплавы исследовались методами ДТА (НТР-73) и РФА (ДРОН-3) на $\text{CuK}\alpha$ излучении с Ni-фильтром. Микротвердость образцов системы измерялись на микротвердомере ПМТ-3.

Сульфид олова (SnS) относится к классу полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ с проводимостью р- и п-типа в зависимости от элементного состава и характеризуется орторомбической кристаллической структурой B16 (структурный тип GeS , пр. гр. $Pbnm$). Сульфид олова характеризуется слоистой кристаллической структурой, атомные слои которой связаны только силами Ван-дер-Ваальса. Соединение SnS плавится при 1155 К с фазовым переходом при 865 К [4,5]. SnS имеет ромбическую структуру с параметрами $a = 4.34$; $b = 3.99$; $c = 11.20$ Å.

Соединение $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ плавится при температуре 950 К, относится к ромбической сингонии с параметрам элементарной ячейки $a = 21.78$; $b = 7.47$; $c = 4.20$ Å. Для изучения фазового равновесия в системе $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ – SnS синтезировали 10 образцов различных составов (табл.1).

$\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ – SnS является квазибинарным сечением квазитройной системы, диаграмма состояния его относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 45 мол.% SnS и $T = 750$ К.

Для определения границ твердых растворов были синтезированы сплавы содержащие 98, 96, 94, 92, 90, 88 мол.% $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ и SnS . После тщательного изучения микроструктуры сплавов, определяли границы растворимости.

Крайний состав области гомогенности на основе $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ при эвтектической температуре 15 мол. %, при комнатной температуре граница растворимости 10 мол. % $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$. Твердые растворы на основе SnS при эвтектической температуре (750 К) доходят до 7 мол. %. С уменьшением температуры граница растворимости сужается при комнатной температуре она составляет 4 мол. %.

По данным РФА в области концентрации 0–10 мол. % SnS наблюдаются только дифракционные линии $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ а в области концентрации 0–5 мол. % $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ на

дифрактограммах присутствуют только дифракционные линии SnS подтверждающие образование β -твердых растворов на его основе.

Т а б л и ц а . 1

Результаты ДТА, плотности и микротвердости сплавов разреза $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8\text{--SnS}$

содержание $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ (мол. %)	содержание SnS (мол. %)	Термические эффекты, К	H, мПа	Плотность, г/см ³	Количество фаз
100	0,0	950	840	6,41	одна
90	10	820, 940	850	6,25	одна
80	20	750, 850	840	6,09	две
70	30	750,830	—	5,93	две
60	40	750, 800	—	5,77	две
55	45	750(эвтектика)	—	5,69	две
50	50	750,800	—	5,61	две
40	60	750, 800, 900	—	5,45	две
30	70	750, 800, 1000	—	5,29	две
20	80	750, 800, 1080	520	5,13	две
0,5	95	750, 800, 820, 1120	520	4,97	одна
0,0	100	1155	500	5,08	одна

Разработана методика и выбраны технологические условия выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе SnS методом Бриджмена-Стокбаргера (табл. 2). Для выращивания монокристаллов предварительно синтезировались поликристаллические сплавы в количестве 7 гр, которые потом измельчали и переносили в ампулу с суженным концом, последняя эвакуировалась и помещались в двухтемпературную печь с заранее установленной разницей температур. Движение печи осуществлялось со скоростью 3 мм/час, тогда как ампула оставалась неподвижной, такая конструкция позволяет устранить помехи связанные с сотрясением ампулы. В результате неоднократных опытов уточняли температуру зон печей и скорость движения печи.

Т а б л и ц а . 2

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8\text{--SnS}$

Состав монокристалла	Температура, К	Скорость движения печи, мм/час	Вес монокристаллов, г	Размер монокристаллов, мм
$(\text{SnS})_{0,999} - (\text{PbSnBi}_4\text{S}_8)_{0,001}$	750–895	3,5	6,5	8x20
$(\text{SnS})_{0,997} - (\text{PbSnBi}_4\text{S}_8)_{0,003}$	750–895	3,0	6,7	8x20
$(\text{SnS})_{0,995} - (\text{PbSnBi}_4\text{S}_8)_{0,005}$	750–895	3,0	6,8	8x20
$(\text{SnS})_{0,999} - (\text{PbSnBi}_4\text{S}_8)_{0,001}$	750–895	3,0	6,6	8x20

Микротвердость измеренная на монокристаллах показывает, что значение её с добавлением второго компонента возрастает. Изучены некоторые электрофизические свойства выращенных монокристаллов в температурном интервале 300–800 К. Установлено, что все они являются полупроводниками р-типа.

Таким образом, установлено что, система $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8 - \text{SnS}$ является квазибинарным сечением и относится к эвтектическим типам, с ограниченной растворимостью на основе исходных компонентов.

Список литературы

1. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые соединения их получения и свойства / Банкина В.Ф., Порецкая А.В., Скуднова Е.В. М: Наука, 1967. 220 с.
2. Devikaa M., Koteeswara Reddy N., Gunasekhr K.P. Structural, electrical and optical properties of as-grown and heat treated ultra-thin SnS films // J. Thin Solid Films. 2011. Vol. 520, Is 1. P. 628–632.

3. Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н. // Докл. АН Азерб. ССР. 1984. Т. 29, № 1. С. 93.
4. Новоселова А.В., Господинов Г.Н., Один И.Н., Поповкин Б.А. // Неорганические материалы. 1972. Т. 8. С. 173–175.
5. Бахтиярлы И.Б., Аждарова Д.С., Мамедов Ш.Г., Г.Р. Курбанов // Известия высших учебных заведений РФ «Химия и химическая технология». 2009. Т. 52, № 4. С. 120–122.

References

1. Abrikosov N.H. Poluprovodnikovye soedineniya ih polucheniya i svojstva / Bankina V.F., Poreckaya A.V., Skudnova E.V. M: Nauka, 1967. 220 s.
2. Devikaa M., Koteeswara Reddy N., Gunasekhr K.P. Structural, electrical and optical properties of as-grown and heat treated ultra-thin SnS films // J. Thin Solid Films. 2011. Vol. 520, Is 1. P. 628–632.
3. Rustamov P.G., Mardahaev B.N. // Dokl. AN Azerb. SSR. 1984. T. 29, No 1. S. 93.
4. Novoselova A.V., Gospodinov G.N., Odin I.N., Popovkin B.A. // Neorganicheskie materialy. 1972. T. 8. S. 173–175.
5. Bahtiyaarly I.B., Azhdarova D.S., Mamedov Sh.G., G.R. Kurbanov // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij RF «Himiya i himicheskaya tehnologiya». 2009. T. 52, No 4. S. 120–122.

УДК 543.54:544.72

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАКРЕПЛЕНИЯ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗИНА НА ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ

Дидух Светлана Леонидовна, канд. хим. наук, доцент, науч. сотр., Научно-исследовательская часть Сибирского федерального университета, 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,

E-mail: semdid@mail.ru

Мухина Александра Николаевна, аспирант, Сибирский федеральный университет, 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, E-mail: sunrise2305@gmail.com

Лосев Владимир Николаевич, д-р хим. наук, профессор, ст. науч. сотр., Научно-исследовательская часть Сибирского федерального университета, 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,

E-mail: losevvn@gmail.com

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки нового способа получения сорбционных материалов с селективными свойствами по отношению к выделяемым элементам характеризующегося простотой синтеза и использованием простых и доступных реагентов.

Цель работы заключалась в изучении физико-химических закономерностей закрепления 3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислоты (Ferrozine) и 3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислоты (Ferene S) на поверхности неорганических оксидов для получения сорбентов селективных по отношению к железу(II).

Методы исследования: спектрофотометрический, полуэмпирический метод РМЗ, реализованный в программе GAMESS.

Результаты: неорганические оксиды, нековалентно модифицированные полигексаметиленгуанидином, количественно извлекают Ferrozine и Ferene S в диапазоне pH 3,0-7,5, с временем установления сорбционного равновесия не превышающем 10 мин. Сорбционная емкость полученных сорбентов по отношению к органическим реагентам зависит от удельной площади поверхности неорганического оксида и уменьшается в ряду: $\text{SiO}_2\text{--ПГМГ} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{--ПГМГ} \rightarrow \text{ZrO}_2\text{--ПГМГ} \rightarrow \text{TiO}_2\text{--ПГМГ}$. Сорбционная емкость Ferene S в несколько раз меньше сорбционной емкости Ferrozine при практически идентичной структуре молекул, что связано с разным пространственным расположением этих молекул на поверхности сорбентов. Нековалентно закрепленные органические реагенты устойчивы к воздействию разбавленных кислот и солей, их количественная десорбция достигается 2 М растворами минеральных кислот.

Ключевые слова: сорбция, неорганические оксиды, полигексаметиленгуанидин, Ferrozine, Ferene S.

REGULARITIES OF FIXATION OF 1,2,4-TRIAZINE SULFODERIVATIVES ON THE INORGANIC OXIDE SURFACES MODIFIED POLYHEXAMETHYLENE GUANIDINE

Svetlana L. Didukh, Ph.D., Associate Professor, Siberian Federal University, 79, Svobodnyi, Krasnoyarsk, 660041, Russia, E-mail: semdid@mail.ru

Alexandra N. Mukhina, postgraduate student, Siberian Federal University, 79, Svobodnyi, Krasnoyarsk, 660041, Russia, E-mail: sunrise2305@gmail.com

Vladimir N. Losev, D.Sc., Professor, Siberian Federal University, 79, Svobodnyi, Krasnoyarsk, 660041, Russia, E-mail: losevvn@gmail.com

Relevance of the work due to the need to develop a new method of getting sorption materials with selective properties with respect to identify elements, which is characterized by ease of synthesis and the use of simple and available reagents.

Aim of this work was to study the physical and chemical laws of fixing 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-4',4''-disulfonic acid (Ferrozine) and 3-(2-pyridyl)-5,6-di(2-furyl)-1,2,4-triazine-5',5''-disulfonic acid (Ferene S) on the surface of the inorganic oxides for selective sorbents with respect to iron (II).

The methods used in the study: spectrophotometric, semi-empirical method PM3 realized by in the program GAMESS. The results: inorganic oxides noncovalently modified with polyhexamethylene guanidine quantitatively extracted Ferrozine and Ferene S in pH 3,0–7,5, time establishing of equilibrium sorption is not more than 10 min. The sorption capacity of the sorbents to organic reactants depends on the specific surface area of the inorganic oxide and decreases in the series: $\text{SiO}_2\text{--PHMG} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{--PHMG} \rightarrow \text{ZrO}_2\text{--PHMG} \rightarrow \text{TiO}_2\text{--PHMG}$. The sorption capacity Ferene S is several times smaller than the sorption capacity Ferrozine with nearly identical molecular structure, which is associated with a different spatial arrangement of these molecules on the surface of the sorbent. Organic reagents noncovalently attached resistant with regard to dilute acid and salts, their quantitative desorption achieved 2M solutions of mineral acids.

Key words: sorption, inorganic oxides polyhexamethyleneguanidine, Ferrozine, Ferene S.

Для разделения, концентрирования и последующего определения неорганических веществ широко используются сорбенты на основе неорганических оксидов [1]. Их физико-химические и аналитические свойства зависят как от природы органических реагентов, так и от способа их закрепления. Распространенными способами фиксации органических реагентов на твердой поверхности являются: ковалентная и нековалентная иммобилизация.

Недостатками первого способа является сложная и трудоемкая процедура синтеза [2]; второго – неустойчивое закрепление импрегнированных реагентов и потеря их хромофорных и комплексообразующих свойств [3]. Ассортимент сорбентов с импрегнированными реагентами ограничивается невозможностью закрепления на поверхности неорганических оксидов широкого класса сульфопроизводных комплексообразующих органических реагентов, из-за взаимного отталкивания депротонированных сульфогрупп реагентов и поверхностных гидроксильных групп.

Для закрепления сульфопроизводных комплексообразующих органических реагентов нами предложен способ [4] модифицирования поверхности неорганических оксидов полигексаметиленгуанидином (ПГМГ), имеющем в своем составе первичные и вторичные аминогруппы, способные к межмолекулярному взаимодействию, как с поверхностными гидроксильными группами, так и с сульфогруппами реагентов.

Одними из селективных реагентов для определения железа в степени окисления +2 являются разнообразные производные 1,2,4-триазина.

Целью данной работы являлось изучение физико-химических закономерностей закрепления 3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислоты (Ferrozine) и 3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислоты (Ferene S) на поверхности неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ, для получения сорбентов селективных по отношению к железу(II).

Предложены сорбенты на основе неорганических оксидов, предварительно модифицированных ПГМГ: оксид кремния (удельная поверхность 120 м²/г, средний диаметр

пор 45 нм), оксид алюминия (удельная поверхность 256 м²/г, средний диаметр пор 8-15 нм), оксид циркония (удельная поверхность 14 м²/г) и оксид титана (удельная поверхность 10 м²/г).

Ferrozine и Ferene S количественно (степень извлечения > 95%) извлекаются в широком диапазоне pH 3,0–7,5 модифицированными сорбентами SiO₂–ПГМГ, Al₂O₃–ПГМГ, ZrO₂–ПГМГ, и при pH 4,0–7,0 TiO₂–ПГМГ. Время установления сорбционного равновесия не зависит от матрицы сорбента и не превышает 10 минут.

Изотермы сорбции реагентов неорганическими матрицами, модифицированными ПГМГ, имеют L-образный вид (рис. 1). При сравнении изотерм сорбции Ferrozine или Ferene S различными неорганическими оксидами наблюдается следующая зависимость: при уменьшении удельной поверхности оксида его емкость по органическому реагенту снижается.

При практически идентичной структуре молекул Ferrozine и Ferene S их сорбционные емкости на одних и тех же матрицах отличаются в несколько раз. Согласно проведенным квантово-химическим расчетам площадь занимаемая закрепленной молекулой Ferrozine на поверхности сорбента составляет 0,668 нм², а молекулой Ferene S – 1,023 нм². Вероятнее всего, молекула Ferrozine закрепляется за счет электростатического взаимодействия между сульфогруппами реагента и протонированными аминогруппами ПГМГ, и располагается перпендикулярно поверхности сорбента. Молекула Ferene S расположена параллельно, закрепляясь как за счет электростатического взаимодействия, так и за счет образования водородной связи между кислородом фурилового кольца и аминогруппами ПГМГ.

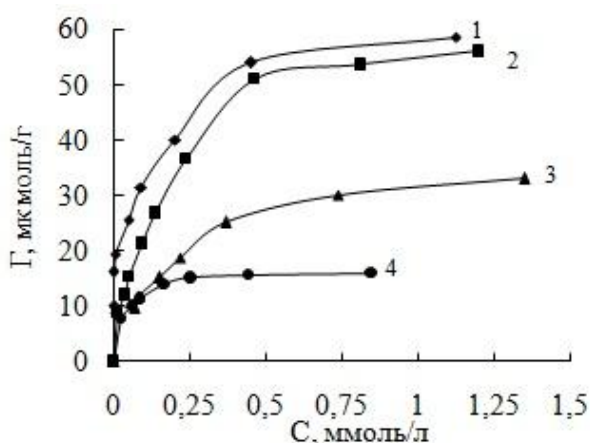


Рис. 1. Изотермы сорбции Ferrozine на сорбентах: SiO₂–ПГМГ (1), Al₂O₃–ПГМГ (2), ZrO₂–ПГМГ (3), TiO₂–ПГМГ (4)

Устойчивость реагентов на поверхности сорбентов исследовали по отношению к слабокислым и низко солевым растворам. Количественная степень десорбции органических реагентов достигается при промывке сорбента 2 М раствором азотной кислоты или раствором NaCl концентрацией 50 г/л.

При взаимодействии с растворами железа(II) поверхность сорбентов окрашивается в сиреневый и синий цвет для сорбентов с функциональными группами Ferrozine и Ferene S соответственно. Полученные сорбенты могут быть использованы для сорбционного концентрирования и сорбционно-фотометрического определения Fe(II) в водных растворах.

Список литературы

1. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова. М.: Наука, 2007. 320 с.

2. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин, А.И. Фадеев М., А.А. Сердан, П.Г. Мингалев, П.Н. Нестеренко, Д.Б. Фурман. М: Физматлит, 2003. 592 с.
3. Thurman E. M. Solid-Phase Extraction / E.M. Thurman, M.S. Mills New-York J. Wiley& Sons, Inc. 1998. 344 p.
4. Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролина / В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, А.К. Трофимчук // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52, № 7. С. 32-36.

References

1. Zolotov Iu.A. Sorbtsionnoe kontsentrirovanie mikrokomponentov iz rastvorov / Iu.A. Zolotov, G.I. Tsizin, S.G. Dmitrienko, E.I. Morosanova Sorption concentration of micro components from solutions. M.: Science, 2007. 320 s.
2. Lisichkin G.V. Khimiia privitykh poverkhnostnykh soedinenii / G.V. Lisichkin, A.I. Fadeev, A.A. Serdan, P.G. Mingalyov, P.N. Nesterenko, D.B. Furman. M.: Fizmatlit, 2003. 592 s.
3. Thurman E. M. Solid-Phase Extraction / E.M. Thurman, M.S. Mills New-York J. Wiley& Sons, Inc. 1998. 344 p
4. Losev V.N. Sorption photometric determination of iron using sorbents on the basis of inorganic oxides having functional groups of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin / V.N. Losev, S.L. Didukh, A.K. Trofimchuk // Izvestiia vyzov. Khimiia i khimicheskaja tehnologija. 2009. T. 52, No. 7. S. 32-36

УДК 544.72: 546.05

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКФОСФАТНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Екимова Ирина Анатольевна, канд. хим. наук, доцент кафедры радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 40, E-mail: ekimova_ira80@mail.ru

Вашенко Ирина Вадимовна, ведущий химик ОАО «Фармстандарт – Томскхимфарм», 634009, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 211, E-mail: iran2812@mail.ru

Еремина Нина Степановна, канд. хим. наук, инженер-исследователь химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 36, E-mail: n_eremina51@mail.ru

Минакова Тамара Сергеевна, канд. хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 36, E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания люминофоров для использования их в медицинских целях в составе фармакологических препаратов, предназначенных для введения в организм и чувствительных к рентгеновскому и гамма-излучениям.

Цель работы заключалась в изучении структурных, физико-химических и люминесцентных свойств образцов люминофоров медицинского назначения.

Методы исследования: рН-метрия, индикаторный метод, РЭМ, атомно-силовая микроскопия, метод малоуглового рентгеновского рассеяния, спектрально-люминесцентный анализ.

Результаты: проведенные исследования показали, что образец люминофора $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$, полученный в среде с добавлением этилового спирта, содержащий 3% Mn, отожженный при температуре 1000 °С характеризуется наличием в спектре фотолюминесценции широкой полосы в красной области с максимумом при 628 нм, а в спектре рентгенолюминесценции – интенсивной «красной» полосы в области 630 нм. Этот образец в большей степени отвечает требованиям, предъявляемым к данным люминофорам для медицинского назначения.

Ключевые слова: люминофор, ортофосфат цинка, кислотно-основные свойства поверхности, спектры возбуждения, спектры фотолюминесценции.

THE INFLUENCE OF PRODUCING METHOD ON SORPTION AND LUMINESCENT PROPERTIES OF ZINC PHOSPHATE PHOSPHOR

Irina A. Ekimova, Ph.D., Associate Professor of radio technology and environmental monitoring of Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 40, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ekimova_ira80@mail.ru

Irina V. Vashenko, the Leading chemist of P.C. "Pharmstandard – Tomskhimfarm", 211, Lenin Avenue, Tomsk, 634009, Russia, E-mail: iran2812@mail.ru

Nina S. Eremina, Ph.D., Research Engineer Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: n_eremina51@mail.ru

Tamara S. Minakova, Ph. D., Professor of Department of Physical and Colloid Chemistry Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Relevance of the work due to the necessity of creation of the phosphors for their use for medical purposes consisting of pharmaceutical preparations intended for administration to the body and sensitive to X-ray and gamma - radiation. The main aim of the work was to study the structural, physicochemical and luminescent properties of phosphor samples for medical purposes.

The methods used in the study were: pH-meter, indicator method, SEM, atomic force microscopy, small-angle X-ray scattering, the spectral - luminescent analysis.

The results of the studies showed that the sample phosphor $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}$, produced in a medium with the addition of ethyl alcohol containing 3 % Mn, annealed at a temperature of 1000 °C characterized the presence of a broad band in the red region in photoluminescence spectrum with a maximum at 628 nm, and in X-ray spectrum - intensive «red» band at 630 nm. This pattern is more consistent to the requirements presenting to this phosphors for medical purposes.

Key words: phosphor, zinc orthophosphate, acid-base properties of the surface, the excitation spectra, photoluminescence spectra.

Люминофоры на основе ортофосфатов являются одними из наиболее эффективных преобразователей рентгеновского и гамма-излучения в видимый свет с высокой радиационной стабильностью и относительно высоким энергетическим выходом радиолуминесценции (до 5 %). Нетоксичность цинкфосфатных люминофоров позволяет использовать их в медицинских целях в составе фармакологических препаратов, предназначенных для введения в организм и чувствительных к рентгеновскому и гамма-излучениям. Для использования в составе фармакологических препаратов необходимы люминофоры, излучающие в «красной» области, и имеющие размер частиц, позволяющий приготовить устойчивые коллоидные растворы. Поверхностные активные центры могут влиять на интенсивность люминесценции за счет безызлучательной рекомбинации на них электронов, поэтому актуальным является изучение поверхностных свойств люминофоров.

Цель работы заключалась в изучении структурных, физико-химических и люминесцентных свойств образцов люминофоров медицинского назначения.

Объектами исследования являлись образцы люминофоров на основе ортофосфата цинка – $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}$, синтезированные на кафедре теоретических основ материаловедения Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) [1]. Синтез люминофоров осуществляли путем осаждения золь–гель методом с последующей высокотемпературной обработкой (900–1000 °C). Использование золь–гель метода позволяло получать исходный материал с мелким размером частиц.

Для исследования взяты образцы, обозначенные как SPb с номерами (6) – (13), из них образцы SPb (6)–(8) получены осаждением в кислой среде, а SPb (9) – (13) – в нейтральной среде с добавлением этилового спирта. Образцы под номерами (6), (7), (10), (11) содержали 0,7 % Mn, а образцы (8), (9), (12), (13) – 3 % Mn. Кроме того, образцы люминофоров под номерами (6), (8), (10), (13) на последней стадии отжигались при температуре 900 °C, а (7), (8), (10), (13) – при 1000 °C.

Определение удельной поверхности образцов люминофоров проводили методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStar II 3020 Micromeritics (США). Показано, что образцы люминофоров имеют небольшие удельные поверхности (порядка $1 \text{ м}^2/\text{г}$).

Анализ растровых электронных микрофотографий показал, что в синтезированных образцах наряду с относительно крупными частицами размером $0,5 \dots 10 \text{ мкм}$, присутствуют и наночастицы размером $20 \dots 120 \text{ нм}$, которые четко обнаруживаются методами атомно-силовой микроскопии (AFM) и малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS). Исследование SAXS-методом также показало наличие в составе образцов плотных объектов с четкими границами между рассеивающими фазами (типично для порошков) со средним размером частиц около 60 нм .

Представление об общем кислотно-основном состоянии поверхности люминофоров было получено при использовании метода рН-метрии [2]. Регистрировалось изменения рН водных суспензий порошкообразных образцов во времени. По полученным результатам были построены кривые в координатах $\text{pH}_{\text{сusp}} = f(\tau)$. Расположение и характер кривых свидетельствуют, что поверхность люминофоров состава $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}$ является слабокислотной (для образцов Spb – 6, 7, 10, 12) или нейтральной (для Spb – 9, 11, 13). Исключение составляет люминофор Spb – 8, для которого, по нашему мнению, была нарушена технология синтеза. Отмечено, что одинаковые по составу люминофоры (Spb-6 и Spb-10), осажденные в разных средах и прокаленные при 900°C , имели сходные величины рН изоионного состояния ($\text{pH}_{\text{инс}} \approx 6,75$).

Для дифференциации кислотно-основных центров на поверхности образцов был использован метод адсорбции индикаторов Гаммета и построены спектры распределения центров адсорбции (РЦА). Также были проведены исследования кислотно-основных свойств люминофоров спектрофотометрическим методом с использованием двух индикаторов Гаммета: метилового красного и фенолового красного, являющихся реагентами на протон-донорные и протон-акцепторные центры различной силы. УФ–спектры до и после адсорбции красителей на поверхности люминофоров регистрировали на спектрофлуориметре СМ 2203 в видимой области спектра $300 \div 600 \text{ нм}$. В спектре исходного водного раствора фенолового красного наблюдали одну полосу поглощения с максимумом при длине волны равной 438 нм , соответствует желтой кислой или нейтральной формам красителя. В щелочной среде максимум смещался в длинноволновую область при длине волны 560 нм . После адсорбции фенолового красного на различных образцах люминофоров присутствуют обе полосы поглощения: кислотная $\lambda = 438 \text{ нм}$ и основная $\lambda = 560 \text{ нм}$. После адсорбции метилового красного для практически всех образцов происходит уменьшение интенсивности в области максимума 435 нм , исключение составляет образец Spb–13, для которого наблюдается увеличение интенсивности этой полосы. После адсорбции фенолового красного на поверхности образцов люминофоров присутствуют обе полосы поглощения: кислотная $\lambda = 438 \text{ нм}$ и основная $\lambda = 560 \text{ нм}$. Сопоставление кислотно-основных параметров (суммарное содержание активных центров, функция Гаммета), определенных индикаторным методом, подтвердило выводы, сделанные на основании рН-метрии.

Спектры люминесценции исследуемых образцов представляли собой широкие бесструктурные полосы, лежащие в области от 410 до 650 нм с положением максимумов 496 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 356 \text{ нм}$) и 508 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 416 \text{ нм}$). Исключение составлял спектр люминесценции образца, содержащего $3 \text{ мол. \%}$ марганца и отожженного при 1000°C (SPb-13). В нем появляется широкая полоса в красной области с максимумом при 628 нм , характерная для твердых растворов на основе $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Это позволило предположить, что люминофор SPb-13 представляет собой твердый раствор замещения, в котором ионы Mn^{2+} попадают в места с октаэдрической локальной симметрией благодаря близости ионных радиусов Mn^{2+} и Zn^{2+} . В

спектре люминесценции образца SPb-11 с меньшим содержанием активатора (Mn - 0,7 % мол) и $T_{\text{отжига}} = 1000^\circ\text{C}$, полоса с максимумом при 628 нм явно не регистрируется.

В результате проведенных исследований показано, что образец люминофора $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$, полученный в среде с добавлением этилового спирта, содержащий 3% Mn, отожженный при температуре 1000°C характеризуется наличием в спектре фотолюминесценции широкой полосы в красной области с максимумом при 628 нм, а в спектре рентгенолюминесценции – интенсивной «красной» полосы в области 630 нм. Этот образец в большей степени отвечает требованиям, предъявляемым к данным люминофорам для медицинского назначения.

Список литературы

1. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Богданов С.П., Минакова Т.С., Екимова И.А., Лебедев В.Т., Совестнов А.Е., Соколов А.Е., Кульвелис Ю.В. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета). 2012. Т. 43, № 17. С. 44–47.
2. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов: автореф. дисс. ... докт. хим. наук. СПб., 1995. 20 с.

References

1. Bakhmetyev V.V., Sychev M.M., Bogdanov S.P., Minakova T.S., Ekimova I.A., Lebedev V.T., Sovestnov A.E., Sokolov A.E., Kulvelis Y.V. // Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo institute (Tekhnicheskogo universiteta). 2012. T. 43, No 17. S. 44 – 47.
2. Nechiporenko A.P. Donorno-aktseptornye svoystva poverkhnosti oksidov i khalkogenidov: avtoref. diss... dokt. khim. nauk. SPb., 1995. 20 s.

УДК 535.375

РАЗРАБОТКА ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА ФЛЖ-7-11 – ПОЛИМЕР И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Еремина Нина Степановна, канд. хим. наук, инженер-исследователь научно-исследовательской лаборатории химии редкоземельных элементов, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: n_eremina51@mail.ru

Мокроусов Геннадий Михайлович, д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: mgm@vtomske.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания новых композиционных люминесцирующих материалов для применения их в современной технологии источников света, основанной на использовании полупроводникового (ПП) кристалла синего светодиода (СД) и желтого люминофора, помещенного в полимер и пространственно удаленного от ПП кристалла. При включении СД синий свет ПП кристалла возбуждает желтое излучение ЛФ и, смешиваясь с ним, создает белый свет

Цель работы заключалась в получении и исследовании свойств композитных материалов на основе оптически прозрачного сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой и желтого люминофора ФЛЖ-7-11, активированного ионами Ce^{3+} , для применения в световых приборах с синими светодиодами.

Методы исследования: спектрально-люминесцентный анализ, метод лазерной дифракции, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ.

Результаты: сформированы композиты в виде полимерных пленок на основе метакриловых полимеров и люминофора ФЛЖ-7-11 при концентрации последнего от 1 до 30 масс. %. Измерены спектры возбуждения и фотолюминесценции (ФЛ) люминофора в порошке и полимерных композитах. Спектры ФЛ при возбуждении длиной волны ($\lambda_{\text{возб}}$) 460 нм имеют одинаковый характер и представляют собой широкие полосы в видимой области с максимумом на 566 нм. Исследовано влияние содержания ЛФ и температуры нагрева на

интенсивность фотолюминесценции ($I_{\text{фл}}$) полученных материалов. Подъем температуры свыше 200 °C приводит к снижению $I_{\text{фл}}$. Для выявления характера возможных процессов, протекающих при нагревании в люминофоре и его композициях с полимером, осуществляли термический анализ образцов. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых изменений. Выявлены составы композита, перспективные для эффективного преобразования возбуждающего синего излучения.

Ключевые слова: белый светодиод, люминофор, композит, спектры возбуждения и люминесценции, термостойкость.

DEVELOPMENT OF LUMINESCENT COMPOSITE MATERIALS CONTAINED PLY-7-11-POLYMER AND RESEARCH OF ITS PROPERTIES

Nina S. Eremina, Ph.D, Researcher of Laboratory of chemistry of rare earth elements, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: n_eremina51@mail.ru

Gennady M. Mokrousov, D. Sc., Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: mgm@vtomske.ru

The actuality of the work is defined by necessity of new composite luminescent materials production for its application in modern light source technology based on utilization of semiconducting (SC) blue light emitting diode (LED) crystal and yellow luminophor placed into polymer and separated from SC crystal. SC crystal blue light excites a yellow luminophor and creates a white light mixing with it when LED switches on.

The main aim of the study was to obtain and investigate properties of composite materials based on optically transparent methylmethacrylate-methacrylic acid copolymer and yellow luminophor PLY-7-11 activated by Ce^{3+} ions for light devices with blue LED application.

The methods used in the study: spectral-luminescent analysis, laser diffraction method, differential scanning calorimetry and thermogravimetry.

The results: Composites in the form of polymer films based on methacrylic polymers and luminophor PLY-7-11 with concentration in the range 1-30 % wt. was obtained. Excitation and photoluminescence (PL) luminophor spectra were changed in powder and polymeric composites. Luminophor spectra are the same at excitation wavelength (λ_{exc}) of 460 nm and represent wide bands in visible range with maximum at 566 nm. It was researched an influence of luminophor content and heating temperature on PL intensity (I_{PL}) of obtained materials. Temperature rise over 200 °C leads to I_{PL} decrease. Thermal analysis of samples was made to reveal a nature of processes taking place in luminophor and its compositions with polymer during heating. Possible reasons of observed changes are discussed. Composite compositions which are perspective for effective transformation of exciting blue emission were revealed.

Key words: white light-emitting diode, luminophore, composite material, luminescence excitation spectra, luminescence spectra, heat resistance.

Люминофор ФЛЖ-7-11 представлял собой желтый кристаллический порошок на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами Ce^{3+} . Зерна ЛФ имели эллиптическую форму с размерами от 0,3 до 35 мкм и удельную поверхность 1,7 м²/г. Структурные параметры ЛФ измеряли методом лазерной дифракции на приборе MASTERSIZER 2000–MALVERN. Для изготовления композиций ЛФ:полимер использовали оптически прозрачный в широком диапазоне длин волн сополимер метилметакрилата с метакриловой кислотой (СП ММА-МАК) [1], растворенный в органических растворителях. Концентрацию исследуемого ЛФ по отношению к раствору сополимера варьировали от 1 до 30 масс. %. Композитный материал получали в виде полимерных пленок по методике, описанной в работе [2]. Спектры возбуждения и спектры фотолюминесценции (ФЛ) измеряли на спектрофлуориметре CM2203 (SOLAR). Термический анализ образцов проводили на приборе NETZSCH STA 449C, скорость нагрева 1 °C/мин, атмосфера – воздух, интервал температур 20–250 °C.

На рис. 1 приведены нормированные спектры возбуждения исследуемого люминофора ФЛЖ-7-11 в порошке (рис. 1, кр. 1) и его композиции с СП ММА-МАК (рис. 1, кр. 2). Видно, что спектры полностью совпадают и имеют вид широких полос с максимумами на длинах волн 340 и 458 нм, обусловленных переходами в Ce^{3+} [3].

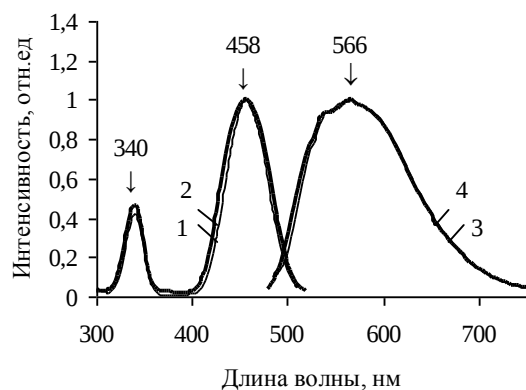


Рис. 1. Спектры возбуждения (кр. 1, 2) и спектры фотолуминесценции (кр. 3, 4) порошка ФЛЖ-7-11 (кр. 1, 3) и композита ФЛЖ-7-11:СП ММА-МАК (кр. 2, 4)

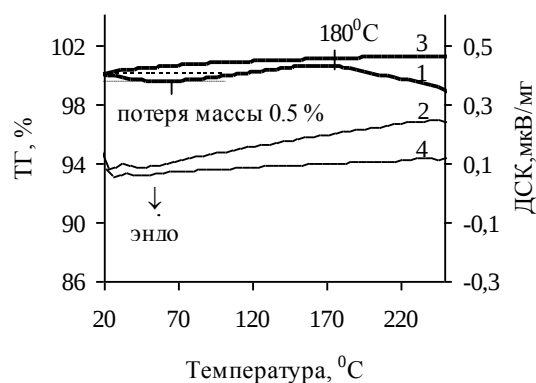


Рис. 2. Кривые ТГ (1, 3) и кривые ДСК (2, 4) порошка люминофора ФЛЖ-7-11 (кр. 3, 4) и композита состава ФЛЖ-7-11:СП ММА-МАК (кр. 1, 2)

Спектры ФЛ порошка ФЛЖ-7-11 (рис. 1, кр. 3) и композиции ФЛЖ-7-11 с СП ММА-МАК (рис. 1, кр. 4) также имеют одинаковый характер. Они представляют собой широкую полосу в видимой области с $\lambda_{\text{мак}} = 566$ нм, природу которой авторы работы [4] связывают с $5d-4f$ переходом в Ce^{3+} . Интенсивность ФЛ ($I_{\text{фл}}$) композитов состава ФЛЖ-7-11:СП ММА-МАК зависела от содержания люминофора. При увеличении концентрации ЛФ от 1 до 25 масс. % интенсивность излучения возрастала от 5 до 96 отн. ед., дальнейшее увеличение концентрации ЛФ до 30 масс. % практически не влияло на значение $I_{\text{фл}}$ (99 отн. ед.). Похожую зависимость $I_{\text{фл}}$ от содержания ЛФ наблюдали и для ранее исследованных полимерных композиций с люминофором АВВ-3 [2]. Причины снижения эффективности преобразования возбуждающего синего излучения в ФЛ при увеличении содержания ЛФ в композите обсуждены в работе [2].

Для композита состава ФЛЖ-7-11:СП ММА-МАК и порошкообразного ЛФ было исследовано влияние нагрева на $I_{\text{фл}}$. Результаты показали, что $I_{\text{фл}}$ образцов после прогрева при температуре 160°C в течение 10 часов практически не меняется. Повышение температуры прогрева до 200°C приводит к уменьшению $I_{\text{фл}}$ ФЛЖ-7-11 в порошке и полимере соответственно на 25 и 30 %. Для выявления характера возможных процессов в ЛФ и его композициях с полимером при нагревании проводили термический анализ образцов. Результаты представлены на рис. 2. Из данных ТГ видно (рис. 3, кр. 1), что при нагревании композита в интервале $20-80^\circ\text{C}$ наблюдается незначительная потеря массы, обусловленная удалением из образца сорбированных газов и паров. На кривой ДСК (рис. 3, кр. 2) этому процессу соответствуют слабо выраженные эндозффекты. При нагревании композита до температуры $\geq 180^\circ\text{C}$ потеря массы возрастает из-за выделения паров воды вследствие межмолекулярного сшивания полимера за счет взаимодействия карбоксильных групп по схеме: $\sim \text{ОСОН} + \text{НОСО} \sim \rightarrow : \sim \text{ОСОСО} \sim + \text{H}_2\text{O}$. Образующиеся молекулы воды, по-видимому, тушат фотолуминесценцию ФЛЖ-7-11 в композите. Другими причинами снижения $I_{\text{фл}}$ при нагреве образцов на воздухе может быть химическое взаимодействие поверхности ЛФ и полимера с окружающей средой, окисление церия и СП ММА-МАК на воздухе. Процессам окисления соответствует плавный подъем кривых ДСК (рис. 3, кр. 2, 4).

Таким образом, композиты состава ФЛЖ-7-11:СП ММА-МАК с содержанием ЛФ в пределах 20–25 масс. % перспективны для эффективного преобразования возбуждающего синего излучения при температурах не выше 180°C .

Авторы выражают благодарность Л.А. Егоровой за измерения методами ДСК и ТГ.

Исследование выполнено в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (проект 1491)

Список литературы

1. Серова В.Н. Полимерные оптические материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 384 с.
2. Еремина Н.С. Люминесцентные свойства композиции люминофор АWB-3 – полиметакрилат для светодиодов белого свечения / Н. С. Еремина, Г. М. Мокроусов // Изв. Вузов. Физика. 2014. Т. 57, №7/2. С. 43–45.
3. Varney C. R. On the optical properties of undoped and rare-earth-doped yttrium aluminium garnet single crystals / C.R. Varney, D.T. Mackay, S.M. Reda, F.A. Selim // Journal of Physics D: Applied physics Phys. 2012. Vol. 45. P. 1–6.
4. Dorenbos P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds // Journal of Luminescence. 2000. Vol. 91. P. 155–176.

References

1. Serova V.N. Polimernye opticheskie materialy. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii, 2011. 384 s.
2. Eremina N.S. Lyuminescentnye svoystva kompozicii lyuminofor AWB-3 - polimetakrilat dlya svetodiodov belogo svecheniya / N. S. Eremina, G. M. Mokrousov // Izv. Vuzov. Fizika. 2014. T. 57, №7/2. S. 43–45.
3. Varney C. R. On the optical properties of undoped and rare-earth-doped yttrium aluminium garnet single crystals / C.R. Varney, D.T. Mackay, S.M. Reda, F.A. Selim // Journal of Physics D: Applied physics Phys. 2012. Vol. 45. P. 1–6.
4. Dorenbos P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds // Journal of Luminescence. 2000. Vol. 91. P. 155–176.

УДК 546.05

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИАПАТИТА И ЕГО БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Жук Илья Вячеславович, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: zhukiv1993@mail.ru

Рассказова Людмила Алексеевна, аспирант кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: ly_2207@mail.ru

Коротченко Наталья Михайловна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: korotch@mail.ru

Гидроксиапатит (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ проявляет свойства уникальной биологической совместимости, а также активно стимулирует образование новой костной ткани и является одним из важнейших компонентов биоматериалов, применяющихся в качестве костных заменителей в восстановительной медицине. ГА вследствие его высокой биосовместимости и остеокондуктивности, легко поглощает белки, аминокислоты и другие вещества, которые в свою очередь способствуют адсорбции и колонизации бактерий. Для предотвращения бактериального роста на поверхности ГА в его структуру вводят ионы Ag^+ , обладающие бактерицидными свойствами. Поэтому, целью работы является исследование влияния ионов серебра на физико-химические свойства ГА и его биологическую активность. Проведено сравнение свойств серебромодифицированного ГА (AgGA), полученного жидкофазным методом в условиях СВЧ-воздействия, со свойствами немодифицированного синтетического ГА и ГА, модифицированного другими ионами (Mn^{2+} , Mg^{2+} , SiO_4^{4-}). Химическим методом по данным трилонометрического титрования ионов кальция в насыщенных при 20 °C растворах определена растворимость ($\text{C}_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^3$, моль/л) полученных порошков серебро-, магний-(MgGA), марганец-(MnGA), кремниймодифицированного гидроксиапатита (SiGA). Для исследования биологической активности полученных образцов AgGA , MgGA , MnGA , SiGA проведена серия опытов по формированию кальций-фосфатного слоя на поверхности этих образцов из SBF-раствора при $T = 37$ °C в течение 28 дней. Электронные спектры образцов, снятые по окончании каждых 7 суток эксперимента, свидетельствуют о

формировании кальций-фосфатного (КФ) слоя на образцах, кинетика которого представлена в виде зависимости кумулятивной концентрации ионов кальция и магния от времени; наибольшая скорость формирования КФ слоя характерна для AgГА.

Ключевые слова: гидроксиапатит, катионы серебра, серебромодифицированный, СВЧ-синтез, кальций-фосфаты, биоактивность.

EFFECT OF SILVER IONS ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE AND ITS BIOLOGICAL ACTIVITY

Ilya V. Zhuk, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: zhukiv1993@mail.ru

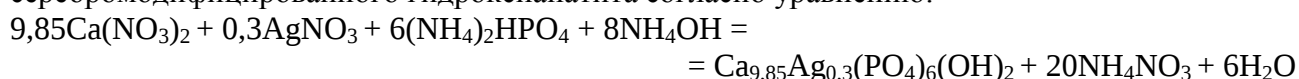
Lydmila A. Rasskazova, postgraduate student of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ly_2207@mail.ru

Natalya M. Korotchenko, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: korotch@mail.ru

Hydroxyapatite (HA) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ exhibits unique properties of biocompatibility and actively stimulates the formation of new bone. It is one of the most important compound of biomaterials which is increasingly being used as bone substitute in regenerative medicine. HA due to its high biocompatibility and osteoconductivity, easily absorbs proteins, amino acids and other substances, which in their turn contribute to adsorption and bacteria colonization. To prevent bacterial growth on the surface, Ag^+ ions, possessing bactericidal properties, are injected into the structure of HA. Therefore, the aim of this work is to study the effect of silver ions on the physicochemical properties of HA and its biological activity. The properties of the silver modified HA (AgHA) obtained by the liquid phase method in the microwave exposure were compared with the properties of the synthetic unmodified HA and HA modified by other ions (Mn^{2+} , Mg^{2+} , SiO_4^{4-}). By means of chemical method according to trilonometric titration of calcium ions in saturated solutions solubility ($\text{C}_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^3 \text{ mol/l}$) of powders silver-, magnesium-(MgHA), manganese-(MnHA) silicate modified hydroxyapatite (SiHA), obtained by the use of microwave synthesis, is determined. For investigation of biological activity of the obtained samples AgHA, MgHA, MnHA, SiHA a series of experiments on the formation of the calcium phosphate layer on the surface of these samples of SBF-solution was carried out for 28 days. Electronic spectra of samples, taken at the end of every 7 days of the experiment, indicate the formation of calcium phosphate (CP) layer on the samples, the kinetics of which is shown as a dependence of cumulative concentrations of calcium and magnesium ions on time; the highest rate of formation of the CP layer is typical of AgHA.

Keywords: hydroxyapatite, silver cations, silver modified, microwave synthesis, calcium phosphate, bioactivity.

В работе проведён жидкофазный синтез под воздействием СВЧ-излучения серебромодифицированного гидроксиапатита согласно уравнению:



Применение микроволновой (СВЧ) обработки, как способа воздействия на физико-химические процессы в растворе, в последнее время становится все более распространенным.

Нами установлено [1], что применение микроволнового излучения в ходе синтеза гидроксиапатита значительно ускоряет процесс, а также является менее затратным с экономической точки зрения.

Во время синтеза растворы исходных реагентов в стехиометрических соотношениях быстро смешивали и сразу подвергали воздействию микроволнового излучения с определённой мощностью в течение нескольких минут. Выпавший из раствора осадок отстаивали в течение 2 суток, отфильтровывали и сушили в печи при температуре 90 °С в течение 15 часов [2].

Химическим методом по данным трилометрического определения ионов кальция в присутствии эриохрома черного Т в качестве индикатора в насыщенных водных растворах определены значения растворимости ($\text{C}_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^3$, моль/л) полученных СВЧ-синтезом как непрокаленных порошков ГА, AgГА, MgГА, SiГА, MnГА, так и прокаленных при 450 °С.

Растворимость непрокаленного AgГА по сравнению с остальными образцами является самой низкой (табл.). При прокаливании образцов их растворимость уменьшается, в то время как у AgГА она увеличивается.

Для исследования биологической активности полученных прокаленных образцов модифицированного гидроксиапатита (AgГА, MgГА, SiГА, MnГА) проведена серия опытов по формированию кальций-фосфатного слоя из SBF-раствора в течение 28 дней при $T = 37^\circ \text{C}$ [3]. Из кинетических кривых (рис. 1) видно, что на поверхности AgГА адсорбция ионов кальция и магния идет быстрее, о чем свидетельствует высокая кумулятивная суммарная (ионов кальция и магния) концентрация адсорбированных на поверхности образцов ионов и высокая скорость процесса, оцененная по наклону кривой. Кинетические кривые для SiГА, MnГА, MgГА практически совпадают вследствие того, что природа ионов Mn^{2+} , Mg^{2+} , SiO_4^{4-} не влияет на формирование кальций-фосфатного слоя.

Значения растворимости в воде порошков ГА, AgГА, MgГА, SiГА, MnГА при $T = 25^\circ \text{C}$, pH 7, $I = 0.1$

Образец	$C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^3$, моль/л	
	Непрокаленный	Прокаленный при $T = 450^\circ \text{C}$
ГА	$1,59 \pm 0,03$	$1,35 \pm 0,12$
SiГА ($x = 0,33$)	$2,71 \pm 0,11$	$1,45 \pm 0,05$
AgГА ($x = 0,3$)	$1,26 \pm 0,08$	$1,67 \pm 0,03$
MnГА ($x = 0,12$)	$1,53 \pm 0,03$	$1,28 \pm 0,05$
MgГА ($x = 0,25$)	$2,04 \pm 0,07$	$1,02 \pm 0,09$

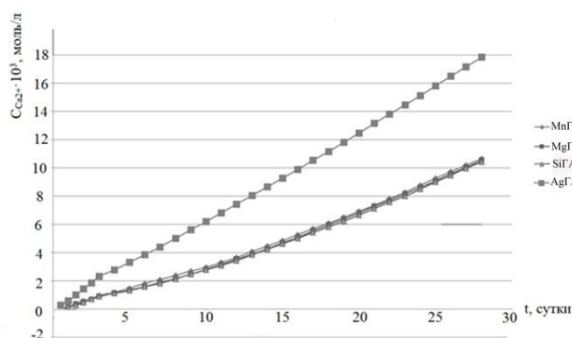


Рис. 1. Кумулятивные кривые накопления ионов кальция и магния на поверхности образцов ГА, AgГА, MgГА, SiГА, MnГА

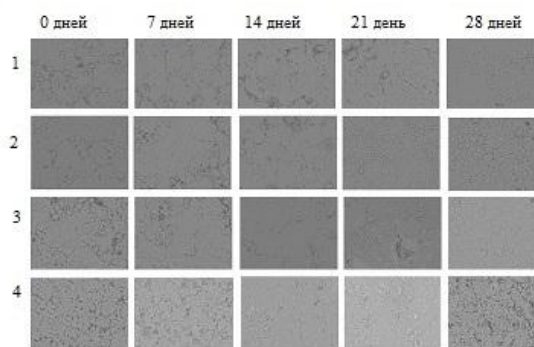


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности образцов. Увеличение 3000.

Динамика роста кальций-фосфатного слоя:
1 – SiГА, 2 – MnГА, 3 – MgГА, 4 – AgГА

Из полученных СЭМ-изображений (рис. 2) видно, что формирование кальций-фосфатного слоя происходит на всех образцах модифицированного ГА уже через 7 суток выдерживания их в SBF-растворе.

Выводы:

1) методом жидкофазного осаждения с использованием микроволнового излучения с последующим прокаливанием получен серебромодифицированный гидроксиапатит (AgГА); для него определена растворимость в воде при 20°C и оценена его биологическая активность. Проведен сравнительный анализ результатов исследований для AgГА с образцами ГА, модифицированного другими ионами.

2) установлено, что на поверхности AgГА адсорбция ионов кальция и магния идет быстрее, что говорит о более высокой активности AgГА по сравнению с другими образцами при формировании кальций-фосфатного слоя на их поверхности.

3) формирование кальций-фосфатного слоя на поверхности AgГА происходит уже через 7 суток выдерживания в SBF-растворе.

Список литературы

1. Пат. 2507151 Российская Федерация, C01 B25/32, H05 B6/64, C01 B33/00 способ получения кремниймодифицированного гидроксипатита с использованием СВЧ-излучения / Коротченко Н.М., Рассказова Л.А.; заявитель и патентообладатель НИ ТГУ – опубл. 20.02.14, Бюл. № 20 (II ч.). 2 с.
2. Баринов С.М., Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М.Баринов, В.С. Комлев М.: Наука, 2005. 204 с.
3. Kokubo T., How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? / T. Kokubo, H. Takadama // Biomaterials. 2006. Vol. 27, Is. 15. P. 2097-2915.
- 4.

References

1. Pat. 2507151 Rossiiskaya Federatsiya, C01 B25/32, H05 B6/64, C01 B33/00 sposob polucheniya kremniimodifichirovannogo gidroksyapatita s ispol'zovaniem SVCH-izlucheniya/ Korotchenko N.M., Rasskazova L.A.; zayavitel' i patentoobladatel' NI TGU – opubl. 20.02.14, Byl. № 20 (II ch.). 2 s.
2. Barinov S.M., Biokeramika na osnove fosfatov kal'chiya / S.M. Barinov, V.S. Komlev M.: Nauka, 2005. 204 s.
3. Kokubo T., How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? / T. Kokubo, H. Takadama // Biomaterials. 2006. Vol. 27, Is. 15. P. 2097-2915.

УДК 665.656.2;622.361.16

Pt-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ПИЛЛАРИРОВАННОМ АЛЮМИНИЕМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В ЖЕЛЕЗНОЙ ФОРМЕ В ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ n - ГЕКСАНА

Закарина Нэлли Аскарровна, д-р хим. наук, профессор зав. лабораторией катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Лаборатория катализаторов нефтепереработки, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

Волкова Лидия Диодоровна, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Лаборатория катализаторов нефтепереработки, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
E-mail: volkova_ld@rambler.ru

Айтуганова Шолпан Жумакановна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Лаборатория катализаторов нефтепереработки, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
E-mail: sh.aitugan@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью снижения расхода благородных металлов в составе бифункциональных катализаторов изомеризации n-алканов с использованием в качестве носителя пилларированного алюминием монтмориллонита в железной форме.

Цель работы: заключалась в определении активности низкопроцентных платиновых катализаторов, нанесенных на пилларированный алюминием монтмориллонит в железной форме в изомеризации n-гексана и отыскание корреляций активности с физико-химическими характеристиками катализаторов.

Методы исследования: БЭТ, ТПД аммиака, хроматография.

Результаты: приготовлены 0,05; 0,1 и 0,35 % Pt-катализаторы на носителе – пилларированном алюминием монтмориллоните в железной форме. Определены кислотные и текстурные характеристики контактов. Показаны высокая активность и селективность низкопроцентных Pt-катализаторов нанесенных на столбчатый монтмориллонит, и образование значительных количеств 2,2-диметилбутана.

Ключевые слова: изомеризация, n-гексан, катализатор, пилларированные алюминием монтмориллониты, 2,2-диметилбутан.

Pt-KATALYSTS ON ALUMINIUM PILLARED MONTMORILLONITE IN IRON FORM IN n-HEXANE HYDROISOMERIZATION

Nelly A. Zakarina, D.Sc., Professor, Head of laboratory of oil refining catalysts, D.V.Sokolsky Institute of organic catalysis and electrochemistry, laboratory of oil refining catalysts, 142, Kunaev Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

Lidia D. Volkova, Ph.D., Leading Researcher of laboratory of oil refining catalysts, Institute of organic catalysis after D.V.Sokolsky, laboratory of oil refining catalysts, 142, Kunaev Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: volkova_ld@rambler.ru

Sholpan Zh. Aituganova, Ph.D., Senior Researcher of laboratory of oil refining catalysts, Institute of organic catalysis after D.V.Sokolsky, laboratory of oil refining catalysts, 142, Kunaev Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: sh.aitugan@mail.ru

Relevance of the work caused by decreasing of concentration of noble metals consisting of bifunctional catalysts of n - alkanes isomerization with using pillared montmorillonite by aluminum as carrier in the iron form.

The main aim of the study: was the determination of the activity of low percentage platinum catalysts supported on aluminum pillared montmorillonite in the iron form in the n-hexane isomerization and identifying correlations between activity and physical-chemical properties of the catalysts.

The methods used in the study: (list the main methods) BET, TPD of ammonia, chromatography.

The results: 0,05; 0,1 and 0,35 % Pt-catalysts based on aluminium pillared montmorillonite are prepared. The acidic and textural characteristics of contacts are defined. The high activity and selectivity of low percentage Pt – catalysts supported on pillared montmorillonite were shown.

Key words: isomerization, n-hexane, catalyst, pillared by aluminium montmorillonites, 2,2-dimethylbutane

Разработка катализаторов изомеризации n-алканов с пониженным содержанием платины – актуальная задача. В качестве носителя широкое распространение получили пилларированные монтмориillonиты.

В таблице 1 приведены данные по изменению активности бесцеолитного Pt/Al(2,5)FeHMM контакта при уменьшении содержания платины.

Таблица 1

Изомеризация n-гексана на Pt/Al(2,5)FeHMM-катализаторах с варьируемым содержанием платины

Pt, мас %	T, °C	α , %	S_{C6} , %	S_{C6+} , %	Выход продуктов реакции, %								
					$C_1 - C_4$	C_5	2,2 ДМБ	2 МП+ 3МП	2,2 ДМП + 2,4 ДМП	2,2,3 ТМБ	2,2,4 ТМП	3ЭП+ 2МГ	n-Гп
0,35	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	300	16,6	81,3	97,7	0,2	0,0	7,8	6,2	2,23	0,0	0,1	—	0,1
	350	23,5	86,7	97,8	0,3	0,0	12,4	9,0	0,18	1,4	0,1	—	0,1
	400	40,4	88,5	96,7	0,3	0,0	19,6	17,8	0,8	1,7	0,1	—	0,1
0,1	250	6,3	49,2	100	—	—	1,0	2,1	—	3,2	—	—	—
	300	12,0	58,3	100	—	—	2,9	4,1	—	5,0	—	—	—
	350	12,5	68,8	100	—	—	4,3	4,3	—	3,9	—	—	—
	400	17,6	69,9	97,2	0,3	0,1	6,5	5,8	0,5	4,0	—	0,3	0,1
0,05	250	12,1	48,8	100	—	—	1,9	4,0	—	6,2	—	—	—
	300	12,9	51,2	100	—	—	2,3	4,3	—	6,3	—	—	—
	350	14,7	54,4	98,0	0,2	—	3,5	4,6	0,1	6,3	—	—	—
	400	16,0	55,6	97,5	0,2	—	4,1	4,9	0,4	6,2	—	0,1	—

Уменьшение содержания платины от 0,35 до 0,1 и 0,05 масс. % приводит к снижению конверсии n-гексана при 400 °C от 40,4 до 17,6 и 16,0 % для 0,35; 0,1 и 0,05 % Pt-катализаторов, соответственно. Селективность по C_6 -изомерам уменьшается от 88,5 до 69,9 и

55,6 % для тех же концентраций платины при сохранении высокой селективности по C_{6+} – изомерам от 96,7 до 100 %. Из анализа данных следует также, что разница в селективности по C_{6+} и C_6 -изомерам максимальна (41,9 %) для низкопроцентных катализаторов, что, видимо свидетельствует о большом вкладе побочных процессов в изомеризацию н-гексана с образованием изо- C_7 и C_8 -углеводородов. Для 0,1% – катализатора разница в селективностях составляет 27,3 % а для 0,35 % – контакта – 8,2%. Доля C_6 -диизомеров для 0,35 % Pt/Al(2,5)FeHMM – композита составляет 45,5 %. Следует отметить, что прямой корреляции активности с текстурными характеристиками Pt/AlFeHMM- контактов выявить не удалось. Удельные поверхности контактов составляют 123,4 м²/г для 0,35 % – Pt-контакта, 207,5 м²/г – для 0,1% и 156,1 м²/г – для 0,05 % образца. Самое большое число мезопор (37,1%) – у 0,35% – Pt- катализатора.

В таблице 2 приведены данные по кислотности исследуемых катализаторов, ранее полученные нами в [1] в зависимости от содержания платины. Разделение к.ц. по силе проведено в соответствии с [2].

Таблица 2

Кислотность Pt/Al(2,5)FeHMM катализатора в зависимости от содержания платины

Образец	Содержание	Кислотные центры (к. ц.)			
		Слабые до 200 °С	Средние 200–300 °С	Сильные > 300 °С	Общая кислотность
(0,35%)Pt/Al(2,5) FeHMM	%	35,4	20,9	43,7	100,0
	мкмоль NH ₃ /г КТ	126,0	74,2	154,3	354,5
(0,1%)Pt/Al(2,5) FeHMM	%	36,4	22,8	40,8	100,0
	мкмоль NH ₃ /г КТ	118,6	74,3	133,0	325,9
(0,05%)Pt/Al(2,5) FeHMM	%	47,5	18,7	33,8	100,0
	мкмоль NH ₃ /г КТ	155,0	61,2	110,3	326,5

Из приведенных данных можно видеть, что количество слабых к.ц. с ростом содержания платины уменьшается с 47,5 % у 0,05 % Pt/Al(2,5) FeHMM до 35,4 % у 0,35 %. Pt/Al(2,5)FeHMM, в то время как количество сильных к.ц. растет на 10 %. Максимальное количество средних к.ц. найдено на 0,1 % Pt/Al(2,5)FeHMM- катализаторе. Интересно, что четкая корреляция активности в ряду Pt-катализаторов на Al(2,5)FeHMM с изменяющимся содержанием металла наблюдается с числом сильных кислотных центров.

Оптимальным катализатором процесса является 0,35 % Pt/Al(2,5)FeHMM. Поскольку Pt/AlFeHMM-катализаторы проявляют достаточно высокую активность в изомеризации н-гексана, полученная информация об их пористой структуре, кислотности может оказаться полезной при практическом использовании контактов.

Список литературы

1. Закарина Н.А. Изомеризация н-гексана на низкопроцентных Pt-катализаторах, нанесенных на пилларированный алюминием монтмориллонит в железной форме. / Н.А.Закарина, Л.Д.Волкова, Ш.Ж.Айтуганова, А.К.Акурпекова, Д.А.Жумадуллаев, А.С.Яскевич, А.А.Шаповалов // Доклады НАН РК. 2015. № 1. С. 117-124.
2. Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Гольдфарб Ю.Я. Создание эффективных цеолитсодержащих катализаторов для процессов нефтепереработки и нефтехимии. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 40, № 4. С. 628–635.

References

1. Zakarina N.A. Izomerizaciya n-geksana na nizkoprocenitnyh Pt-katalizatorah, nanesennyh na pillarirovannyj alyuminiem montmorillonit v zheleznoj forme. / N.A.Zakarina, L.D.Volkova, Sh.Zh.Ajtuganova, A.K.Akurpekova, D.A.Zhumadullaev, A.S.Yaskevich, A.A.Shapovalov // Doklady NAN RK. 2015. No 1. С. 117-124.

2. Abramova A.V., Slivinskij E.V., Gol'dfarb Ju. Ja. Creation of effective zeolite containing catalysts for oil refining and petrochemistry processes. // Kinetika i kataliz. 2005. Vol. 40, №No 4. P. 628 – 635

УДК 548.735.7:[546.74+546.56]

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Захаров Юрий Александрович, чл. корреспондент РАН, д-р хим. наук, заведующий кафедрой химии твердого тела, Кемеровский госуниверситет, химический факультет, 650043, Кемерово, Красная, 6, зав. лаб. лабораторией неорганических материалов, Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 650000, Кемерово, пр. Советский, 18, E-mail: zaharov@kemsu.ru

Пугачёв Валерий Михайлович, канд. хим. наук, доцент кафедры химии твердого тела, Кемеровский государственный университет, химический факультет, 650043, Кемерово, Красная, 6, E-mail: zaharov@kemsu.ru

Еременко Николай Кондратьевич, д-р хим. наук, профессор лаборатории неорганических материалов, Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 650000, Кемерово, пр. Советский, 18, E-mail: iccms_id@rambler.ru

Датий Ксения Алексеевна, канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории неорганических материалов, Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 650000, Кемерово, пр. Советский, 18, E-mail: datiy-kseniya@mail.ru

Вальнюкова Анастасия Сергеевна, аспирант лаборатории неорганических материалов, Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 650000, Кемерово, пр. Советский, 18, E-mail: nastya711@bk.ru

Попова Анна Николаевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Кемеровского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук, 650000, Кемерово, пр. Советский, 18, E-mail: h991@yandex.ru

Богомяков Артем Степанович, канд. хим. наук, научных сотрудник Института «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск, Россия, E-mail: zaharov@kemsu.ru

Актуальность работы заключается в проведенном анализе особенностей свойств наноразмерных и наноструктурированных полиметаллов и перспектив их использования в качестве полифункциональных материалов.

Целью работы являлся аналитический обзор полученных авторами новых результатов в области структурно-фазовых особенностей полиметаллов, связанных с их наноразмерностью, и обусловленной этим специфика магнитных свойств систем.

Методы исследования: рентгеновская дифрактометрия, электронная микроскопия, SQUID-магнитометрия.

Результаты: рассмотрена морфология частиц и типовые особенности диаграмм фазовых состояний наноструктурированных систем Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Co-Ni, Co-Ni, Cu-Ni и Ni-Cd в сравнении с их фазовыми диаграммами, а также морфология наноразмерных частиц Ni/Au, Co/Au, Cu/Au типа «ядро-оболочка» и зависимости магнитных свойств перечисленных систем от химических, фазовых составов и некоторых видов обработки.

Ключевые слова: наноструктурированные полиметаллы, наноразмерные частицы, диаграммы фазовых состояний, магнитные свойства.

NANOSTRUCTURE AND NANOSIZE POLYMETALLIC SYSTEMS FOR CREATION ON THEIR BASE OF NEW MULTIFUNCTIONAL MATERIALS

Yuriy A. Zaharov, corresponding member of RAS, D. Sc., Professor, Honored worker of science of the Russian Federation, Chairman of the Department of Solid State Chemistry at the Faculty of Chemistry, 6, Krasnaya Street, Kemerovo, 650043, Russia, Laboratory of Inorganic Nanomaterials, Institute of Coal

Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS, 18, Sovietsky Avenue, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: zaharov@kemsu.ru

Valeriy M. Pugachev, Ph.D, Associate Professor of the Department of Solid State Chemistry at the Faculty of Chemistry, 6, Krasnaya Street, Kemerovo, 650043, Russia, E-mail: zaharov@kemsu.ru

Nikolay K. Eremenko, D. Sc., Professor, Laboratory of Inorganic Nanomaterials, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS, 18, Sovietsky Avenue, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: zaharov@kemsu.ru

Kseniya A. Datiy, Ph.D, Researcher at the Laboratory of Inorganic Nanomaterials, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS, 18, Sovietsky Avenue, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: datiy-kseniya@mail.ru

Anna N. Popova, Ph.D, Senior Researcher, Kemerovo Scientific Centre of SB RAS, 18, Sovietsky Avenue, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: h991@yandex.ru

Anastasiya S. Valnyukova, postgraduate student at the Laboratory of Inorganic Nanomaterials, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS, 18, Sovietsky Avenue, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: nastya711@bk.ru

Artem S. Bogomyakov, Ph.D, Researcher, The Scientific research institute of the International tomographic center SB RAS, Novosibirsk, Russia, E-mail: zaharov@kemsu.ru

Relevance of the work is analyzing of the features of nanoscale and nanostructured multicomponent metal systems. Search its prospects as multifunctional materials is no less important.

The main aim of the study is to perform an analytical overview of obtained by authors results in the field of structural and phase features of multicomponent metal systems related to its nanoscale, and as a result the specificity of the magnetic properties of systems.

The methods used in the study: are X-ray powder diffraction, electron microscopy, SQUID-magnetometry.

The results: the particle morphology and typical characteristics of the phase states diagrams of nanostructured systems Fe–Co, Fe–Ni, Fe–Co–Ni, Co–Ni, Cu–Ni and Ni–Cd are compared with phase diagrams for bulk systems; in addition, the morphology of the "core-shell" nanoparticles Ni/Au, Co/Au, Cu/Au and its magnetic properties in depending on their chemical, phase compositions of systems and of some kinds of treatment are presented.

Key words: nanostructured multicomponent metal systems, nanoparticles, phase diagrams, magnetic properties.

В настоящее время масштабы практического использования полиметаллических систем в наноструктурированном (НС) или наноразмерном (НРС) состояниях контрастно ниже объемов применения металлических массивных сплавов, несмотря на признанную перспективность использования наносистем во многих областях современной техники: микроэлектронике, медицине, магнитотехнике, катализе и т.д. [1–5].

В основе этого – относительно слабая изученность процессов получения и свойств низкоразмерных полиметаллических систем.

Обобщение результатов, полученных авторами доклада и частично изложенных в [6–10] позволяет рассмотреть вопрос о специфичных для каждой изученной системы и что более важно – об общих особенностях свойств наноразмерных многокомпонентных металлов и о перспективах использования таких систем в качестве функциональных материалов.

1. Построение на основе результатов рентгеновской дифрактометрии диаграмм фазовых состояний (ДФС) дало основание для введения понятия эффективных температур, характеризующих энергонасыщенность НС полиметаллов. Для систем Fe–Co, Fe–Ni, Co–Ni, Fe–Co–Ni их ДФС соответствуют фазовым диаграммам соответствующих макроразмерных, равновесных систем при таких, специфичных для каждой системы (повышенных) температурах (примеры на рис. 1).

2. Общим для НС полиметаллов, получаемых при быстропотекающем жидкофазном восстановлении прекурсоров, является формирование неравновесных твердых растворов на основе структур каждого из компонентов, отсутствующих на фазовых диаграммах. Эффект более выражен при получении НР систем, содержащих компоненты с существенно различными значениями окислительно-восстановительных потенциалов (системы Ni–Cu, Ni–Cd, Fe–Pt).

3. В ряде случаев (для Fe–Co–Ni на рис. 1) в НР системах формируются запрещенные правилом фаз Гиббса для равновесных состояний и естественно, отсутствующие на фазовых диаграммах многофазные области (для Fe–Co–Ni трехфазная ГПУ+ГЦК+ОЦК).

4. Специфично протекают процессы формирования интерметаллидов. В массивных биметаллах Fe–Co, Fe–Ni интерметаллиды устойчивы лишь в области относительно низких температур; в НР состоянии, характеризующемся ввиду неравновесности и энергонасыщенности эффективными температурами, близкими к пределу устойчивости интерметаллидов (рис. 1), они не обнаружены. В то же время, в НС биметаллах Ni–Cd, Fe–Pt, макроразмерные аналоги которых содержат устойчивые интерметаллиды, они также существуют. Однако, механизм их формирования является своеобразным и основан на трансформации неравновесных, обогащенных более благородным компонентом твердых растворов при повышении температуры.

5. Установленная специфика фазовых составов и кристаллических структур полиметаллических НС систем, связанная с их наноструктурированностью и неравновесностью, определяет своеобразие других свойств таких систем и ввиду этого – перспективность использования их в качестве новых функциональных и полифункциональных материалов.

Ввиду установленного существенного влияния химического, фазового составов, а также условий получения и обработки НС систем Fe–Co и Fe–Co–Ni (широкоиспользуемые в технике ферромагнитные материалы) оказывается возможным в широких пределах изменять их основные магнитные характеристики: намагниченность насыщения (вплоть до величин близких к теоретически предельным) и величину коэрцитивной силы (в пределах 1000–25 Э), т.е. получать системы в магнитотвердом, либо в магнитомягком состояниях (рис. 2).

Используя эффект формирования неравновесных твердых растворов, удастся получать НС магнитные биметаллы, содержащие диамагнитный компонент в количествах, при которых макроразмерные аналоги являются в целом диамагнитными (системы Cu–Ni и Cd–Ni).

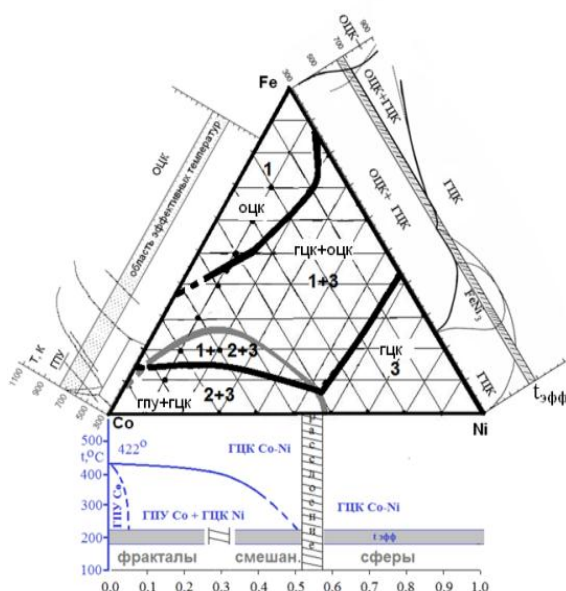


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний наноструктурированной системы Fe–Co–Ni в сопоставлении с ДФС и ФД двухкомпонентных систем Fe–Co, Fe–Ni, Co–Ni

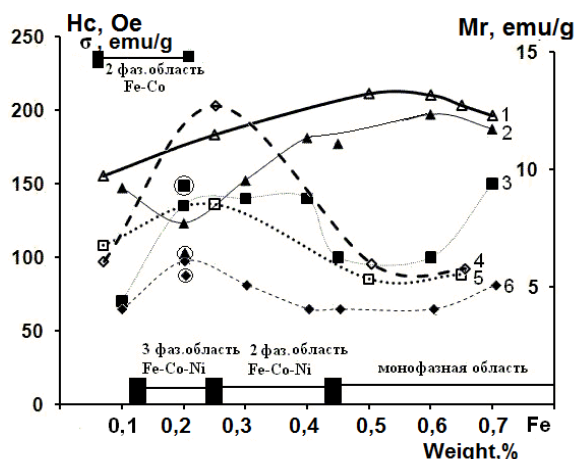


Рис. 2. Зависимости при 300К магнитных свойств от химического и фазового составов Fe–Co и Fe–Co–Ni, 1,2 – намагниченность насыщения σ ; 3,5 – коэрцитивная сила H_c ; 4,6 – остаточная намагниченность M_r в НС Fe–Co(1, 4, 5) и Fe–Co–Ni (2, 3, 6), содержащей 10 масс. % Ni

6. Для медицины (гипертермия с магнитной доставкой материала к мишени) и высокоплотной записи информации значительный интерес представляет получение НР систем типа «ядро-оболочка». Структуры «ядро (Fe, Co, Ni) – оболочка (Au)», были впервые синтезированы в последовательных реакциях восстановления водных растворов прекурсоров – электролитического замещения металлов. Методами просвечивающей электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и спектродифракции были изучены формо-размерные характеристики и морфология частиц.

Наиболее упорядоченные частицы Ni/Au, полученные в оптимизированных условиях, сферической формы, диаметром 6–9 нм, с размерами Ni-ядра около 7 нм, толщиной Au-оболочки 1,5–2 нм и весьма узким распределением по размерам.

Измерениями магнитных характеристик установлено суперпарамагнитное состояние Ni, Co – ядер и достаточно высокие величины намагниченности насыщения; рассчитанные из измеренных в циклах FC–ZFC температур блокировки размеры суперпарамагнитных ядер (Ni, Co) удовлетворительно согласуются с результатами электронной микроскопии высокого разрешения и модельными расчетами, выполненными с использованием данных малоуглового рентгеновского рассеяния, изложенное позволяет рассматривать полученные структуры в качестве перспективных в медицинской гипертермии.

В целом формируется направление использования НС полиметаллических систем переходных металлов в качестве новых материалов магнитотехники, техники СВЧ и медицине.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП Кем НЦ СО РАН, при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-31648 мол_а) и Министерства образования и науки РФ (госзадание 2014/64).

Список литературы

1. Чеченин Н.Г. Магнитные наноструктуры и их применение. М.: Грант Виктория ТК, 2006. 166 С.
2. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
3. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010.
4. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А. И. Гусев, А. Л. Иванов. Екатеринбург: Уро РАН, 1998. С.17.
5. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии /С.П. Губин // Российский химический журнал. 2000. Т. XLIV, № 6. С. 23–31.
6. Zaharov Yu.A., Pugachev V.M. , Popova A.N. Chemical synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe–Co alloys. // Materials Letters. 2012. Vol. 74. P. 173–175.
7. Попова А.Н. Синтез и физико-химические свойства наноразмерных систем Fe – Co и Fe – Ni. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2011.
8. Датий К.А., Захаров Ю.А., Хицова Л.М. Термостимулируемые процессы на поверхности наноструктурированных порошков Fe–Co–Ni // Вестник Кемеровского государственного университета. 2014. № 3–3. С. 184–188.
9. Еременко Н.К. Синтез и морфология биметаллических наночастиц со/ау со структурой ядро-оболочка / Н.К. Еременко, В.Г. Додонов, Ю.А. Захаров, И.И. Образцова, А.Н. Еременко // Вестник Кемеровского государственного университета. 2014. № 3–3. С. 189–194.
10. Захаров Ю.А. Структура наноразмерных биметаллов Fe–Co и Fe–Ni / Ю.А. Захаров, В.М. Пугачев, В.В. Кривенцов, А.Н. Попова, Б.П. Толочко, А.С. Богомяков, В.Г. Додонов, Ю.В. Карпушкина // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77, № 2. С. 164.

References

1. Chechenin N.G. Magnitnye nanostruktury i ih primeneniye. M.: Grant Viktoriya TK, 2006. 166 S.
2. Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L. Nanomaterialy: uchebnoye posobie. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2008.
3. Eliseev A.A., Lukashin A.V. Funktsional'nye nanomaterialy. M.: Fizmatlit, 2010.
4. Gusev A. I. Nanokristallicheskie materialy: metody polucheniya i svoystva / A. I. Gusev, A. L. Ivanov. Ekaterinburg: Uro RAN, 1998. C. 17.
5. Gubin S.P. Chto takoe nanochastica? Tendencii razvitiya nanohimii i nanotekhnologii /S.P. Gubin // Rossijskij himicheskij zhurnal. 2000. T. XLIV, No 6. S. 23–31.

6. Zaharov Yu.A., Pugachev V.M., Popova A.N. Chemical synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe–Co alloys. // Materials Letters. 2012. Vol. 74. P. 173–175.
7. Popova A.N. Sintez i fiziko-himicheskie svoystva nanorazmernykh sistem Fe – Co i Fe – Ni. Avtoref. diss. ... kand. him. nauk. Kemerovo, 2011.
8. Datij K.A., Zaharov Yu.A., Hicova L.M. Termostimuliruemye processy na poverhnosti nanostrukturirovannykh poroshkov Fe – Co – Ni // Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta. 2014. No 3–3. S. 184–188.
9. Eremenko N.K. Sintez i morfologiya bimetallicheskih nanochastich co/au so strukturoj yadro-obolochka / N.K. Eremenko, V.G. Dodonov, Yu.A. Zaharov, I.I. Obrazcova, A.N. Eremenko // Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta. 2014. No 3–3. S. 189–194.
10. Zaharov Yu.A. Struktura nanorazmernykh bimetallov Fe–So i Fe–Ni / Yu.A. Zaharov, V.M. Pugachev, V.V. Krivencov, A.N. Popova, B.P. Tolochko, A.S. Bogomyakov, V.G. Dodonov, Yu.V. Karpushkina // Izvestiya Rossijskoj akademii nauk. Seriya fizicheskaya. 2013. T. 77, No 2. S. 164.

УДК 546(59+26):54.05:544.65

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КЛАСС ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Захаров Юрий Александрович, чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела, Кемеровский государственный университет, химический факультет, 650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, E-mail: zaharov@kemsu.ru

Воропай Александр Николаевич, инженер-исследователь, Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18, E-mail: aleksvorop@mail.ru

Сименюк Галина Юрьевна, канд. хим. наук, науч. сотр., Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18, E-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

Пугачев Валерий Михайлович, канд. хим. наук, доцент кафедры химии твердого тела, Кемеровский государственный университет, химический факультет, 650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, E-mail: vm1707@mail.ru

Додонов Вадим Георгиевич, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. кафедры химии твердого тела, Кемеровский государственный университет, химический факультет, 650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, E-mail: 233191@mail.ru

Самаров Александр Владимирович, канд. хим. наук, науч. сотр., Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18, E-mail: barnakov@rambler.ru

Пузынин Андрей Владимирович, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр., Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18, E-mail: doran@ngs.ru

Актуальность работы обусловлена признанной перспективностью использования наноструктурированных композитов (НСК) во многих областях современной техники и технологий (катализаторы, химические сенсоры, электродные материалы, в том числе в ионисторах и др.) и вместе с этим нерешенностью проблемы формирования НСК в виде структур, наполненных декорирующими поверхность (в том числе поверхность пор), сложенными из нанотолщинных кристаллитов квазиупорядоченных веществ или соединений, без значительного ухудшения при этом параметров пористой структуры матриц.

Цель работы заключалась в получении НСК Au/C, Ni(OH)₂/C, Mn_xO_y/C, обладающих высокоразвитой пористостью, и изучении влияния ряда факторов на параметры пористой структуры, формо-размерные характеристики частиц наполнителей и электроемкостные характеристики НСК-электродов.

Методы исследования: рентгеновская дифракция, включая малоугловое рассеяние излучения, рентгенофлуоресцентный элементный анализ, низкотемпературная сорбция азота, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Результаты: Методами пропитки матриц растворами прекурсоров с последующим восстановлением их С-матрицами, либо добавляемыми восстановителями, осаждением в щелочной среде получены НСК Mn_xO_y/C , Au/C и $Ni(OH)_2/C$ соответственно. Показано, что варьированием условий синтеза можно регулировать размеры и форму нанокристаллитов наполнителей, в том числе осаждать их в виде плоских кристаллитов, декорирующих поверхность матриц. Установлено, что электроды, содержащие оптимальные концентрации активных наполнителей и сохраняющие высокую пористость, обладают высокой электроемкостью.

Ключевые слова: наноструктурированные композиты, пористые углеродные матрицы, наночастицы, гидроксид никеля, золото, электродные материалы, суперконденсаторы

NANOSTRUCTURED COMPOSITES BASED ON HIGHLY POROUS CARBON MATRICES – A PROMISING CLASS OF POLYFUNCTIONAL MATERIALS

Yuri A. Zakharov, Corresponding Member of RAS, Head of Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University, Chemistry Department, 6, Krasnaya Street, Kemerovo, 650043, Russia, E-mail: zaharov@kemsu.ru

Aleksander N. Voropay, Research Engineer, Institute of Coal Chemistry and Material Science, 18, Sovetskii Avenue, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: aleksvorop@mail.ru

Galina Yu. Simenyuk, Ph.D., Researcher, Institute of Coal Chemistry and Material Science, 18, Sovetskii Avenue, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

Valery M. Pugachev, Ph.D., Associate Professor of Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University, Chemistry Department, 6, Krasnaya Street, Kemerovo, 650043, Russia, E-mail: vm1707@mail.ru

Vadim G. Dodonov, Ph.D., Senior Researcher of Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University, Chemistry Department, 6, Krasnaya Street, Kemerovo, 650043, Russia, E-mail: 233191@mail.ru

Aleksander V. Samarov, Ph.D., Researcher, Institute of Coal Chemistry and Material Science, 18, Sovetskii Avenue, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: doran@ngs.ru

Andrey V. Puzynin, Researcher, Institute of Coal Chemistry and Material Science, 18, Sovetskii Avenue, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: doran@ngs.ru

Relevance of the work is due to recognized prospects to use nanostructured composites (NSC) in many areas of modern engineering and technology (catalysts, chemical sensors, electrode materials, including supercapacitors, et al.), and with the unresolved problems of formation of the NSC in the form of structures, filled with quasi-films of substances or compounds, which decorate surface (including pore surfaces) and are folded from nanothickness crystallites, without significant deterioration of the structure parameters of porous matrices.

The main aim of the study is the synthesis of Au/C , $Ni(OH)_2/C$, Mn_xO_y/C NSC, having a highly porosity, and estimation of the influence of several factors on the porous structure parameters, shape and size characteristics of filler particles, and electrocapacitive behavior of NSC electrodes.

The methods used in the study: X-ray diffraction, including small-angle X-ray scattering, fluorescent elemental analysis, low-temperature nitrogen adsorption, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy

The results: Mn_xO_y/C , Au/C and $Ni(OH)_2/C$ NSC have been prepared by impregnation of matrix with precursor solution followed by reduction of it with C- matrix, or a reducing agent, precipitation in alkaline medium. It is shown that due to varying of the synthesis conditions one can control the size and shape filling nanocrystallites, including precipitating them in the form of flat crystallite, which decorate matrix surface. It is found out that electrodes, having the optimum concentrations of active fillers, and storing high porosity, have a high electrical capacitance.

Key words: nanostructured composites, porous carbon materials, nanoparticles, nickel hydroxide, gold, electrode materials, supercapacitors

В докладе обобщены полученные авторами результаты [1, 2] в области формирования НСК на основе разработанных в ИУХМ СО РАН высокопористых углеродных матриц (ВПУМ), обладающие рядом преимуществ по сравнению с известными аналогами [3–5]:

- относительная простота технологии получения в сочетании с низкой стоимостью и доступностью сырья (особенно ВПУМ, получаемые из естественно окисленного каменного угля);

- весьма высокие параметры пористой структуры ($S_{уд}$ 1100–2500 м²/г, объем пор 0,7–3,0 см³/г для разных видов) и низкое содержание примесей;

- формирование наполнителей (Au , $\text{Ni}(\text{OH})_2$) в виде нанотолщинных кристаллитов на поверхности ВПУМ, с сохранением высоких параметров пористой структуры.

Типичные дифрактограммы нанокompозитов представлены на рис. 1.

Элементным и рентгенофазовым анализом установлено низкое содержание в НСК примесей.

Анализ профилей рентгеновских рефлексов показал выраженную анизометричность кристаллитов Au и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – формирование их в виде вытянутых по оси C пластинок толщиной 4–9 нм и размерами по оси C 15–40 нм для разных режимов синтеза и содержания наполнителей.

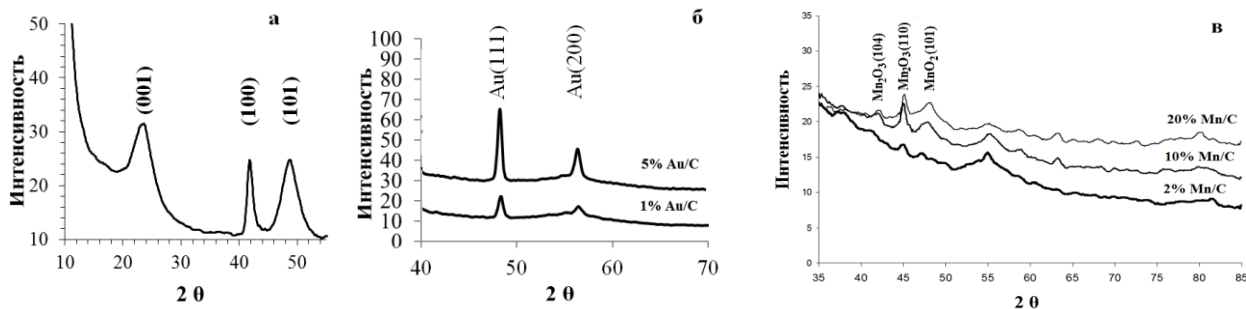


Рис. 1. Дифрактограммы нанокompозитов: $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ (а), Au/C (б) и $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$ (в)

Сопоставление функций распределения неоднородностей (нанокристаллитов) по размерам (рис. 2) с рассчитанными из изотерм сорбции распределениями по размерам пор в нанокompозитах показывает, что кристаллиты осаждаются в основном на поверхности мезопор ВПУМ. В то же время из сравнения оцененных объемов осажденных наполнителей (при установленных содержаниях их, формо-размерных характеристиках кристаллитов и известной плотности) с величинами уменьшения объемов мезопор следует, что реализуется также частичная блокировка пор ВПУМ кристаллитами наполнителей (негативный процесс).

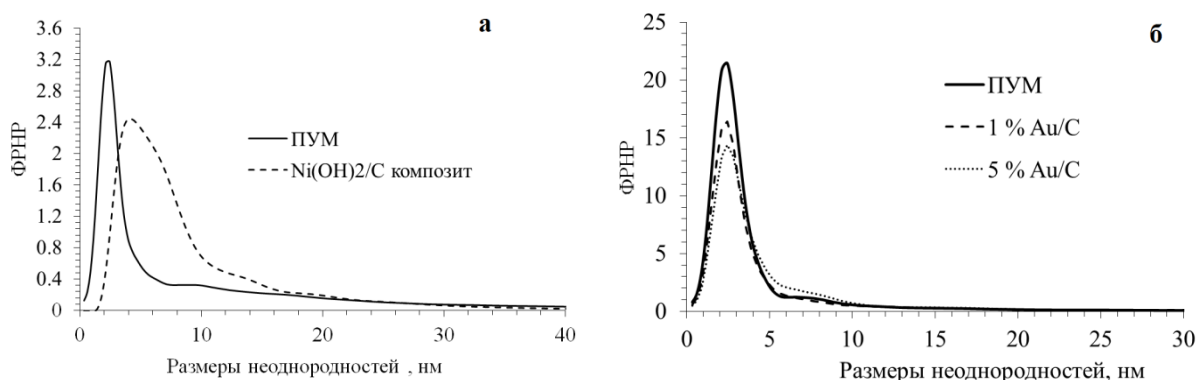


Рис. 2. Функции распределения неоднородностей по размерам в композитах: $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ (а) и Au/C (б)

Для оптимизированных по этим факторам условиях синтеза НСК найдены методом циклической вольтамперометрии зависимости емкости композитных электродов от скорости сканирования потенциала (рис. 3).

Установлено, что емкость композитных электродов значительно (в 1,5–2,5 раз) выше емкости электродов на основе исходной матрицы (около 180 Ф/г). Для всех образцов наблюдается уменьшение емкости при увеличении скорости сканирования, что характерно и для самой матрицы. Это может быть обусловлено заторможенностью фарадеевских процессов, в том числе за счет медленной диффузии ионов электролита в мелких мезопорах и в микропорах.

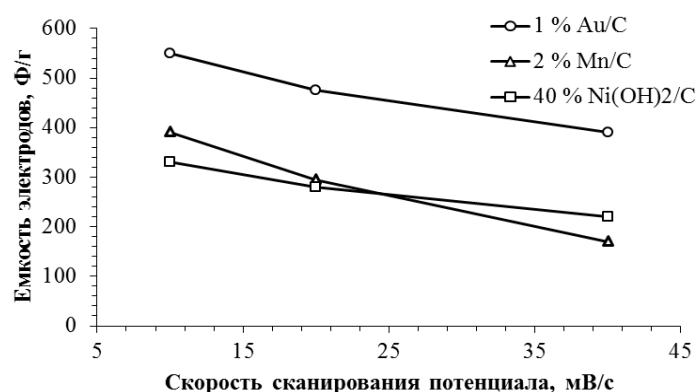


Рис. 3. Зависимость емкости композитных электродов от скорости сканирования

Наиболее высокая емкость наблюдалась для композитов Au/C, это может быть обусловлено более высокими электропроводностью и работой выхода электрона из золота по сравнению с углеродом, что должно приводить соответственно к увеличению величины накопленного заряда и снижению внутреннего сопротивления ячейки ионистора.

Выполненные эксперименты показали высокую перспективность развития исследований по созданию электродных материалов ионисторов на основе полученных НСК. Необходимы дальнейшие работы в направлении возможно более полного декорирования поверхности пор ВПУМ 2D- пленками наполнителей и снижения эффекта закупорки пор.

Список литературы

1. Сименюк Г. Ю. Электродные материалы суперконденсаторов на основе наноструктурированных золото-углеродных композитов / Г.Ю. Сименюк, Н.В. Павелко, А.В. Пузынин, В.Г. Додонов, Т.С. Манина, З.Р. Исмагилов // Вестник Кемеровского государственного университета. 2014. № 3–3. С. 242–245.
2. Воропай А. Н. Влияние ультразвука на размеры частиц аморфного гидроксида никеля, полученного на пористом углеродном носителе / А. Н. Воропай, В. Г. Додонов, А. В. Самаров // Вестник Кемеровского государственного университета. 2014. № 3–3. С. 181–184.
3. Wang G. A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors / G. Wang, L. Zhang, J. Zhang // Chemical Society Reviews. 2012. Vol.41. P. 798–828.
4. Wang Yu-T. Synthesis of Nanostructured Mesoporous Manganese Oxides with Three-Dimensional Frameworks and Their Application in Supercapacitors // Yu-T. Wang, A.-H. Lu, H.-L. Zhang, W.-C. Li. // Journal of Physical Chemistry C. 2011. Vol. 115. P. 5413–5421.
5. Scott C. L. Nanogold Spacing of Stacked Graphene Nanofibers for Supercapacitors / C. L. Scott, M. Pumera // Electroanalysis. 2011. Vol. 23, Is. 4. P. 858–861.

References

1. Simenyuk G. Yu. 'Elektrodnye materialy superkondensatorov na osnove nanostrukturirovannykh zoloto-uglerodnykh kompozitov / G.Yu. Simenyuk, N.V. Pavelko, A.V. Puzynin, V.G. Dodonov, T.S. Manina, Z.R. Ismagilov // Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta. 2014. № 3–3. S. 242–245.
2. Voropaj A. N. Vliyanie ul'trazvuka na razmery chastic amorfного gidroksida nikelya, poluchennogo na poristom uglerodnom nositele / A. N. Voropaj, V. G. Dodonov, A. V. Samarov // Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta. 2014. № 3–3. S. 181–184.
3. Wang G. A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors / G. Wang, L. Zhang, J. Zhang // Chemical Society Reviews. 2012. Vol.41. P. 798–828.
4. Wang Yu-T. Synthesis of Nanostructured Mesoporous Manganese Oxides with Three-Dimensional Frameworks and Their Application in Supercapacitors // Yu-T. Wang, A.-H. Lu, H.-L. Zhang, W.-C. Li. // Journal of Physical Chemistry C. 2011. Vol. 115. P. 5413–5421.
5. Scott C. L. Nanogold Spacing of Stacked Graphene Nanofibers for Supercapacitors / C. L. Scott, M. Pumera // Electroanalysis. 2011. Vol. 23, Is. 4. P. 858–861.

УДК 546.824-325

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОДНОМЕРНЫХ ПРОТЯЖЕННЫХ СТРУКТУР БИОАКТИВНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Зима Татьяна Мефодьевна, канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории химического материаловедения, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18; науч. сотр. кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет, 630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20, E-mail: zima@solid.nsc.ru

Одномерные протяжённые структуры на основе TiO_2 в последние годы стали предметом интенсивного исследования благодаря уникальным физико-химическим свойствам и оригинальной морфологии [1]. Большая ионообменная возможность наряду с высокой удельной поверхностью позволяют использовать одномерные структуры TiO_2 для целенаправленной разработки новых магнитооптических, ионопроводящих и спинтронных устройств, фотокатализаторов и высокоселективных сорбентов [2], в качестве добавок при создании различных композиционных материалов. Функционализация поверхности одномерных наноструктур биоактивными компонентами привлекает особое внимание в связи с тем, что синергетическое поведение гибридных органико-неорганических материалов часто демонстрирует новые интересные свойства и уникальные характеристики и, тем самым, способствует расширению области их практического применения [3]. Целью настоящей работы было исследовать влияние биоактивного природного полимера – хитозана как органического реагента на формирование текстуры, морфологии и фазового состава продуктов при гидротермальной обработке порошков TiO_2 и CoTiO_3 , полученных из гидрозолей, предварительно приготовленных электрохимическим золь-гель способом. Исходные и прокаленные на воздухе и в вакууме продукты синтеза исследованы с помощью Раман- и ИК-спектроскопии, сканирующей электронной (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) микроскопии, рентгенофазового (РФА), энергодисперсионного элементного и магнитного анализов. Показано, что при щелочной гидротермальной обработке порошков образуются одномерные протяжённые структуры, длина которых может достигать 30 мкм при ширине от 30 до 700 нм. Структуры характеризуются хорошо упорядоченной слоистой морфологией. Межслоевое расстояние составляет $\sim 1,2$ нм, что заметно выше, чем в подобных структурах, приготовленных без органических веществ. На поверхности структур отчетливо видны разупорядоченные слои толщиной 5–10 нм, что предполагает функционализацию неорганической поверхности биоактивными органическими компонентами, возможно, в виде полисахаридных фрагментов. В отличие от этого, при обработке CoTiO_3 на поверхности образующихся структур наблюдаются многочисленные округлые и ромбоподобные агломераты с размером от ~ 5 до ~ 25 нм. Согласно данным энергодисперсионного элементного анализа, концентрация кобальта в агломератах составляет около 6,3 масс.%, в слоистой структуре – от 2,4 до 2,8 масс.%. После вакуумной термообработки при 600 °C и выше, Со-содержащие одномерные структуры демонстрируют аномально высокие ферромагнитные свойства.

Ключевые слова: диоксид титана; одномерные структуры; многослойность; хитозан; функционализация поверхности; биоактивные компоненты; магнитные свойства.

SURFACE FUNCTIONALIZATION OF ONE-DIMENSIONAL ELONGATED STRUCTURES USING BIOACTIVE COMPOUNDS: SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

Tatyana M. Zima, Ph.D., Researcher, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Laboratory of Chemical Materials, 18, Kutateladze Street, Novosibirsk, 630128, Russian Federation; Novosibirsk State Technical University, Researcher Department of Chemistry and Chemical Technology, 20, Karl Marx Avenue, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, E-mail: zima@solid.nsc.ru

One-dimensional TiO_2 -based nanostructures have become a subject of intense research due to unique physicochemical properties and original morphology [1]. A large ion exchanging capacity and original shape combined with high surface area make them attractive for direct applications as magneto-optical, ion-conducting, and spintronic devices, photocatalysts, selective sorbents, including radioactive ions [2], as well as high activity participants in fabricating delicate composites. To control and obtain novel nanostructures, biomaterial-based templating techniques are displayed as a suitable way for the synthesis and assembly of artificial structures of crystalline inorganic materials [3]. It is known that the synergistic behavior of such the hybrid organic-inorganic materials is able to demonstrate novel interesting

properties, improved characteristics, and versatile applications. The aim of this work was to study the effect of the bioactive natural polymer – chitosan as organic reagent on texture, morphology, and phase composition of products using hydrothermal treatment of TiO_2 and CoTiO_3 powders, which were produced from hydrosols that were previously prepared by electrochemical sol-gel method. The properties of products as-prepared and annealed under atmospheric air conditions and vacuum were studied by Raman and IR spectroscopy, scanning electron (SEM) and transmission (TEM) microscopy, powder X-ray diffraction (XRD), an energy dispersive X-ray (EDX) and magnetic analysis. It was shown that one-dimensional elongated structures with length several hundred of nanometers and width from 30 up to 700 nm were successfully synthesized via alkaline hydrothermal treatment of TiO_2 and CoTiO_3 powders in the presence of chitosan. Elongated nanostructures have a well-ordered multilayered morphology and increased distance between successive layers to 1.2 nm. Moreover, disordered layers with thickness about 5-10 nm are observed on the surface of these multilayered products that suggests a surface functionalization of inorganic framework by active organic components, probably in kind of polysaccharide's fragments. In contrast, numerous the rounded and rhomboid agglomerates with size varying in the range from 5 to 25 nm are observed on surface of one-dimensional structures when CoTiO_3 is treated. According to EDX measurements, an average cobalt concentration in agglomerates is determined to be equal to about 6.3 wt. %, while it is varied from 2.4 to 2.8 wt. % in the own body of layered structures. After vacuum treatment at 600 °C and higher, one-dimensional nanostructures demonstrate abnormally high ferromagnetic properties.

Key words: titanium dioxide; one-dimensional structures; multilayer; chitosan; surface functionalization; bioactive compounds; magnetic properties.

Типичные СЭМ и ПЭМ изображения продуктов гидротермального синтеза показаны на рис. 1. На снимках отчетливо видны хаотично расположенные одномерные протяженные структуры с широким набором морфологических параметров (рис. 1, а). Отличительной особенностью формирования структур при гидротермальной обработке порошка TiO_2 в присутствии хитозана является продольное сращивание отдельных структурных фрагментов – нанореек (рис. 1, б). На поверхности одномерных структур наблюдаются неупорядоченные слои, имеющие другую природу (рис. 1, в). В отличие от этого, при гидротермальной обработке порошка CoTiO_3 , на поверхности одномерных структур формируются многочисленные Со-содержащие агломераты (рис. 1, г). Согласно данным Раман- и ИК-спектроскопии, между поверхностными группами атомов слоистых полититанатов и производными хитозана имеется сильное взаимодействие. Однако, в случае обработки CoTiO_3 , основное влияние на функционализацию поверхности оказывает не хитозан, а Со-содержащие производные биоактивного полимера.

Фазовый состав продуктов гидротермальной обработки TiO_2 в присутствии хитозана соответствует смеси полититановой кислоты $\text{H}_3\text{Ti}_3\text{O}_7$ (JCPDS №6-654) и её соли $\text{Na}_3\text{Ti}_3\text{O}_7$ (JCPDS №1-1329). Кристаллический состав этих соединений характеризуется моноклинной симметрией и очень близкими параметрами решеток, что существенно затрудняет интерпретацию фаз. После термообработки на воздухе при температурах до 1000 °C, фазовый состав образцов представлен смесью кристаллических полититанатов с общей формулой $\text{Na}_y\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$, где $y = 0,5-2$; $x = 2-5$. Показано, что рефлексы на дифрактограммах образцов, приготовленных гидротермальной обработкой CoTiO_3 , соответствуют $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$ (JCPDS №38-730) и $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS №44-131). Однако, при этом, нельзя исключить присутствие фаз NaTi_2O_4 (JCPDS №45-752) и $\text{Co}(\text{OH})_2$ (JCPDS №1-357), рефлексы которых полностью перекрываются рефлексами от указанных выше фаз. При высокотемпературной вакуумной обработке разложение Со-содержащих производных хитозана оказывает существенное влияние на формирование фазового состава одномерных протяженных структур. Однако текстура и морфология поверхности образцов сохраняются вплоть до 800 °C. После прокаливании в вакууме при 600 °C и выше, одномерные структуры демонстрирует аномально высокие ферромагнитные свойства.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что биоактивный природный полимер – хитозан, практически нерастворимый в воде при атмосферном давлении, способен проявлять структуроформирующие свойства при щелочной гидротермальной обработке порошков TiO_2 и CoTiO_3 .

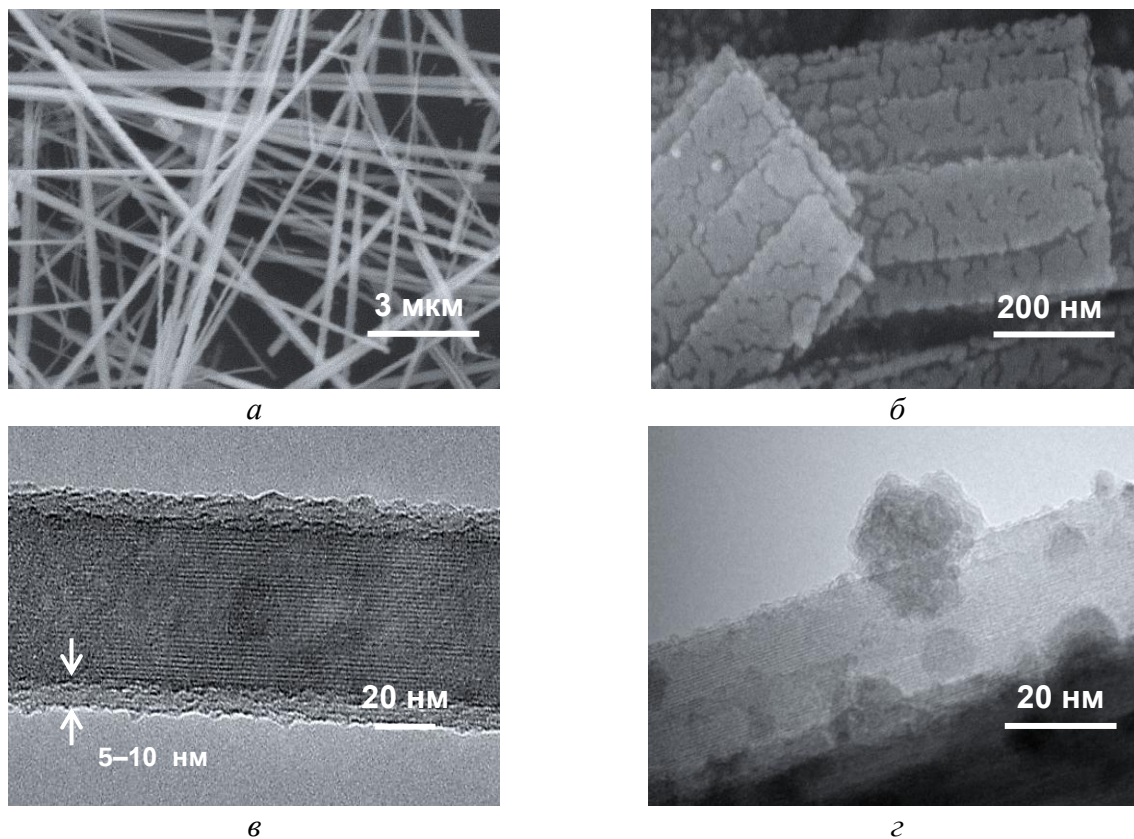


Рис. 1. Типичные СЭМ и ПЭМ изображения продуктов, полученных гидротермальной обработкой порошков (а–в) TiO_2 и (г) CoTiO_3 в присутствии хитозана

В присутствии полимера образуются одномерные протяженные структуры с разупорядоченными поверхностными слоями и многочисленными Со-содержащими агломератами производных хитозана, что предполагает функционализацию неорганической поверхности биоорганическими компонентами, возможно, в виде полисахаридных фрагментов. После вакуумной обработки термически устойчивые Со-содержащие одномерные структуры демонстрируют аномально высокие ферромагнитные свойства.

Список литературы

1. Liu N. A review on TiO_2 -based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications / N. Liu, X. Chen, J. Zhang, J. W. Schwank // *Catalysis Today*. 2014. Vol. 225, Is. 15. P. 34–51.
2. Yang D. Capture of Radioactive Cesium and Iodide Ions from Water by Using Titanate Nanofibers and Nanotubes / D. Yang, S. Sarina, H. Zhu, H. Liu, Z. Zheng, M. Xie, S.V. Smith and S. Komarneni // *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. Vol. 50, Is. 45. P. 10594–10598.
3. Yuan J. One-dimensional organic-inorganic hybrid nanomaterials / J. Yuan, A.H.E. Müller // *Polymer*. 2010. Vol. 51. P. 4015–4036.

УДК 547.854.4:577.114.4

ОКИСЛЕННЫЕ ФРАКЦИИ АРАБИНОГАЛАКТАНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Зимин Юрий Степанович, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии и химической экологии, Башкирский государственный университет, химический факультет, 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, E-mail: ZiminYuS@mail.ru

Борисова Наталья Сергеевна, аспирант, Башкирский государственный университет, химический факультет, 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, E-mail: NSGuskova@rambler.ru

Мустафин Ахат Газизьянович, д-р хим. наук, заведующий кафедрой физической химии и химической экологии, Башкирский государственный университет, химический факультет, 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, E-mail: agmustafin@gmail.com

Актуальность работы обусловлена возможностью использования природного полисахарида арабиногалактана или его окисленных фракций в качестве полимерных подложек при создании новых лекарственных форм с контролируемым высвобождением фармакологически активных веществ.

Цель работы заключалась в изучении комплексообразования урацилов с природным арабиногалактаном и его окисленной фракцией, полученной путем озонированного окисления исходного полисахарида.

Методы исследования: УФ-спектроскопия, вискозиметрия, метод окислительной деструкции арабиногалактана под действием озон-кислородной смеси.

Результаты: изучено взаимодействие исходного арабиногалактана и его окисленной фракции (средняя молекулярная масса ~25 кДа) с урацилом и его производными. Установлено, что комплексные соединения с урацилами образует только окисленная фракция арабиногалактана; определены состав и константы устойчивости образующихся комплексных соединений.

Ключевые слова: арабиногалактан, окисленная фракция арабиногалактана, комплексообразование, урацил и его производные, константы устойчивости.

OXIDIZED ARABINGALACTAN FRACTIONS AS PERSPECTIVE CARRIERS FOR MEDICAL PRODUCTS

Yurii S. Zimin, D.Sc., Professor of Department of Physical Chemistry and Chemical Ecology, Bashkir State University, Chemistry Department, 32, Zaki Validi Street, Ufa, 450076, Russia, E-mail: ZiminYuS@mail.ru

Natalia S. Borisova, postgraduate student, Bashkir State University, Chemistry Department, 32, Zaki Validi Street, Ufa, 450076, Russia, E-mail: NSGuskova@rambler.ru

Akhat G. Mustafin, D.Sc., Head of Department of Physical Chemistry and Chemical Ecology, Bashkir State University, Chemistry Department, 32, Zaki Validi Street, Ufa, 450076, Russia, E-mail: agmustafin@gmail.com

The topicality of the work is motivated by the possibility of employing natural polysaccharide arabinogalactan or its oxidized fractions as polymer substrate while creating new medical products with a controlled release of pharmacologically active substances.

The aim of the work is to study the complexes formation of uracils with the natural arabinogalactan and its oxidized fraction obtained by ozonized oxidation of original polysaccharide.

The methods used in the study: UV-spectroscopy, viscometry, the method of arabinogalactan oxidized destruction under the action of ozon-oxygen mixture.

Results: We study the interaction between original arabinogalactan and its oxidized fraction (the average molecular mass ~ 25 kDa) with uracil and its derivatives. We establish that complexes with uracils are created only by arabinogalactan oxidized fraction. We find the composition and stability constants of creating complex compounds.

Key words: arabinogalactan, arabinogalactan oxidized fraction, complex formation, uracil and its derivatives, stability constants.

Известно [1], что арабиногалактан и продукты его окислительной модификации способны образовывать комплексные соединения с фармакологически значимыми аминокислотными соединениями: 4- и 5-аминосалициловыми кислотами и гидразидом изоникотиновой кислоты. В этой связи большой интерес вызывает комплексообразование

арабиногалактана и его окисленной фракции с урацилами, обладающими широким спектром фармакологической активности: противовирусной, противовоспалительной, противогрибковой, антигипоксической и др. [2].

Модифицирование арабиногалактана осуществляли путем барботажа озон-кислородной смеси через водные растворы полисахарида. Реакцию проводили в стеклянном термостатируемом реакторе барботажного типа при температуре 90 °С. По окончании реакции окисленные фракции арабиногалактана ($АГ_{окисл}$) выделяли осаждением ацетоном при соотношении объемов реакционной смеси и ацетона 1:2. Характеристическую вязкость водных растворов биополимера и его окисленных фракций измеряли в вискозиметре Уббелоде с висязим уровнем.

В настоящей работе установлено, что добавление исходного (неокисленного) арабиногалактана к водным растворам урацила и его производных (ПУ) не приводит к изменениям их УФ-спектров. В то же время, введение в водные растворы урацилов окисленной фракции арабиногалактана, содержащей в своем составе карбоксильные ($-COOH$) группы, приводит к гипсохромным сдвигам максимумов поглощения и увеличению интенсивностей полос поглощения ПУ. Эти данные можно рассматривать как результат межмолекулярных взаимодействий, имеющих место в реакционной системе « $АГ_{окисл} + ПУ$ » и приводящих к образованию комплексных соединений.

Для определения состава комплексов использовали известные спектральные методы – метод изомолярных серий и метод молярных отношений [3]. Изомолярная диаграмма (рис. 1), полученная для реакционной системы «окисленная фракция арабиногалактана + 6-метилурацил (6-МУ)», имеет максимум изменения оптической плотности (ΔA) при соотношении изомолярных концентраций растворов равном 0,5, что свидетельствует о составе 1:1 образующегося комплексного соединения. Данные метода молярных отношений подтверждают полученный результат: графическая зависимость ΔA от соотношения концентраций 6-МУ и $АГ_{окисл}$ (рис. 1) также указывает на присутствие в растворе комплекса состава 1:1.

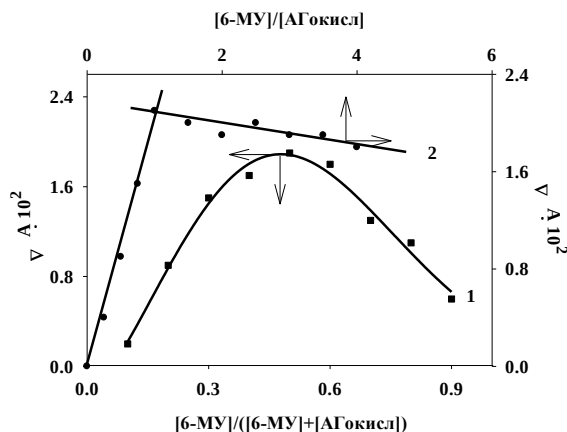


Рис. 1. Изомолярная диаграмма (1) ($[АГ_{окисл}] + [6-МУ] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и кривая насыщения (2) ($[АГ_{окисл}] = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[6-МУ] = (0,2 \div 8,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л) для комплекса окисленной фракции арабиногалактана с 6-метилурацилом; 23 °С

С помощью метода молярных отношений [3] рассчитаны константы устойчивости (K) комплексов окисленной фракции арабиногалактана с урацилами (табл. 1). Из табл. видно, что устойчивость образующихся комплексных соединений зависит от строения урацилов. Было установлено, что константы равновесия для комплексов 6-метилурацила и ряда его замещенных (в пятом положении) с $АГ_{окисл}$ удовлетворительно описываются уравнением Гаммета:

$$\lg K = (4,6 \pm 0,1) - (0,3 \pm 0,1) \cdot \sigma,$$

где σ – константа Гаммета. Отрицательный наклон прямой свидетельствует о том, что электронодонорные заместители, помещенные в пятое положение 6-метилурацила, повышают устойчивость его комплексов с окисленной фракцией арабиногалактана.

Следует отметить, что аналогичные корреляционные зависимости ранее [4] были обнаружены для комплексных соединений, образованных яблочным пектином (ЯП), его окисленной фракцией (ЯП_{окисл}) и рядом замещенных 6-метилурацила. Приведенные данные свидетельствуют о том, что комплексообразование урацилов с изученными биополимерами (ЯП, ЯП_{окисл}, АГ_{окисл}) протекает по одному и тому же механизму, который реализуется, скорее всего, за счет карбоксильных групп полисахаридов. Об этом свидетельствует и тот факт, что добавление исходного арабиногалактана, не содержащего COOH-групп, к водным растворам урацилов не приводит к изменениям их УФ-спектров, а, следовательно, и к образованию комплексных соединений.

Константы устойчивости комплексных соединений, образованных окисленной фракцией арабиногалактана и урацилами, 23°C

Урацил и его производные	$K \cdot 10^{-4}$, л/моль
урацил	$3,4 \pm 0,4$
5-фторурацил	$1,2 \pm 0,2$
6-метилурацил	$4,3 \pm 0,4$
5-амино-6-метилурацил	$4,1 \pm 0,5$
5-бром-6-метилурацил	$3,3 \pm 0,3$
5-гидрокси-6-метилурацил	$4,9 \pm 0,6$
5-нитро-6-метилурацил	$2,2 \pm 0,3$

Таким образом, в настоящей работе исследовано взаимодействие исходного арабиногалактана и его окисленной фракции с урацилом и его производными. Установлено, что комплексные соединения с урацилами образует только окисленная фракция арабиногалактана, содержащая в своем составе карбоксильные группы. Спектрофотометрическим методом показано, что состав образующихся комплексов равен 1:1, т.е. на одну COOH-группу окисленного полисахарида приходится одна молекула урацила или его производного. Устойчивость комплексных соединений зависит от электронодонорных заместителей, помещенных в пятое положение 6-метилурацила.

Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности, и гранта РФФИ (проект 14-03-97026 р_поволжье_a).

Список литературы

1. Мударисова Р. Х. Модификация арабиногалактана лиственницы сибирской и его окисленных фракций аминоксодержащими соединениями / Р.Х. Мударисова, Л.А. Бадькова, Н.С. Макара, В.А. Бабкин, Ю.Б. Монаков // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, № 12. С. 69–72.
2. Камилов Ф. Х. Пиримидины и их применение в медицине / Ф. Х. Камилов, Д. Н. Лазарева, В. В. Плечев. Уфа: Изд. БГМИ, 1992. 159 с.
3. Бек М. Исследования комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал. М.: Мир, 1989. 413 с.
4. Борисова Н. С. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия урацилов с яблочным пектином и продуктами его окисления / Н. С. Борисова, И. П. Королева, Ю. С. Зимин, А. Р. Гимадиева, А. Г. Мустафин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56, № 3. С. 46–50.

References

1. Mudarisova R. H. Modifikaciya arabinogalakšana listvennicy sibirskoj i ego okislennyh frakcij aminosoderzhaschimi soedineniyami / R.H. Mudarisova, L.A. Badykova, N.S. Makara, V.A. Babkin, Yu.B. Monakov // Izv. vuzov. Himiya i him. tehnologiya. 2008. T. 51, No 12. S. 69–72.

2. Kamilov F. H. Pirimidiny i ih primeneniye v medicine / F. H. Kamilov, D. N. Lazareva, V. V. Plechev. Ufa: Izd. BGMI, 1992. 159 s.
3. Bek M. Issledovaniya kompleksoobrazovaniya novejsimi metodami / M. Bek, I. Nad'pal. M.: Mir, 1989. 413 s.
4. Borisova N. S. Spektrofotometricheskoe issledovanie vzaimodejstviya uracilov s yablochnym pektinom i produktami ego okisleniya / N. S. Borisova, I. P. Koroleva, Yu. S. Zimin, A. R. Gimadieva, A. G. Mustafin // Izv. vuzov. Himiya i him. tehnologiya. 2013. T. 56, No 3. S. 46–50.

УДК 57.086.3+678.84+543.632.562.1

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД В СОЗДАНИИ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Зуб Юрий Леонидович, д-р хим. наук, профессор, заведующий отделом, Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко, Национальная академия наук Украины, 03164, Украина, г. Киев, ул. Генерала Наумова, 17, E-mail: yurii.zub@gmail.com

Актуальность работы обусловлена значительными возможностями дизайна, которые предоставляет применение золь-гель метода при синтезе гибридных органо-неорганических материалов.

Цель работы заключалась в рассмотрении основных факторов, которые в случае использования гидролитического варианта золь-гель метода влияют на состав, строение и параметры пористой структуры гибридных материалов. При этом в первую очередь рассматриваются материалы, относящиеся к классу полисилоксановых ксерогелей или мезопористых кремнезёмов, в поверхностном слое которых находятся азот-, фосфор-, кислород- и серосодержащие комплексообразующие группы.

На основании данных ряда физических методов (СЭМ, АСМ, ПЭМ, ИК и КР спектроскопия, ^1H , ^{13}C , ^{29}Si и ^{31}P КП/ВМУ ЯМР спектроскопия, метод металлозонда в ЭПР спектральном варианте) и результатов квантово-химических расчетов рассматривается морфология и строение таких гибридных органо-неорганических материалов, а также особенности поведения их поверхностного слоя. В заключение приводятся примеры применения гибридных материалов в сорбционных технологиях, катализе, экологии и других областях.

Ключевые слова: гибридные материалы, золь-гель метод, темплатный метод.

SOL-GEL METHOD IN THE DESING OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC MATERIALS

Yuriy L. Zub, D.Sc., Professor, Head of Department, Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17, General Naumov Street, Kyiv 03164 Ukraine, E-mail: yurii.zub@gmail.com

Relevance of the work is determined by the significant design capabilities, provided by the use of sol-gel method for the synthesis of hybrid organic-inorganic materials.

The main aim of the study was to analyze the basic factors that in the case of hydrolytic version of sol-gel method affect the composition, structure, and parameters of the porous structure of hybrid materials. In this regard, the materials to be analyzed were polysiloxane xerogels or mesoporous silicas with nitrogen-, phosphorus-, oxygen-, and sulfur-containing complexing groups in the surface layers.

The morphology and structure of such hybrid organic-inorganic materials, as well as behavior of the surface layer, were examined on the basis of a number of physical methods (SEM, AFM, TEM, IR and Raman spectroscopy, ^1H , ^{13}C , ^{29}Si and ^{31}P CP/MAS NMR spectroscopy, EPR spectral version of metal probing method) and the results of quantum-chemical calculations. Finally, there are examples of the application of hybrid materials in sorption technology, catalysis, environmental and other areas.

Key words: hybrid materials, sol-gel method, template method.

Золь-гель метод, в первую очередь его гидролитический вариант, является относительно простым и удобным способом получения гибридных органо-неорганических материалов [1]. К ним относятся и материалы на основе диоксида кремния, содержащие в поверхностном слое функциональные, в том числе комплексообразующие, группы [2]. При

реализации этого метода обычно используется реакция гидролитической поликонденсации тетра-, $[\text{Si}(\text{OR})_4]$ и трифункциональных, $[(\text{RO})_3\text{SiR}']$ силанов (R – как правило, CH_3 или C_2H_5 , а R' – функциональная группа). В случае присутствия в исходном растворе ПАВ вместо ксерогелей получают мезопористые кремнеземы, содержащие поры одинаковой формы и размера, в поверхностном слое которых присутствуют функциональные группы. Среди преимуществ золь-гель метода обращает на себя внимание возможность применения многокомпонентных систем [3]. Причем, во-первых, можно варьировать как природу, так и соотношение структурирующих агентов $[\text{E}(\text{OR})_n]$, $\text{E} = \text{Si}, \text{Al}$ и др.; бис(триалкоксисиланы), $(\text{RO})_3\text{SiR}''\text{Si}(\text{OR})_3$ и т.п.]. Следует отметить возможность использования в этом качестве силиката натрия, что позволяет существенно удешевить конечный продукт. Во-вторых, в одну стадию возможно получение гибридных материалов со сложным поверхностным слоем, т.е. слоем, содержащим несколько разных по природе функциональных групп R' . К этому следует добавить, что при протекании реакции гидролитической поликонденсации в системе могут содержаться вещества органической и неорганической природы, а также биообъекты. Они могут быть закреплены в образующемся продукте за счет образования ковалентной или координационной связи или, наконец, механически. Иначе говоря, использование золь-гель метода открывает новые и широкие перспективы дизайна как самих материалов, так и их поверхностного слоя. Отметим также, что возможность широкого выбора условий протекания реакции гидролитической поликонденсации позволяет в значительной степени управлять свойствами конечных продуктов. Учитывая существование огромного количества производных алкоксисиланов, можно говорить о наличии значительной перспективы в поиске новых гибридных материалов с уникальными свойствами.

В докладе рассматриваются, в первую очередь, особенности получения моно- и бифункциональных ксерогелей, содержащих в поверхностном слое аминные, (тио)мочевинные, тиольные, карбоксильные, (тио)фосфорильные, каликсареновые и циклодекстриновые группы. В случае синтеза ксерогелей при использовании структурирующих агентов состава $(\text{RO})_3\text{Si}-R''-\text{Si}(\text{OR})_3$ ($R'' = -(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ и т.п.) осуществлялся их предварительный гидролиз. Установлено, что изменение соотношения реагирующих компонентов существенно влияет не только на содержание функциональных групп, но и на морфологию конечных продуктов: их можно получать в виде частиц неправильной формы с размерами 50–150 мкм или в виде частиц сферической формы диаметром 2,5–3,0 мкм. По данным АСМ, эти материалы представляют собой агрегаты сфер с размерами 30–80 нм. При темплатном синтезе можно получить моно- и бифункциональные мезопористые кремнеземы с этими же комплексообразующими группами, однако их содержание не превышает 2 ммоль/г. Такие сорбенты, как правило, состоят из агрегатов практически сферических частиц размером ~0,5 мкм. Сами частицы имеют упорядоченную пространственную структуру с гексагональным типом решетки. Это подтверждается и данными ПЭМ.

Для установления строения как самих сорбентов, так и их поверхностного слоя использованы такие физические методы как термогравиметрия, ИК спектроскопия и спектроскопия КР, твердотельная ЯМР спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si и ^{31}P , метод металлозонда и др. С помощью колебательной спектроскопии показано присутствие в синтезированных материалах полисилоксанового или гибридного каркаса, к которому гидролитически стабильной связью $\text{Si}-\text{C}$ прикреплены комплексообразующие группы, а также остаточных алкоксигрупп и адсорбированной воды, принимающей участие в образовании водородной связи. Изучением ИК спектров аминоксодержащих ксерогелей с термовакуумированием образцов установлено, что постепенное удаление воды из поверхностного слоя ведет к трансформации одного типа водородной связи в другой. Первый из них ассоциируется с аминогруппой, которая образует водородную связь с

силанольной группой с участием молекул воды; другой тип водородной связи подобный тому, который существует в индивидуальном 3-аминопропил-триэтоксисилане между его аминогруппами. Эти выводы в целом согласуются с результатами квантово-химических расчетов кластеров, моделирующих поверхностный слой ксерогелей с аминными и тиольными группами. Из этих расчетов следует, что протонирование 3-аминопропильной группы (за счет силанольной группы) становится энергетически выгодным в присутствии трех (и более) молекул воды. Независимое подтверждение сделанных выводов получено с использованием ЯМР спектроскопии. Кроме того, с применением ^{29}Si КП и ПП/ВМУ ЯМР спектроскопии установлена природа структурных единиц, из которых состоят такие сорбенты, а также их поверхностный слой. Наконец, с применением метода металлозонда можно сделать вывод о топографии поверхности функционализированных ксерогелей и мезопористых кремнезёмов. Так, независимо от природы аминных функциональных групп и состава поверхностного слоя (речь идет о его моно- или бифункциональности) на поверхности ксерогелей образуются комплексы меди(II) с координационным узлом состава CuN_2O_2 . Это свидетельствует о том, что все полиаминосилосановые ксерогели имеют близкое строение поверхностного слоя. Так как поверхностная концентрация функциональных групп составляла $\approx 0,016$ ммоль/м², для строения поверхностного слоя в этих ксерогелях можно предложить островковое (кластерное) расположение групп.

Установлены основные факторы, которые влияют на параметры пористой структуры ксерогелей: природа неводного растворителя, соотношение реагирующих алкоксисиланов, природа спейсера, pH среды, режим старения, промывки и сушки. В случае мезопористых кремнезёмов, получаемых темплатным методом, значительное влияние имеет природа темплата, соотношение компонентов в реагирующей системе, метод обработки мезофаз и др. Эти выводы были учтены при создании сферических кремнезёмов нано- и микро размеров с функциональными группами в поверхностном слое, магнитоуправляемых частиц, а также керамических мембран.

Сорбционные свойства гибридных материалов продемонстрированы при извлечении из водных растворов ионов таких металлов как Cs^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Au^{3+} , лантаноиды и актиноиды. На примере извлечения ионов Hg^{2+} из водных растворов 3-меркаптопропилсодержащими ксерогелями показано, что на сорбционные свойства ксерогелей существенно влияют параметры их пористой структуры. На состав и устойчивость поверхностных комплексов ртути(II) влияет также состав поверхностного слоя ксерогелей, который в рассматриваемом случае определяется соотношением тиольных и алкильных групп.

С учетом представленных результатов, а также результатов, полученных другими авторами, можно утверждать о значительной перспективе применения функционализированных кремнезёмов в сорбционных и мембранных технологиях, аналитической химии, катализе и др. областях.

Автор благодарит программу НАТО SfP (проект №984398) за частичную финансовую поддержку этих исследований.

Список литературы

1. Brinker C.J. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer. Boston: Acad. Press, 1990.
2. Zub Yu.L., Chuiko A.A. Salient Features of Synthesis and Structure of Surface of Functionalized Polysiloxane Xerogels / Colloidal Silica: Fundamentals and Applications // Eds. H.E. Bergna, W.O. Roberts. Salisbury: Taylor and Francis, 2006. P. 397–424.
3. Zub Yu.L. Design of Functionalized Polysiloxane Adsorbents and their Environmental Applications / Sol-Gel Methods for Materials Processing // Eds. P. Innocenzi, Yu.L. Zub, V.G. Kessler. Dordrecht: Springer, 2008. P. 1–29.

УДК 621.746

МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВА СИЛУМИНОВ С УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ОКСИДАМИ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И КРИОЛИТОМ

Зыкова Анна Петровна, мл. науч. сотр. Лаборатории каталитических исследований, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: zykovaap@mail.ru

Казанцева Людмила Алексеевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: lyudmilka-malinka@mail.ru

Рассмотрены процессы и механизмы взаимодействия, протекающие при введении в расплав силумина марки АК7ч модифицирующей смеси на основе ультрадисперсных частиц TiO_2 , ZrO_2 , K_2ZrF_6 и Na_3AlF_6 . Представлены термодинамические расчеты и анализ протекающих химических реакций, как в стандартных условиях, так и с учетом температуры расплава силумина.

Ключевые слова: силумин, расплав, АК7ч, модифицирующая смесь, криолит, фторцирконат калия, диоксид титана, диоксид циркония, термодинамические расчеты.

MECHANISMS OF INTERACTION OF THE MELT SILUMINS WITH ULTRAFINE OXIDE METAL AND CRYOLITE

Anna P. Zykova, Junior Researcher, Laboratory of Catalytic Research, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: zykovaap@mail.ru

Lyudmila A. Kazantseva, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lyudmilka-malinka@mail.ru

The article describes the possible and mechanisms of interaction taking place with the introduction of the melt silumina brand AK7ch modifying mixtures based on ultrafine particles of TiO_2 , ZrO_2 , K_2ZrF_6 and Na_3AlF_6 . Presents the thermodynamic calculations and analysis of occurring chemical reactions as in the standard conditions and with regard to the melt temperature of silumin.

Key words: silumins, melt, AK7ch, modifying mixture, cryolite, fluozirconate potassium, titanium dioxide, thermodynamic calculations.

Введение. Наиболее эффективным способом повышения качества и механических свойств силуминов является модифицирование, т.е. измельчение структуры за счет введения в расплав небольшого количества модифицирующих добавок различного химического состава [1]. Эффект воздействия вводимых добавок зависит от степени их усвоения расплавом и возможности взаимодействовать с компонентами сплава. Однако механизмы взаимодействия расплавов силуминов с модифицирующими смесями исследованы недостаточно, и в экспериментальных работах практически не рассматривается. Поэтому целью работы являлось рассмотрение процессов и механизмов, протекающих в расплаве силумина при введении смеси ультрадисперсных порошков (УДП) TiO_2 , ZrO_2 , K_2ZrF_6 и Na_3AlF_6 , а также проведение термодинамических расчетов возможных реакций.

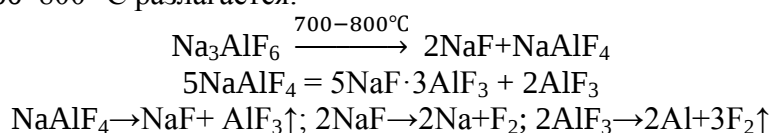
Материалы и методы исследования. Механизмы взаимодействия смеси УДП рассматривали с расплавом силумина марки АК7ч следующего химического состава: Si 7,2 %, Mg 0,4 %, Fe 0,4 %, Mn 0,2 %, Zn 0,3 %, Cu 1,0 %, Ni 0,9 %, Cr 0,03 %, Ca 2,9 %, Na 2,3 %, Ti 0,01 %, Ag 0,004 %, Al – остальное [2]. В качестве модификатора использовали смесь, состоящую из УДП TiO_2 , ZrO_2 , K_2ZrF_6 и Na_3AlF_6 . Фазовый состав модифицирующей смеси (МС) определяли рентгенофазовым анализом (РФА) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (НОИЦ «Нано-центр» НИ ТПУ). Для термодинамических расчетов был использован метод расчета энергии Гиббса, с учетом изменения энтальпии и энтропии при

полиморфных и агрегатных превращениях, как в стандартных условиях, так и при температуре расплава силумина, согласно [3]:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \Delta S^{\circ}_T$$

Результаты и их обсуждение. По данным РФА МС состоит из следующих фаз: TiO_2 (анатаз), ZrO_2 (бадделейт), K_2ZrF_6 , Na_3AlF_6 и $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (хеолит). По данным рентгенофлуоресцентного анализа в состав МС входит ряд примесей, таких как Ca, P, Nb, Si, Cl, Mg, S, Fe, Cr, количество которых не превышает 5 масс. %. Средний размер частиц смеси согласно дисперсионному анализу составляет 0,7–1,1 мкм.

При модифицировании расплава силумина усвоенная МС становится в нем твердой дисперсной фазой. При высокой температуре в системе «расплав + МС» возможно протекание химических реакций с диссоциацией восстановителей и восстановлением активных элементов из оксидов. Особую роль в составе МС играет Na_3AlF_6 . Известно, что характерной особенностью неорганических полифторидов, к которым относится криолит, является слабое межмолекулярное взаимодействие не только между молекулами самого криолита, но и при введении криолита в расплав. Криолит является легкоплавкой составляющей и при температуре $T = 700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ разлагается:



Образование фторидных соединений термодинамически возможно и подтверждено экспериментально. При проведении экспериментальных плавок было отмечено выделение газообразных соединений в процессе введения МС в расплав. Таким образом, в расплаве силумина присутствует комплекс фторидных солей в жидком состоянии, газообразных фтора и плавиковой кислоты. Такая смесь является сильным восстановителем, благодаря которой возможно протекание ряда реакций, представленных в табл. На основе термодинамических расчетов согласно табл. были построены графики изменения ΔG°_{298} и ΔG°_{1023} (рис. 1).

Реакции взаимодействия МС с расплавом силумина и их термодинамические характеристики

Реакции	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{1023} , кДж/моль
$2\text{NaF} \rightarrow 2\text{Na} + \text{F}_2$ (1)	-1140,6	203,1	-1201,1	-1348,4
$2\text{AlF}_3 \rightarrow 2\text{Al} + 3\text{F}_2\uparrow$ (2)	-2976,0	301,2	-3065,7	-3284,1
Алюмотермическое восстановление:				
$3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (3)	-519,7	-70,7	-498,6	-444,8
$3\text{ZrO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Zr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (4)	-69,4	-45,9	-55,7	-13,7
Взаимодействие оксидов с солями фторида натрия и фторида алюминия:				
$3\text{TiO}_2 + 3\text{NaF} + 4\text{Al} = 3\text{NaAlO}_2 + \text{AlF}_3 + 3\text{Ti}$ (5)	-344,4	-47,24	-330,3	-296,1
$3\text{ZrO}_2 + 3\text{NaF} + 4\text{Al} = 3\text{NaAlO}_2 + \text{AlF}_3 + 3\text{Zr}$ (6)	105,9	-22,79	-112,7	129,2
$3\text{TiO}_2 + 6\text{AlF} = 3\text{Ti} + 2\text{AlF}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (7)	-1914,5	-1113,9	-1582,0	-747,9
$3\text{ZrO}_2 + 3\text{AlF} = 3\text{Zr} + 2\text{AlF}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (8)	-1464,2	1089,5	-1139,5	-349,7
$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NaF} + 6\text{HF}$ (9)	715,56	712,9	-503,1	-13,8

При нормальных условиях (ΔG°_{298}) возможно протекание всех рассмотренных реакций (табл., рис. 1). Наиболее вероятными реакциями, которые могут протекать при введении УДП в расплав силумина при ΔG°_{298} , являются реакции (1) – (3), (7) – (9). С учетом температуры расплава силумина ($T = 1023\text{ K}$), значения энергии Гиббса для рассмотренных реакций меняются (табл., рис. 1). Для реакций (1) – (3) и (5) энергия Гиббса меняется незначительно (табл. 1). Реакция (4) – взаимодействия диоксида циркония с солями фторида натрия невозможна, т.к. при $T = 1023\text{ K}$ энергия Гиббса составляет $\Delta G_{1023} = 129,2\text{ кДж/моль}$ (рис. 1, б). Наиболее вероятно протекание реакций алюмотермического восстановления

диоксида титана (3) и взаимодействия TiO_2 и ZrO_2 с солями AlF (7), (8), при которых энергия системы достигает значений $-747,9$ кДж/моль и $-349,7$ кДж/моль соответственно (табл.).

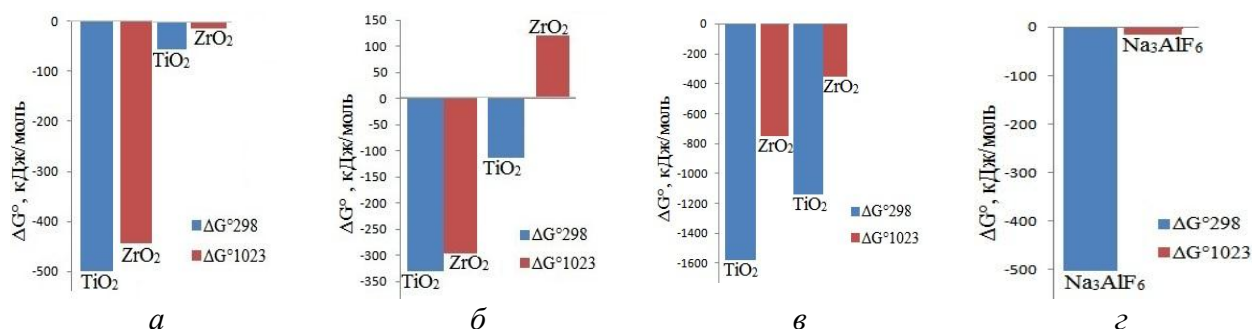


Рис. 1. График изменения ΔG°_{298} и ΔG°_{1023} для реакций: а) $\text{MeO} + \text{Al}$; б) $\text{MeO} + \text{NaF} + \text{Al}$; в) $\text{MeO} + \text{AlF}$; г) $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{H}_2\text{O}$

Оксиды тугоплавких металлов хорошо смачиваются жидкими солями, поэтому можно предположить образование на их поверхности оболочки из расплава фторидных солей, что способствует снижению поверхностного натяжения и облегченному процессу кристаллизации. Образование газов в результате распада криолита и взаимодействия с расплавом приводит к захвату вредных примесей и диффузии их на поверхность расплава. Как ультрадисперсные частицы TiO_2 и ZrO_2 , так и образовавшиеся металлические мелкодисперсные частицы Ti и Zr могут облегченно диффундировать и равномерно распространяться по всему объему расплава силумина за счет газообразных продуктов, являясь центрами кристаллизации. Это экспериментально подтверждается данными растровой электронной микроскопии, по данным которой для исходного силумина размер кремниевых пластин составляет $\sim 12,5$ мкм, а для модифицированных $\sim 3,6$ мкм [4].

Таким образом, рассмотрение реакций взаимодействия УДП с расплавом силумина марки АК7ч с учетом термодинамических законов позволяет установить, что в системе «расплав + МС» происходит ряд процессов, связанных с: 1) распадом криолита, образованием фторидных солей, газообразных продуктов и металлических частиц, восстановленных из оксидов; 2) образованием многокомпонентной системы «твердое тело (оксидные частицы, металлические частицы)/жидкость (расплав, фторидные соли)/газ (фтор)»; 3) формирование поверхностного слоя жидкими фторидными солями на границе раздела «твердая частица–расплав»; 4) облегченная диффузия частиц по объему расплава в присутствии газообразных продуктов.

Список литературы

1. Немененок Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов/ Б.М. Немененок.– Минск: Технопринт, 1999. 272 с.
2. Сплавы алюминиевые литейные. ГОСТ 1583–93. М.: Изд-во стандартов, 2003. 23 с.
3. Термодинамика растворов неэлектролитов: Учебное пособие / В.Н. Белоусова, Н.И. Петрова, Н.Н. Судакова, Л.П. Шилиева; Под ред. Т.С. Минаковой; Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1988.
4. Исследование модифицирующей способности различных составов на микроструктуру и свойства сплава АК7ч / Казанцева Л.А, Зыкова А.П. // Сборник научных трудов XI Международной конференции студентов и молодых ученых. Томск, 22-25 апреля 2014. С. 941–943.

References

1. Nemenenok B.M. Teoriya i praktika kompleksnogo modifitsirovaniya siluminov/ B.M. Nemenenok.– Minsk: Tekhnoprint, 1999. 272s.
2. Splavy aluminievye liteynye. GOST 1583–93. M.: Izd-vo standartov, 2003. 23s.
3. Termodinamika rastvorov neelektrolitov: Uchebnoe posobie / V.N. Belousova, N.I. Petrova, N.N. Sudakova, L.P. Shilyaeva; Pod red. T.S. Minakovoy; Tomsk: Izd-vo Tom. un-ta, 1988.

4. Issledovanie modifitsyruyushchey sposobnosti razlichnykh sostavov na mikrostrukturu i svoystva splava AK7ch/Kazantseva L.A., Zyкова A.P. // Sbornik nauchnykh trudov XI Mezhdunarodnoy konferentsii studentov i molodykh uchenykh. Tomsk, 22-25 aprelya 2014. S. 941–943.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 13-02-98034 р_сибирь_а.

УДК 533.9:539.4.015.2

СИНТЕЗ СПЛАВА ТИТАН-ИТТРИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Иванов Юрий Федорович, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2-3; профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, институт физики высоких технологий, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: yufi55@mail.ru

Тересов Антон Дмитриевич, ведущий электроник, Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2-3, E-mail: tad514@sibmail.com

Рыгина Мария Евгеньевна, студент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, институт физики высоких технологий, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: l-7755me@mail.ru

Клопотов Анатолий Анатольевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры Прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета, 634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2; науч. сотр., Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

В работе представлены результаты исследования структурно-фазовых состояний и свойств поверхностного слоя титана, синтезированного комбинированным методом, сочетающим легирование плазмой электрического взрыва проводящего материала и электронно-пучковое облучение.

Ключевые слова: титан-иттрий, поверхностный сплав, электровзрывное легирование, импульсный электронный пучок, структура, фазовый состав.

TITANIUM-YTTRIUM ALLOY PREPARED BY ELECTRON-ION-PLASMA TECHNOLOGY

Yurii F. Ivanov, D.Sc., Leading Researcher of IHCE RAS, Doctor of Science (Phys. & Math.), Institute of High Current Electronics (IHCE), Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 2-3, Akademicheskii Avenue, Tomsk, 634055, Russia, professor, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of physics of high technologies, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: yufi55@mail.ru

Anton D. Teresov, Leading Electronics, Institute of High Current Electronics (IHCE), Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 2-3, Akademicheskii Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: tad514@sibmail.com

Maria E. Rigina, student, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of physics of high technologies, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: l-7755me@mail.ru

Anatolii A. Klopotov, D.Sc., Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya sq., Tomsk, 634033, Russia, scientist, Siberian Physical-Technical Institute of the National research Tomsk State University, 36, Lenin avenue, Tomsk, Russia, E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

The paper presents the results of a study of structural and phase states and properties of the surface layer of titanium synthesized by the combined method, combining plasma doping electric explosion of a conductive material and electron-beam irradiation.

Key words: titanium-yttrium alloy surface, electroexplo-doping, pulsed electron beam, structure, phase composition.

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки метода синтеза жаропрочных титановых сплавов с термически стабильным дисперсионным упрочнением.

Цель работы заключалась в выявлении и анализе закономерностей формирования структуры и свойств поверхностного слоя титана, синтезированного комбинированным методом, сочетающим легирование плазмой электрического взрыва проводящего материала и электронно-пучковое облучение.

Материал исследования. В качестве материала основы был использован титановый сплав ВТ1-0. Легирование и формирование поверхностного сплава системы Ti-Y осуществляли по двухступенчатой схеме. На первом этапе использовали метод электровзрывного легирования (установка ЭВУ-60/10М, СибГИУ, г. Новокузнецк). Взрываемым электропроводящим материалом являлась фольга технически чистого титана ВТ1-0 массой 100 мг. На поверхность фольги в область взрыва помещали навеску наноразмерного порошка иттрия массой 400 мг. Время воздействия плазмы на поверхность образца ~100 мкс, поглощаемая плотность мощности на оси струи ~5,5 ГВт/м², давление в ударно-сжатом слое вблизи облучаемой поверхности ~12,5 МПа, остаточное давление в рабочей камере ~100 Па; температура плазмы на срезе сопла ~10⁴ К, толщина поверхностного сплава ~30 мкм, толщина зоны термического влияния ~50 мкм. Последующую высокоскоростную термическую обработку сплава осуществляли высокоинтенсивным импульсным пучком электронов на установке «СОЛО» (ИСЭ СО РАН, г. Томск). Режим облучения: энергия электронов 18 кэВ; плотность энергии пучка электронов 50 Дж/см²; длительность импульса 150 мкс; количество и частота следования импульсов 3 и 0,3 с⁻¹.

Методы исследования. Исследования фазового состава материала проводили на дифрактометре XRD 6000. Структуру модифицированного слоя анализировали методами электронной микроскопии на приборах SEM-515 «Philips» и JEOL JEM 2100. Элементный состав поверхностного слоя материала определяли методами микрорентгеноспектрального анализа, используя микроанализатор EDAX ECON IV, являющийся приставкой к электронному сканирующему микроскопу SEM-515 «Philips». Твердость легированного слоя определяли при нормальных нагрузках на индентер 40 мН (NANO Hardness Tester NHT-S-AX-000X). Исследования коэффициента трения и скорости износа поверхностного слоя проводили в геометрии диск-штифт с помощью высокотемпературного трибометра (PC-Operated High Temperature Tribometer THT-S-AX0000) при комнатной температуре и влажности. В качестве контр-тела использовали шарик из сплава ВК8 диаметром 3 мм, диаметр трека составлял 4 мм, скорость вращения – 2,5 см/с, нагрузка – (1–3) Н, дистанция до остановки – (30–70) м, количество оборотов – (1000–5000). Объем износа поверхностного слоя определяли после проведения профилометрии образовавшегося трека с помощью лазерного оптического профилометра MicroMeasure 3D Station (Stil, Франция).

Результаты. Установлено, что скорость изнашивания поверхностного слоя титана, модифицированного комбинированным методом (электровзрывное легирование иттрием и последующее облучение импульсным электронным пучком) снижается в ≈3 раза, а коэффициент трения – более чем в 7 раз.

Выявлено, что в результате анализа диаграмм нагружения, полученных при наноиндентации модифицированного материала, формирование поверхностного слоя толщиной ≈30 мкм с высоким уровнем упругих свойств, модуль Юнга которого в ≈1,2 раза превышает модуль Юнга исходного материала. Показано, что твердость данного слоя монотонно снижается от максимального значения, превышающего более чем в 5 раз твердость основы, до значений, близких к твердости исходного материала.

Установлено, что скорость изнашивания поверхностного слоя титана, модифицированного комбинированным методом (электровзрывное легирование иттрием и последующее облучение импульсным электронным пучком) снижается в ≈3 раза, а

коэффициент трения – более чем в 7 раз. Выявлено, что в поверхностном слое толщиной ≈ 30 мкм с высоким уровнем упругих свойств твердость данного слоя монотонно снижается (от максимального значения, превышающего более чем в 5 раз твердость основы), до значений, близких к твердости исходного материала.

Выполнен термодинамический анализ системы $\text{Ti} - \text{Y} - \text{O} - \text{C}$; построены изотермическое сечение тройной системы $\text{Ti} - \text{Y} - \text{O}$ (рис. 1) и $\text{Ti} - \text{Y} - \text{C}$ (рис. 2). На тройных диаграммах систем $\text{Ti} - \text{Y} - \text{O}$ (рис. 1) и $\text{Ti} - \text{Y} - \text{C}$ (рис. 2) выявлены области составов, в которых может происходить образования многоэлементных кластеров и фаз

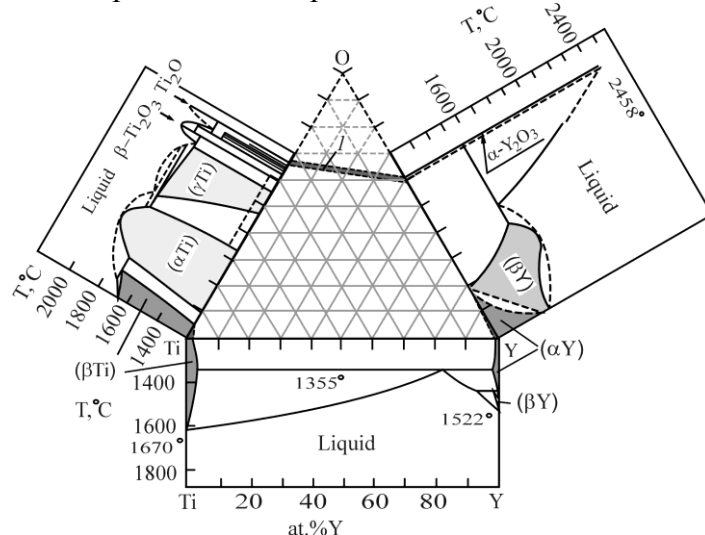


Рис. 1. Бинарные диаграммы систем $\text{Ti} - \text{Y}$, $\text{Ti} - \text{O}$, $\text{Y} - \text{O}$ [1] и изотермическое сечение тройной системы $\text{Ti} - \text{Y} - \text{O}$ при 1473 К; 1 – область образования кластеров

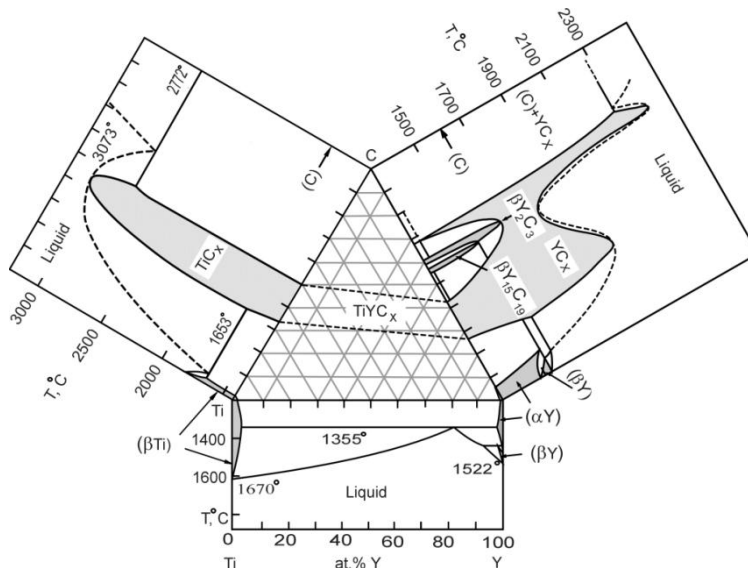


Рис. 2. Бинарные диаграммы систем $\text{Ti} - \text{Y}$, $\text{Ti} - \text{C}$, $\text{Y} - \text{C}$ [1] и изотермическое сечение тройной системы $\text{Ti} - \text{Y} - \text{C}$ (указана область существования карбида состава TiYC_x)

В результате структурных исследований в поверхностном слое обнаружены следующие фазы: твердые растворы на основе $\alpha\text{-Ti}$ и $\alpha\text{-Y}$, окислы титана (TiO , TiO_2) и иттрия (Y_2O_3), карбид титана TiC , $\text{YO}_{1.4}$, (Ti_7O_{13}), Y_2TiO_5 и установлено существование многослойной структуры: поверхностный аморфный слой толщиной ≈ 500 нм, нижележащий слой (толщина слоя 1,0...1,5 мкм), имеющий столбчатое строение и протяженный слой (30...40 мкм) со структурой дендритной (глобулярной) кристаллизации. Индексирование

микроэлектроннограмм, полученных с модифицированного слоя, выявило формирование в слое со столбчатой структурой окислов иттрия

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ № 13-08-00416-а, гранта "Программы повышения конкурентоспособности ТГУ", по проекту Министерства образования и науки Российской Федерации и в рамках государственного задания в сфере научной деятельности по заданию №11.351.2014/К.

Список литературы

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. Москва: Машиностроение, 1996–2000. Т. 1–3.

References

1. Diagrammy sostoyaniya dvoynyh metallicheskih sistem / Pod red. Lyakisheva N.P. Moskva: Mashinostroenie, 1996–2000. T. 1–3.

УДК. 546.865.31

КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА H^+/K^+ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Коваленко Лилия Юрьевна, аспирант, Челябинский Государственный Университет, химический факультет, 454021, Россия, г. Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 70б, E-mail: LKovalenko90@mail.ru

Бурмистров Владимир Александрович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры химии твёрдого тела и нанопроцессов, Челябинский Государственный Университет, химический факультет, 454021, Россия, г. Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 70б, E-mail: burmistrov@csu.ru

В работе были исследованы ионообменные свойства полисурьмяной кислоты (ПСК). Согласно литературным данным, гидратированные оксиды сурьмы избирательны к ионам щелочных металлов, имеют высокую ионообменную ёмкость. Однако вопросам кинетики ионного обмена в литературе уделено мало внимания, в связи с этим целью работы было исследование взаимной диффузии ионов калия и протонов при ионном обмене в ПСК. В качестве объектов исследования были взяты образцы ПСК состава $Sb_2O_5 \cdot 2,2H_2O$ и К-замещённые формы ПСК. Изменение структуры ПСК при ионном обмене исследовали методом рентгеновского анализа на дифрактометре ДРОН-3 (CuK α - излучение). Проведённые исследования показали, что в результате ионного обмена изменяется структура ПСК. Фиксируется уменьшение относительной интенсивности рефлексов с нечётными индексами структуры типа пирохлора. Это свидетельствует о преобладании объёмной сорбции ионов калия ПСК. При этом экспериментальные значения степени и времени ионного обмена хорошо описываются формулой Бойда. Вероятно, процесс замещения протонов обусловлен особенностью структуры типа пирохлора: согласно литературным данным, элементарная ячейка ПСК образована из сочленения SbO_3^- - октаэдров, в которых имеются сквозные каналы в направлении $\langle 111 \rangle$. По-видимому, взаимная диффузия происходит путём замещения протонов на ионы калия, которые после ионного обмена располагаются в гексагональных полостях. Основные выводы: ионный обмен ПСК носит внутрезерновой механизм замещения протонов на ионы калия; рассчитанное по модели Бойда значение коэффициента взаимной диффузии составило $D = 1,14 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Ключевые слова: полисурьмяная кристаллическая кислота, структура типа пирохлор, ионный обмен, кинетика, сорбция.

KINETICS OF ION EXCHANGE H^+/K^+ OF POLYANTINOMIC CRYSTALLINE ACID

Liliya Yu. Kovalenko, postgraduate student, Chelyabinsk State University, Chemistry Department, 70б, Molodogvardeitsev street, Chelyabinsk, Russia, 454021, E-mail: LKovalenko90@mail.ru

Vladimir A. Burmistrov, D.Sc., Professor of Department of solid state chemistry and nanoprocesses, Chelyabinsk State University, Chemistry Department, 706, Molodogvardeitsev street, Chelyabinsk, Russia, 454021, E-mail: burmistrov@csu.ru

Ion-exchange properties of polyantimonic crystalline acid (PSK) were studied in this article. According to a literature data, hydrated oxides of antimony have properties of selectivity to ions of alkali, a high ion exchange capacity. However, the questions of the kinetics of ion exchange in the literature have a little attention, in this reason, the aim of this work was the study of the mutual diffusion of potassium ions and protons for ion exchange in the PSK. Objects of study were samples PSK with the composition of $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ and K-substituted form of the PSK. Changes in the structure of the PSK at ion exchange was investigated by X-ray analysis on the diffractometer DRON-3 ($\text{CuK}\alpha$ - radiation). Studies have shown that the result of ion exchange is change of the structure of the PSK. A decline in the relative intensity of reflections with odd indices of the structure of the pyrochlore type was fixed. This indicates that the volume sorption of potassium ions of PSK is predominated. The experimental data of the degree and time of ion exchange are well described by the formula Boyd. Probably, the process of substitution of the protons due to the structure of the pyrochlore type: according to literature data, the unit cell of the PSK is formed from the junction SbO_3^- - octahedron, in which there are cross-cutting channels in the direction $\langle 111 \rangle$. Apparently, mutual diffusion occurs by the replacement of protons in potassium ions, which after ion exchange are located in the hexagonal cavities. Main findings: ion exchange of PSK is the mechanism of substitution of protons in potassium ions; calculated by the model of Boyd and the value of the coefficient of mutual diffusion amounted to $D = 1,14 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Ключевые слова: полисурьмяная кристаллическая кислота, структура типа пироклор, ионный обмен, кинетика, сорбция.

Key words: polyantimonic crystalline acid, pyrochlore structure type, ion exchange, kinetic, sorption.

Полисурьмяная кислота (ПСК) обладает ионообменными свойствами и проявляет избирательность к щелочным металлам [1], однако вопросы кинетики ионного обмена в ПСК остаются малоизученными.

В связи с этим целью работы явилось исследование взаимной диффузии ионов калия и протонов при ионном обмене в ПСК.

В качестве объекта исследования была взята ПСК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$. Полученный образец ПСКК тщательно перетирала в фарфоровой ступке и затем просеивала через сита с ячейками 0,1 и 0,2 мм. Получили фракцию ПСКК с размерами частиц 0,15 мм. Ионный обмен проводили по стандартной методике [2]: к суспензии одинаковыми порциями приливали 0,5 моль/л раствор КОН и фиксировали изменение pH от времени. Считали, что полное замещение протонов на ионы калия происходит при равновесных значениях pH. Изменение структуры ПСК при ионном обмене исследовали методом рентгеновского анализа на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ - излучение).

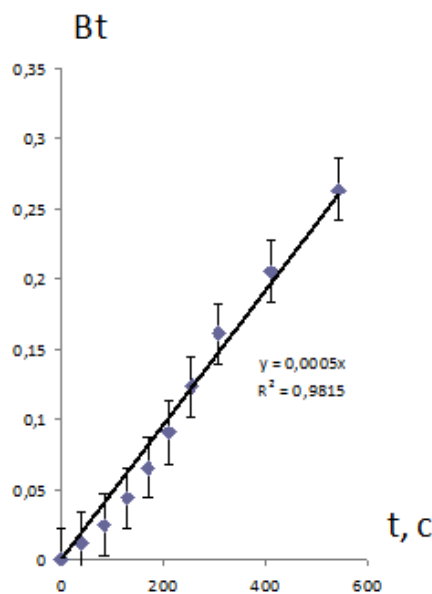


Рис. Зависимость $Bt = f(t)$

Проведённые исследования показали, что в результате ионного обмена изменяется структура ПСК, так на дифрактограммах фиксируется уменьшение относительной интенсивности рефлексов с нечётными индексами структуры типа пирохлора. Ионный обмен протекает в определённом временном интервале, что свидетельствует о диффузионных процессах замещения протонов на ионы калия. Экспериментальные значения степени и времени ионного обмена хорошо описываются формулой Бойда [3] и укладываются на прямую в координатах Bt от t (рис. 1). Это указывает на внутризерновой механизм процесса замещения протонов на ионы калия. Рассчитанный по этим данным (рис. 1) коэффициент взаимной диффузии составил $D = 1,14 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таким образом, процесс замещения протонов обусловлен особенностью структуры типа пирохлора: согласно [1] элементарная ячейка ПСК образована из сочленения SbO_3^- -октаэдров, в которых имеются сквозные каналы в направлении $\langle 111 \rangle$. По-видимому, взаимная диффузия происходит путём замещения протонов на ионы калия, которые после ионного обмена располагаются в гексагональных полостях.

Основные выводы по работе:

- 1) Исследована структура и кинетика ионного обмена ПСК; показано, что ионный обмен протекает путём взаимной диффузии протонов и ионов калия;
- 2) Кинетика ионного обмена в ПСК описывается моделью Бойда для внутризерновой диффузии, при этом коэффициент диффузии имеет значение: $D_{\text{H}^+/\text{K}^+} = 1,14 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Список литературы:

1. Меженина О.А. Структура и ионообменные свойства полисурьмяной кристаллической кислоты / О.А. Меженина, В.А. Бурмистров, В.П. Балыкин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2012. №13(272). С. 43–49.
2. Ярославцев, А.Б. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах [Текст] / А.Б. Ярославцев, Б.Б. Никоненко, В.И. Заболоцкий // Успехи химии. 2003. №72(5). С. 438–470.
3. Амфлетт, Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлетт. М.: Мир, 1966. 188с.

References

1. Mezhenina O.A. Struktura i ionoobmennye svoystva polisur'myanoj kristallicheskoj kisloty / O.A. Mezhenina, V.A. Burmistrov, V.P. Balykin // Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Himiya. 2012. №13(272). S. 43–49.
2. Yaroslavcev, A.B. Ionnyj perenos v membrannyh i ionoobmennyh materialah [Tekst] / A.B. Yaroslavcev, B.B. Nikonenko, V.I. Zabolockij // Uspehi himii. 2003. №72(5). S. 438–470.
3. Amflett, Ch. Neorganicheskie ionity / Ch. Amflett. M.: Mir, 1966. 188s.

УДК 54.057+546.96+661.896

СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО TiO_2 , СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Козюхин Сергей Александрович, д-р хим. наук, вед. науч. сотр. Института общей и неорганической химии РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 31, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: sergkoz@igic.ras.ru

Иванов Владимир Константинович, д-р хим. наук, заместитель директора Института общей и неорганической химии РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 31, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: van@igic.ras.ru

Козик Владимир Васильевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: vkozik@mail.ru

Борило Людмила Павловна, д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: scisec@mail.tsu.ru

Актуальность работы. В настоящее время солнечные элементы на базе цветосенсибилизированных широкозонных полупроводников являются альтернативным решением для традиционных солнечных элементов на основе кремниевой технологии. Данный тип преобразователей солнечного света имеет ряд преимуществ, в первую очередь, низкую стоимость производства и относительно простую технологию изготовления при достаточно высоком коэффициенте полезного действия. В данной работе представлены результаты исследований солнечных элементов на основе нанокристаллического диоксида титана, сенсибилизированного комплексными соединениями рутения(II).

Методы исследования: элементный анализ, ЯМР, электронная и колебательная спектроскопия, ЦВА, для фотоэлектрохимических исследований использовалась трехэлектродная ячейка РЕСС-2, рекомбинационные характеристики изучались методами модуляционной спектроскопии фототока и фотопотенциала.

Результаты: экспериментально установлено, что солнечные элементы данного типа имеют ток короткого замыкания 18 mA/cm^2 , напряжение холостого хода $0,65 \text{ В}$, коэффициент полезного действия $7,2\%$ при факторе заполнения 60% .

Ключевые слова: цветосенсибилизированные солнечные элементы, нанокристаллический диоксид титана, фотоэлектрические характеристики

DYE SENSITIZED SOLAR CELLS ON THE BASE OF NANOCRYSTALLINE TITANIA

Sergey A. Kozyukhin, D.Sc., Leading Researcher of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 31, Leninsky Avenue, Moscow, 119991, Russia, professor of General and Inorganic Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: sergkoz@igic.ras.ru

Vladimir K. Ivanov, D.Sc., deputy director of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 31, Leninsky Avenue, Moscow, 119991, Russia, professor of General and Inorganic Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: van@igic.ras.ru

Vladimir V. Kozik, D.Sc., Professor, head of Inorganic Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: vkozik@mail.ru

Liudmila P. Borilo, D.Sc., Professor of Inorganic Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, Russia, E-mail: scisec@mail.tsu.ru.

Relevance of the work. Dye-sensitized solar cells (DSSC) has become a good alternative to traditional monocrystalline Si-based solar cells. DSSC have several advantages over other technologies due to their lower cost, simple fabrication methods and high power conversion efficiencies. In this study, we investigate efficiency of DSSC with novel ruthenium-based d^6 metal-organic sensitizer.

The methods used in the study. We used different diagnostic techniques to characterize synthetic dye (elemental analysis, ESI-MS, NMR, UV-Vis-IR spectroscopy, cyclic voltammetry), a three-electrode PECC-2 cell was used for the photoelectrochemical measurements, recombination characteristics were studied using the methods of modulation spectroscopy of photocurrent and photopotential. The voltammetric measurements were performed under AM 1,5 full sun (100 mW/cm^2).

The results: the measurements of photovoltaic characteristics of DSSC with novel dye revealed that the short-circuit current density (I_{sc}) ran up to 18 mA/cm^2 and the open-circuit voltage (V_{oc}) was $0,65 \text{ V}$. The conversion efficiency of a cell (η) was $7,2\%$ with fill factor (FF) of 60% .

Key words: dye-sensitized solar cells, nanocrystalline titanium dioxide, photovoltaic characteristics.

Одним из быстроразвивающихся направлений фотовольтаики III поколения являются солнечные элементы на базе цветосенсибилизированных широкозонных полупроводников

или сенсibilизированные солнечные элементы (ССЭ); в англоязычной литературе для их обозначения используется аббревиатура DSSC от *dye-sensitized solar cells* [1]. Данные устройства имеют относительно низкую стоимость, простую технологию производства и при этом высокую эффективность преобразования солнечного света. Совокупность этих факторов привлекают к ним пристальное внимание исследователей. С фундаментальной точки зрения, принципиальное отличие ССЭ от кремниевых солнечных элементов состоит в том, что в них разделение фотогенерированных зарядов происходит на границе сенсibilизированного полупроводника, перенос же электрона происходит в толще полупроводника, в то время как при применении кремниевой технологии разделение и перенос зарядов происходит внутри одного и того же материала. То обстоятельство, что разделение зарядов и перенос электрона происходят в разных частях полупроводника, существенно расширяет возможности направленного улучшения материалов с целью повышения эффективности всего солнечного элемента в целом.

Принцип действия ССЭ основан на том, что в результате поглощения кванта света сенсibilизатор (S_i) переходит в возбужденное электронное состояние (S^*), при этом он может инжектировать электрон в зону проводимости полупроводника. После передачи электрона полупроводнику сенсibilизатор переходит в окисленное состояние и может быть восстановлен в результате захвата электрона от донора электронов, в качестве которого выступает редокс-пара (медиатор). Электроны из зоны проводимости полупроводника собираются на электроде (как правило, это стеклянная подложка с проводящим покрытием из In_2O_3 , допированного SnO_2 (ITO)), далее проходят через внешнюю цепь и поступают на противоположный электрод, где принимают участие в обратной реакции восстановления окисленного компонента медиатора. Максимальное достигаемое напряжение холостого тока ($U_{\text{хх}}$) определяется разницей между положением квазиуровня Ферми полупроводника при освещении и окислительно-восстановительным потенциалом редокс-пары. Величина фототока короткого замыкания ($I_{\text{кз}}$) зависит от спектральных, окислительно-восстановительных свойств сенсibilизатора и медиатора, эффективности инжекции заряда и структурных особенностей полупроводникового электрода, определяющих эффективность сбора электронов и их перевода во внешнюю цепь, а также от эффективности катодного электрокатализатора (фотокатада). Теоретическое значение КПД устройства составляет 33,3 %.

В работе анализируются современные тенденции как в получении ССЭ с максимальными значениями КПД, так и в исследованиях отдельных функциональных частей ССЭ, каковыми являются фотоанод на основе нанокристаллического оксида титана ($n\text{-TiO}_2$); сенсibilизаторы на основе либо координационных соединений рутения, либо безметалльных соединений с тиофеновыми фрагментами, а также жидкие или полимерные медиаторные системы. При анализе процессов в $n\text{-TiO}_2$ особое внимание уделено транспорту электронов в слое TiO_2 , поскольку он существенно влияет на рекомбинацию носителей, эффективность сбора электронов и внутреннее сопротивление полупроводника. Рассматриваются различные подходы к методам управления механизмом транспорта электронов в полупроводнике.

Поскольку жидкие медиаторные системы (электролиты) являются наиболее «слабым звеном» во всей конструкции данного типа солнечных преобразователей и в значительной степени ограничивают область практического применения ССЭ, то особый интерес представляют исследования последнего времени, направленные на замену жидких электролитов и внедрению в ССЭ органических твердотельных электролитов - материалов, в которых осуществляется дырочный транспорт носителей (НТМ от англ. *hole transport material*).

Основные тенденции в дизайне сенсibilизаторов (красителей) состоят в настоящее время в использовании не только металлорганических соединений, в частности рутения, но и

органических донорно-π-акцепторных (D-π-A) красителей, содержащих донор (D) и акцептор электронов (A), и соединяющий эти два фрагмента π-мостик.

Также в данной работе представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании ССЭ, изготовленных на основе *nc*-TiO₂, синтезированного методом гидротермальной обработки водорастворимых комплексов титана с различными карбоновыми кислотами. В качестве сенситизатора использовались различные циклометаллированные комплексы рутения, в которых помимо связей Ru-N присутствует связь Ru-C ароматического кольца. При освещении AM1.5 плотность тока короткого замыкания такого ССЭ составляет 18 мАсм⁻², напряжение разомкнутой цепи 0,65 В, а КПД с учетом степени заполнения (филфактора) (60%) достигает 7,2%.

Список литературы

1. Козюхин С.А., Шерченков А.А., Гринберг В.А., Иванов В.К. Солнечные элементы 3 поколения на основе сенситизированных широкозонных полупроводников. // В кн. «Наноматериалы: свойства и перспективные приложения» (отв. ред. Ярославцев А.Б.). М.: Научный мир. 2014. С. 240–270.

References

1. Kozyuhin S.A., Sherchenkov A.A., Grinberg V.A., Ivanov V.K. Solnechnye `elementy 3 pokoleniya na osnove sensibilizirovannyh shirokazonnyh poluprovodnikov. // V kn. «Nanomaterialy: svojstva i perspektivnye prilozheniya» (otv. red. Yaroslavcev A.B.). M.: Nauchnyj mir. 2014. S. 240–270.

УДК 546.681:546.817+546.87

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs

Кострюков Виктор Федорович, д-р хим. наук, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, химический факультет, 394006, Россия, Воронеж, Университетская пл.1, E-mail: vc@chem.vsu.ru

Миттова Ирина Яковлевна, д-р хим. наук, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, химический факультет, 394006, Россия, Воронеж, Университетская пл.1, E-mail: imittova@mail.ru

Цель работы – выращивание на поверхности GaAs тонких оксидных пленок под воздействием композиций PbO+Bi₂O₃ и установление наличия у них газочувствительных свойств. Методом хемостимулированного термоокислоразложения GaAs под воздействием композиций оксидов свинца и висмута сформированы тонкие оксидные пленки. Толщины сформированных пленок составили около 200 нм. Установлено, что пленка на поверхности GaAs состоит из окисленных компонентов подложки с включением оксидов-хемостимуляторов. Измерением электрофизических свойств выращенных пленок установлено наличие у них газочувствительных свойств в атмосфере аммиака. Максимальная газовая чувствительность достигается при 140 °С и составляет 1.17–1.18 усл. ед. С помощью эффекта Холла исследованы температурные зависимости концентрации и подвижности свободных носителей заряда в оксидных пленках. Установлен *n*-тип проводимости синтезированных материалов. Выявлена корреляция между составом композиции хемостимуляторов, их содержанием в пленке на поверхности GaAs и полученными значениями концентрации и подвижности свободных носителей заряда. Преобладающим механизмом рассеяния носителей заряда в интервале температур 20–310 °С является рассеяние на колебаниях кристаллической решетки. Исследовано влияние термических процессов на газочувствительные свойства тонких пленок, сформированных на GaAs под воздействием композиций PbO+Bi₂O₃. Предложен механизм газовой чувствительности выращенных на поверхности GaAs тонких пленок под воздействием композиций PbO+Bi₂O₃: вакансии кислорода в растущих оксидных пленках служат центрами для хемосорбции атмосферного кислорода, что обеспечивает *n*-тип их проводимости; при помещении пленок в атмосферу аммиака определяемый газ вытесняет химически связанный кислород и при этом окисляется; в ходе этой реакции высвобождаются электроны, что приводит к увеличению электропроводности оксидной пленки или к уменьшению сопротивления, пропорционально количеству газа.

Ключевые слова: полупроводники, арсенид галлия, термоокислоразложение, тонкие пленки, газочувствительность.

FUNCTIONAL NANOFILMS ON THE GaAs

Viktor F. Kostryukov, D.Sc., Associate Professor of science of materials and industry of nanosystems department, Voronezh State University, Chemistry Department, 1, Universitetskaya area, Voronezh, 394006, Russia, vc@chem.vsu.ru

Irina Ya. Mittova, D.Sc., Professor of science of materials and industry of nanosystems department, Voronezh State University, Chemistry Department, 1, Universitetskaya area, Voronezh, 394006, Russia, imittova@mail.ru

The purpose of this research is the growth of thin oxide films on GaAs surface under the influence of $\text{PbO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ compositions and the study of the gas-sensitive properties of the formed film. By the method of chemical stimulated thermal oxidation of GaAs under the influence of the compositions of lead and bismuth oxides, thin oxide films were formed. The thickness of the formed film is about 200 nm. It was found that the film on the GaAs surface consists of the oxidized components of the substrate with the inclusion of an oxide-chemostimulator. By measurement of the electrical properties of the grown films the presence of gas-sensitive properties in an ammonia atmosphere were established. The maximum gas sensitivity is achieved at 140 °C and is 1.17–1.18 conventional units. The temperature dependence of the concentration and mobility of free charge carriers in oxide films were studied using the Hall Effect. It was found that the synthesized materials are of n-type conductivity. The correlation between the composition of oxides-chemostimulators, their content in the film on the GaAs surface and the values of concentration and mobility of free charge carriers was revealed. Scattering by lattice vibrations is the predominant mechanism of carrier scattering in the temperature range of 20–310 °C. The influence of thermal processes on the gas sensitive properties of the thin films formed on the GaAs under the influence of oxide compositions $\text{PbO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ were investigated. A mechanism for the gas sensitivity of thin films grown on the GaAs surface under the influence of $\text{PbO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ is proposed: oxygen vacancies in the growing oxide films serve as a centers for chemisorption of atmospheric oxygen, which provides n-type conductivity; when placing the film in an ammonia atmosphere the definable gas displaces chemically bound oxygen and oxidized; during this reaction, electrons are released, which leads to an increase in the electrical conductivity of the oxide film or a decrease in resistance, proportional to the amount of gas.

Key words: semiconductors, gallium arsenide, thermal oxidation, thin films, gas-sensitive.

Химические сенсоры, основанные на полупроводниковых оксидах металлов, могут быть использованы для детектирования горючих или токсичных газов в воздухе. Их преимущество – высокая чувствительность, простая конструкция, малые массы и стоимость. Хемостимулированное термоокисление полупроводников – приемлемый способ синтеза на их поверхности оксидных пленок с контролируемым содержанием легирующего компонента [1]. Цель работы – выращивание на поверхности GaAs тонких оксидных пленок под воздействием композиций $\text{PbO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ и установление наличия у них газочувствительных свойств.

Объектами исследования выступали тонкие пленки, полученные под воздействием композиций $\text{PbO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$, на GaAs марки АГЦЧ-1 ориентации (111). Концентрация носителей – $1.5 \cdot 10^{18} - 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; удельное сопротивление – 0.010–0.018 Ом·см. Окисление GaAs проводили в горизонтальном кварцевом реакторе печи МТП-2М-50-500 в режиме 530 °C, 60 минут в токе кислорода 30 л/час. Постоянство температуры в реакторе обеспечивалось ТРМ-10 ($\pm 1^\circ\text{C}$). Толщину образовавшихся оксидных пленок определяли на лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 ($\lambda = 632.8 \text{ нм}$) с погрешностью $\pm 2 \text{ нм}$. Всего было выращено 3 серии пленок под воздействием композиций следующих составов: 80 мол. % $\text{PbO} + 20 \text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$, 50 % $\text{PbO} + 50 \text{ \% Bi}_2\text{O}_3$ и 20 % $\text{PbO} + 80 \text{ \% Bi}_2\text{O}_3$. Для каждого состава была получена серия образцов, после чего данные по ним усреднялись. Сформированные в таких условиях пленки содержат в своем составе не более 3 ат. % хемостимулятора, что и необходимо для проявления ими газочувствительных свойств [2]. Измерение удельного сопротивления осуществлялось четырехзондовым методом на установке ЦИУС-4 по методу Ван-дер-Пау. Расстояние между зондами в 4-х зондовой головке равно $1 + 0.02 \text{ мм}$. Газовая чувствительность полученных пленок определялась по известной методике [3], как отношение удельного сопротивления пленки в чистом воздухе к удельному сопротивлению пленки в исследуемой газовой смеси. Концентрацию газа можно определить методом контролируемого разбавления. Для этого

использовали методику пересчета концентрации жидкого вещества в концентрацию газообразного вещества при испарении его в замкнутом объеме по уравнению Менделеева-Клапейрона. Измерение эффекта Холла выполнялось при магнитной индукции величиной 63 Тл. Состав растущих на поверхности GaAs пленок устанавливали методом локального рентгеноспектрального микроанализа (JPCMA, JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker).

В табл. приведены данные по концентрациям исследуемого вещества (аммиака), для которого определялась газовая чувствительность полученных пленок.

Результаты расчета объема и концентрации газообразного аммиака

№ п/п	$V_{жс}$, мл	$V_{жс}$, M^3	m , кг	C , объем. %	C , ppm
1	0,1	$0,10 \cdot 10^{-6}$	$0,0957 \cdot 10^{-7}$	0,067	$6,70 \cdot 10^2$
2	0,2	$0,20 \cdot 10^{-6}$	$0,1914 \cdot 10^{-7}$	0,134	$1,34 \cdot 10^2$
3	0,3	$0,30 \cdot 10^{-6}$	$0,2871 \cdot 10^{-7}$	0,199	$1,99 \cdot 10^2$
4	0,5	$0,50 \cdot 10^{-6}$	$0,4785 \cdot 10^{-7}$	0,261	$2,61 \cdot 10^2$
5	0,7	$0,70 \cdot 10^{-6}$	$0,6825 \cdot 10^{-7}$	0,324	$3,24 \cdot 10^2$

Результаты определения газовой чувствительности, представленные на рис.1, показывают, что, чем выше концентрация газа в воздухе, тем выше газовая чувствительность. В области температур 20–140 °C в исследуемом диапазоне концентраций (670–3240 ppm) пары аммиака заметно влияют на величину сопротивления пленок, сформированных термоокисидированием GaAs под воздействием композиций PbO + Bi₂O₃. Все зависимости носят ярко выраженный экстремальный характер. По мере увеличения температуры начинается рост газовой чувствительности S_g , то есть сопротивление пленки в парах аммиака начинает падать. Заметно чувствовать пары аммиака в воздухе пленки начинают при температурах порядка 130 °C и достигают максимальной чувствительности (1.17–1.18 усл. ед.) при температуре 140 °C.

Для выяснения механизмов, определяющих температурную зависимость электросопротивления пленок, с помощью эффекта Холла исследованы температурные зависимости концентрации и подвижности свободных носителей заряда в оксидных пленках, выращенных под воздействием композиций PbO + Bi₂O₃. При температуре 20 °C значения концентрации n и подвижности носителей заряда μ составили: для пленок серий: №1 $n = 1.19 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 42.29 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$; №2 $n = 1.21 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 44.69 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$; серии пленок №3 $n = 1.25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 48.37 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

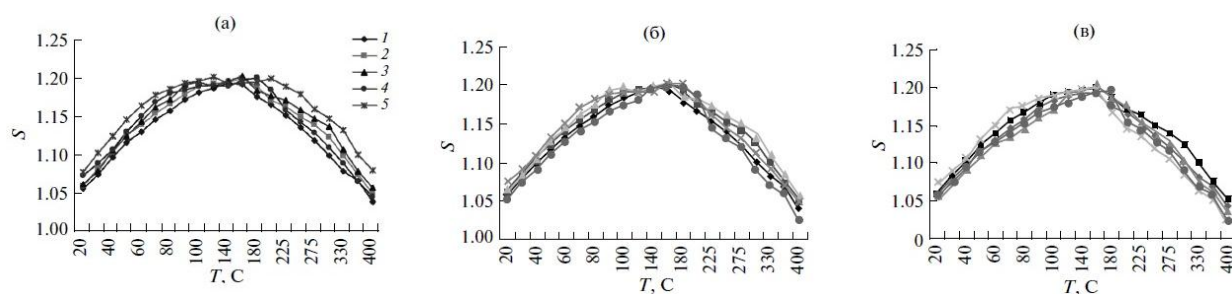


Рис.1. Зависимость газовой чувствительности образцов серий 1–3 (а–в), полученных под воздействием композиций PbO + Bi₂O₃, от температуры в парах аммиака (номера кривых соответствуют номерам концентраций аммиака из табл.).

Таким образом, можно сделать определенные выводы о механизме газовой чувствительности выращенных на поверхности GaAs тонких пленок под воздействием композиций PbO + Bi₂O₃. Вакансии кислорода в растущих оксидных пленках служат

центрами для хемосорбции атмосферного кислорода, что обеспечивает установленный в работе n-тип их проводимости. При помещении пленок в атмосферу аммиака определяемый газ вытесняет химически связанный кислород и при этом окисляется. В ходе этой реакции высвобождаются электроны, что приводит к увеличению электропроводности оксидной пленки или к уменьшению сопротивления, пропорционально количеству газа [2].

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

Список литературы

1. Нелинейные эффекты в процессах активированного окисления GaAs: монография / И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик, В.Ф. Кострюков. Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008. 160 с.
2. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю. [и др.] Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
3. Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С. [и др.] Микроструктура и физические свойства тонких пленок SnO₂ // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35, вып 7. С. 796–800.
4. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1990. 528 с.
5. Хасса Г. Физика тонких пленок. М.: Мир, 2012. Т. 1. 344 с.

References

1. Nelinejnye `effekty v processah aktivirovannogo okisleniya GaAs: monografiya / I.Ya. Mittova, V.R. Pshestanchik, V.F. Kostryukov. Voronezh: Izdatel'sko-poligraficheskij centr Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta, 2008. 160 s.
2. Myasnikov I.A., Suharev V.Ya., Kupriyanov L.Yu. [i dr.] Poluprovodnikovye sensory v fiziko-himicheskikh issledovaniyah. M.: Nauka, 1991. 327 s.
3. Rembeza S.I., Svistova T.V., Rembeza E.S. [i dr.] Mikrostruktura i fizicheskie svoystva tonkih plenok SnO₂ // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2001. T.35, vyp 7. S. 796-800.
4. Bonch-Bruevich V.L., Kalashnikov S.G. Fizika poluprovodnikov. M.: Nauka, 1990. 528 s.
5. Hassa G. Fizika tonkih plenok. M.: Mir, 2012. T. 1. 344 s.

УДК 54-165.2

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ BIFEVOX

Крылов Алексей Андреевич, магистрант, Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д.19, E-mail: a020294@mail.ru

Емельянова Юлия Валерьевна, канд. хим. наук, ассистент кафедры аналитической химии, Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: bimevox@mail.ru

Буянова Елена Станиславовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: elena.buyanova@urfu.ru

Актуальность работы: в последнее время внимание исследователей в качестве перспективных материалов твердых электролитов привлекают висмут-содержащие соединения и твердые растворы на их основе благодаря высоким значениям кислородно-ионной проводимости при сравнительно низких температурах. В качестве же электродных материалов предлагаются перовскитоподобные соединения, такие как замещенные манганиты и кобальтиты лантана. Однако до сих пор не решен вопрос о конкретных составах таких материалов и о совместимости твердых электролитов и электродных материалов в электрохимической ячейке. Целью настоящей работы явилось исследование структуры, электропроводящих свойств и физико-химических характеристик висмут-содержащих композитных материалов на основе BIFEVOX.

Методы исследования: РФА, лазерная дифракция, СЭМ, импедансная спектроскопия.

Результаты: получены композиты составов: $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/\text{xAl}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta}/\text{xBi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta}/\text{xYSZ}$. Выполнена структурная аттестация. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей электропроводности. Получены композитные электродные материалы с использованием перовскитоподобных манганитов/кобальтитов лантана-стронция, оценены их электропроводящие характеристики. Исследованы электропроводящие свойства электрохимических ячеек на основе композитных висмутсодержащих твердых электролитов и электродных материалов.

Ключевые слова: BIMEVOX, твердые растворы, кислородно-ионная проводимость, импедансная спектроскопия.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES COMPOSITE BASED ON BIFEVOX

Alexey A. Krylov, undergraduate student, Ural Federal University, Institute of Natural Sciences, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: a020294@mail.ru

Yulia V. Emelyanova, Ph.D., Associate, Department of Analytical Chemistry, Ural Federal University, Institute of Natural Sciences, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: bimevox@mail.ru

Elena S. Buyanova, Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Ural Federal University, Institute of Natural Sciences, 19, Mira Street, Yekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: elena.buyanova@urfu.ru

Relevance of the work: recently much attention of the researchers in the field of perspective materials for solid electrolytes has been attracted to bismuth-oxide compounds and solid solutions based on them because of their high oxygen-ionic conductivity in comparatively low temperatures. As electrode materials for these solid electrolytes the perovskite-based compounds are proposed, such as doped lanthanum manganites and cobaltites. However, still the question of the particular formula of such materials and the compatibility of these solid electrolytes and electrode materials in an electrochemical cell has not been solved.

The main aim of the study is the study of the structure, electro-conductive and physical-chemical characteristics of bismuth-containing composite materials based on BIFEVOX.

Main methods used in the study: X-ray analysis, laser diffraction, SEM, impedance spectroscopy.

Results: composite materials of the following compositions were obtained: $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/\text{xAl}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta}/\text{xBi}_2\text{O}_3$ and $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta}/\text{xYSZ}$. Structural features were characterized. Temperature dependencies of total electrical conductivity were plotted according to the data of impedance spectroscopy measurements. Electrode materials with perovskite-like lanthanum-strontium manganites (cobaltites) were obtained; their electrochemical characteristics were estimated. Electro-conducting properties of the electrochemical cells based on bismuth composite solid electrolytes and electrode materials were studied.

Key words: BIMEVOX, solid solution, oxide ion conductivity, impedance spectroscopy.

Работа посвящена модификации материала электролита на основе γ -BIFEVOX0.3 ($\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta}$) путем создания композитов с использованием нанодисперсных порошков простых оксидов металлов.

Нанопорошки Al_2O_3 , Bi_2O_3 , YSZ были получены методом лазерного испарения. Композиты BIFEVOX + Me_2O_3 готовили следующим образом: после смешения соответствующих порошков BIFEVOX и Me_2O_3 приготовленные смеси перетирали в планетарной мельнице, прессовали и отжигали в виде таблеток или брусков при температуре 800 °С. Для выявления возможных взаимодействий во время отжига использовали РФА. На всех рентгенограммах присутствуют линии компонентов композита, никаких дополнительных рефлексов не выявлено. Это подтверждает, что образцы действительно представляют собой механическую смесь оксидов. При малых концентрациях оксида висмута наблюдаются только рефлексы твердого раствора BIFEVOX. В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава композитов был использован метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) с возможностью энергодисперсионного микроанализа. Для спеченных образцов с помощью РЭМ исследованы поверхность и скол таблетки композитов. По результатам анализа наблюдается

неоднородность химического состава образцов, видно насыщение одной фазы висмутом (плотной части), а другой Zr (Al, Bi) (рыхлая часть).

Для характеристики качества спекания образцов, определили плотность спекания и пористость. Полученные данные позволили подтвердить результаты электронной микроскопии о не очень высоком качестве спекания композитов с оксидами алюминия и циркония (плотность спекания составила 90–70 % от теоретической).

Методом импедансной спектроскопии исследованы температурные зависимости электропроводности полученных композитов. В качестве электродов использованы Pt и композитные составы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}(\text{Mn})\text{O}_3 + \text{BIFEVOX} + \text{Me}_2\text{O}_3$.

Из импедансных измерений для композитов/Pt были построены температурные зависимости проводимости. Общий вид зависимостей для изучаемых образцов является типичным для семейства BIMEVOX [1]. На зависимостях (для разных модификаций) могут наблюдаться перегибы, соответствующие фазовым переходам $\gamma \leftrightarrow \beta$, или переходу «порядок–беспорядок» из γ - в γ -модификацию. В качестве примера на рис. 1 приведены температурные зависимости проводимости для различных составов композитов при малых и больших концентрациях введенного оксида.

Для исследования электропроводности BIFEVOX с электродами из перовскитоподобных соединений были изготовлены композитные электроды составов $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3 + \text{BIFEVOX0.3}$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + \text{BIFEVOX0.3}$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3 + \text{BIFEVOX0.3}$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ в соотношениях (1:1) и (2:1).

С целью выявления возможного взаимодействия BIFEVOX с манганитами лантана, образцы были последовательно отожжены при повышении температур на 50 °С в течение 12 часов в диапазоне 650–800 °С. Установлено, что при 750 °С и выше появляются фазы, являющиеся продуктами реакции между манганитом лантана и висмутсодержащим соединением, что не позволяет использовать подобные электроды в данной области температур.

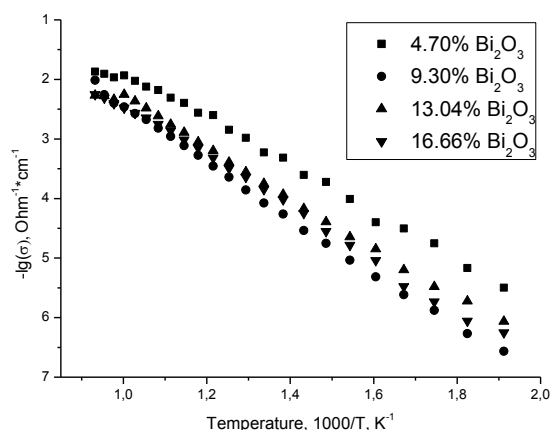


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости $\text{Bi}_4\text{V}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{11-8}/x\text{Bi}_2\text{O}_3$

Ход температурных зависимостей проводимости при использовании композитных электродов не изменяется. С ростом концентрации висмутсодержащего компонента в композитном электроде проводимость падает на 0,3–0,5 порядка величины, что объяснимо уменьшением проводимости самого электрода за счет введения более низкопроводящей примеси. Для ячеек с композитными электродами проводимость на порядок выше, чем для композитов с платиновыми электродами.

Список литературы

1. Abrahams I. Defect chemistry of the BIMEVOXes / Abrahams I. Krok F. // J. Mater. Chem. 2002. Vol. 12. P. 3351–3362.

УДК 667.637.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИАНИЛИНОМ

Курбатов Владимир Геннадьевич, канд. хим. наук, науч. сотр. кафедры химической технологии органических покрытий, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., 88,
E-mail: kurbatovvg@list.ru

Индейкин Евгений Агубекирович, канд. хим. наук, профессор кафедры химической технологии органических покрытий, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., 88,
E-mail: indeikin@pochta.ru

Эпоксидные олигомеры обладают комплексом ценных эксплуатационных свойств [1]. Для повышения свойств эпоксидных материалов их модифицируют различными способами. Одним из способов усиления свойств эпоксидных материалов является модификация проводящими полимерами, в частности полианилином (ПАНи) [2–4]. Однако, большинство статей посвящено использованию только эмеральдиновой формы ПАНи и отсутствуют данные по влиянию других форм на свойства полимерных материалов и, в частности, эпоксидных. Ввиду наличия окислительно-восстановительной активности у ПАНи и возможности обратимого перехода из одной формы в другую, исследование влияния их на свойства эпоксидных композиционных материалов и покрытий является актуальным.

Цель работы заключалась в изучении физико-химических закономерностей модификации эпоксидных полимерных материалов ПАНи.

Методы исследования: гель-золь анализ, ротационная вискозиметрия, одноосное сжатие, термомеханический анализ, потенциодинамический метод, спектроскопия электрохимического импеданса.

Результаты: показано, что использование эмеральдиновой формы полианилина приводит к катализу процесса отверждения эпоксидных композиций. Показано, что при содержании эмеральдиновой формы полианилина до 0,38 % масс. модуль упругости и предел прочности повышаются. Введение пернигранилиновой формы полианилина приводит к снижению модуля упругости и незначительному повышению предела прочности эпоксидных полимерных материалов. Установлено, что использование эмеральдиновой формы ПАНи, позволяет получать эпоксидные покрытия, обладающие активной противокоррозионной защитой, что не достигается при использовании пернигранилиновой формы.

Ключевые слова: полианилин; эпоксидные покрытия; модификация; физико-механические свойства; противокоррозионные свойства.

PHYSICAL AND CHEMICAL FUNDAMENTALS MODIFICATION OF EPOXY POLYMER MATERIALS BY POLYANILINE

Vladimir G. Kurbatov, Ph.D, Researcher of Department of Chemical Technology of the Organic Coatings, Yaroslavl State Technical University, Chemical Engineering Department, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia, E-mail: kurbatovvg@list.ru

Eugene A. Indeikin, Ph.D, Professor of Department of Chemical Technology of the Organic Coatings, Yaroslavl State Technical University, Chemical Engineering Department, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia, E-mail: indeikin@pochta.ru

Epoxy oligomers have a lot of valuable performance properties [1]. To improve the properties of epoxy modified in various ways. One way to improve the properties of epoxy materials is a modification of the conductive polymers in

particular, polyaniline (PANI) [2-4]. However, most studies used only PANi emeraldine form and there are no data on the effect of other forms of the properties of polymeric materials and in particular epoxy oligomers. Due to the presence of the redox activity in PANi and the possibility of a reversible transition from one form to another, the study of their influence on the properties of epoxy composite materials and coatings is of great importance.

The aim of this work was to study the relationships of physical and chemical modification of epoxy polymer materials PANi.

The methods used in the study: The gel-sol analysis, rotational viscometer, uniaxial compression, thermomechanical analysis, potentiodynamic method, electrochemical impedance spectroscopy.

The results: It has been shown that the use of polyaniline emeraldine form leads to catalysis of the curing process of epoxy compositions. Was established that when the content of emeraldine form of polyaniline to 0.38 wt. %. modulus and tensile strength increase. The introduction of polyaniline pernigraniline forms leads to a reduction in modulus of elasticity and a slight increase in the tensile strength of the epoxy resin materials. Found that using of PANi emeraldine form, produces epoxy coatings with active corrosion protection.

Key words: Polyaniline; Epoxy coatings; Modification; Physical-mechanical properties; Anticorrosion properties.

Использование модифицированного эмеральдиновой формой ПАНИ аминного отвердителя (АО) приводит к значительному увеличению скорости нарастания гель-фракции при содержании ПАНИ в композиции до 0,38 % масс. (рис. 1, а). Это вероятно связано с каталитическим действием ПАНИ. Наличие индукционного периода связано с тем, что вследствие замедления реакции между эпоксидными и аминными группами в композициях с содержанием ПАНИ 0,76 % масс. до 50 мин образуются только линейные аддукты эпоксидного олигомера (ЭО) и АО, которые растворяются в ацетоне. Видно, что даже при малых количествах пернигранилиновой формы ПАНИ (0,19 % масс.) в композиции ускорение нарастания гель-фракции наблюдается после 30 минут отверждения, тогда как при использовании АО, модифицированного эмеральдиновой формой ПАНИ, за тоже время достигалось практически предельное значение. При содержании ПАНИ сверх этого количества, содержание гель фракции в покрытиях не превышает значения достигаемого с исходным АО (рис. 1, б). При содержании ПАНИ в композиции 0,76 % наблюдается сильное замедление процесса отверждения.

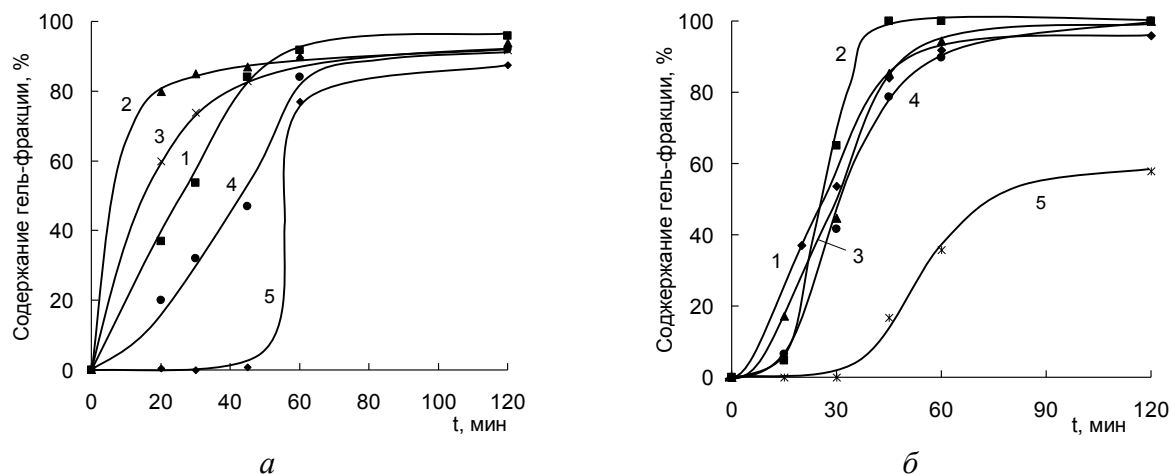


Рис. 1. Кинетика отверждения эпоксидных композиций, модифицированных ПАНИ (а – эмеральдиновая форма; б – пернигранилиновая форма).
Содержание ПАНИ в композиции, % масс.: 1 – 0; 2 – 0,19; 3 – 0,38; 4 – 0,57; 5 – 0,76

Установлено, что температура стеклования полимерных материалов, возрастает независимо от формы ПАНИ, применяемого для модификации эпоксидных материалов (табл.). Это связано с повышением густоты физической сетки, ввиду наличия у эмеральдиновой и пернигранилиновой формы ПАНИ центров образования водородных связей, как с ЭО, так и с образующимися аддуктами ЭО и АО.

Некоторые свойства эпоксидных полимерных материалов, модифицированных эмеральдиновой и пернигранилиновой формой ПАНИ

Содержание ПАНИ, масс. %	Эмеральдиновая форма				Пернигранилиновая форма			
	T _g , °C	E ₁ , МПа	σ _{ВЭ} , МПа	σ _п , МПа	T _g , °C	E ₁ , МПа	σ _{ВЭ} , МПа	σ _п , МПа
0	50	2600	79	82	50	2600	79	82
0,19	57	2900	66	154	58	1600	77	87
0,38	57	3200	64	159	58	1600	77	85
0,57	57	1900	91	102	57	1800	79	92
0,76	57	1900	79	117	58	2000	82	96

Следует отметить, что эпоксидный образец без ПАНИ является хрупким, при его деформировании отсутствует область пластической деформации (табл.). Введение в эпоксидный образец ПАНИ приводит к росту модуля упругости и появлению области пластической деформации. Также наблюдается повышения предела прочности полимерных материалов в 2 раза. При дальнейшем росте содержания ПАНИ, свыше 0,38 % масс упруго-деформационные свойства резко ухудшаются.

Модифицирование эпоксидных полимерных материалов даже малым количеством (менее 0,19 % масс.) пернигранилиновой формы ПАНИ приводит к снижению модуля упругости и незначительному изменению предела прочности.

Потенциодинамическим методом показано, что с увеличением времени экспозиции ток коррозии в немодифицированном покрытии возрастает быстрее, чем в покрытиях, содержащих эмеральдиновую форму ПАНИ. Это связано с тем, что ПАНИ способен к обратимому окислительно-восстановительному переходу между лейкоэмеральдиновой и эмеральдиновой формами. Использование пернигранилиновой формы ПАНИ, приводит к увеличению плотности тока коррозии, относительно немодифицированного покрытия.

Список литературы

1. Чернин И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. М. Химия, 1982. 232 с.
2. Kurbatov V. Physical-mechanical properties of epoxy coatings modified by polyaniline / V. Kurbatov, A. Ilyin, E. Indeikin // Polymers Paint Colour J. 2012. Vol. 202, Is. 1. P. 44–45
3. Kinlen P.J. Corrosion protection using polyaniline coating formulation/ P.J. Kinlen, D.C. Silverman, C.R. Jeffreys // Synth. Met. 1997. Vol. 85, Is. 1–3. P. 1327–1332.
4. Armelin E. Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms / E. Armelin, C. Aleman, J.I. Iribarren // Prog. Org. Coat. 2009. Vol. 65. P. 88–93.
5. Kang E.T. Polyaniline. A polymer with many interesting intrinsic redox states / E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan // Prog. Polym. Sci. 1998. Vol. 23. P. 277–324.

References

1. Chernin I.Z. `Epoksidnye polimery i kompozicii / I.Z. Chernin, F.M. Smehov, Yu.V. Zherdev. M. Himiya, 1982. 232 s.
2. Kurbatov V. Physical-mechanical properties of epoxy coatings modified by polyaniline / V. Kurbatov, A. Ilyin, E. Indeikin // Polymers Paint Colour J. 2012. Vol. 202, Is. 1. P. 44–45
3. Kinlen P.J. Corrosion protection using polyaniline coating formulation/ P.J. Kinlen, D.C. Silverman, C.R. Jeffreys // Synth. Met. 1997. Vol. 85, Is. 1–3. P. 1327–1332.
4. Armelin E. Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms / E. Armelin, C. Aleman, J.I. Iribarren // Prog. Org. Coat. 2009. Vol. 65. P. 88–93.
5. Kang E.T. Polyaniline. A polymer with many interesting intrinsic redox states / E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan // Prog. Polym. Sci. 1998. Vol. 23. P. 277–324.

УДК 544.478.1, 544.478.01-02, 544.723.05

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК СЕРЕБРА НА АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, НАНЕСЕННОГО НА СИЛИКАГЕЛЬ

Курзина Ирина Александровна, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: kurzina99@mail.ru

Мамонтов Григорий Владимирович, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Лаборатории каталитических исследований, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: grigoriymamontov@mail.ru

Бондарчук Иван Сергеевич, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, физический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: ivanich_91@mail.ru

Актуальность работы: в настоящее время биметаллические наночастицы представляют большой интерес для теоретических и экспериментальных исследований, что связано с их уникальными физическими и химическими свойствами, определяемыми, главным образом, их структурными и электронными особенностями. Особый интерес представляет использование биметаллических наночастиц в катализе. Дизайн биметаллических катализаторов с разделенными, но взаимодействующими Pd и Ag наночастицами может быть перспективным способом для разработки высокоэффективных катализаторов окисления вредных органических соединений и CO.

Цель работы: заключалась в создании биметаллических наночастиц с разделенными, но взаимодействующими фазами серебра и палладия, что должно обеспечивать эффективное разделение активных центров серебра, обладающих высокой активностью в активации молекулярного кислорода, и центрами палладийсодержащих фаз, отвечающих за адсорбцию CO.

Методы исследования: температурно-программированное восстановление в водороде (ТПВ-H₂) и в CO (ТПВ-CO), электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО, или УФ-видимая спектроскопия), рентгенофазовый анализ (РФА)

Результаты: показано, что введение серебра приводит к более легкому восстановлению палладия из окисленных состояний в среде CO. Активность биметаллических PdAg-катализаторов в окислении CO возрастает по сравнению с катализатором Pd/SiO₂. Окисленный биметаллический катализатор, в котором палладий находится в состоянии оксида, еще более эффективен в окислении CO, что может быть связано с лучшей кооперацией активных центров серебра и оксида палладия.

Ключевые слова: биметаллические наночастицы, PdAg-катализаторы, низкотемпературное окисление CO, ТПВ-H₂ и ТПВ-CO, межфазные границы

STUDY OF INFLUENCE OF ADDITION OF SILVER ON THE ACTIVITY OF THE PALLADIUM CATALYST, SUPPORTED ON THE SILICA GEL

Irina A. Kurzina, D.Sc., Professor of Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: kurzina99@mail.ru

Grigoriy V. Mamontov, Ph.D., Senior Researcher, Laboratory of Catalytic Research, National Research Tomsk State University, Department of Chemistry, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: grigoriymamontov@mail.ru

Ivan S. Bondarchuk, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Department of Physics, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ivanich_91@mail.ru

Relevance of the work: currently bimetallic nanoparticles are of great interest for theoretical and experimental studies, due to their unique physical and their structural and electronic features mainly determine chemical properties. Of particular interest is the use of bimetallic nanoparticles in catalysis. Design of bimetallic catalysts with separated, but the interaction of Ag and Pd nanoparticles may be a promising way to design highly efficient catalysts for the oxidation of harmful organic compounds and CO.

The main aim of the study: was to create a bimetallic nanoparticles separated, but interacting phases of silver and palladium, which should ensure effective separation of the active centers of silver, with high activity in the activation of molecular oxygen and the palladium-containing phase centers responsible for the adsorption of CO.

The methods used in the study: temperature-programmed reduction in hydrogen (TPR-H₂) and CO (TPR-CO), electron spectroscopy of diffuse reflectance (ESDR or UV-visible spectroscopy), X-ray diffraction (XRD)

The results: shown that the addition of silver leads to a more easily reduction palladium from the medium in the oxidized state CO. Activity PdAg-bimetallic catalysts in the oxidation of CO increases in comparison with the catalyst Pd/SiO₂. Oxidized bimetallic catalyst wherein the palladium is in the oxide state, is even more effective in the oxidation of CO that may be associated with better cooperation of the active centers of silver and palladium oxide.

Key words: bimetallic nanoparticles, PdAg-catalysts, low temperature oxidation of CO, TPR-H₂ and TPR-CO, interfacial boundaries

Дизайн и синтез биметаллических катализаторов с комбинированием свойств двух металлов привлекает значительное внимание, поскольку биметаллические катализаторы показывают более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению со своими монометаллическими аналогами [1].

Свойства биметаллических катализаторов определяются архитектурой наночастиц. Возможно образование биметаллических сплавов, интерметаллических или нанокompозитных структур, в том числе структур типа «core-shell» и т.д. [2]. Для PdAg-катализаторов, интересных для реакций гидрирования [3], а также реакций селективного [4] и глубокого окисления органических веществ [5], описаны различные структуры биметаллических частиц, включая сплавы [6], а также структуры типа «core-shell» [7]. Однако общей особенностью для большинства PdAg-катализаторов является концентрирование серебра на поверхности частиц под воздействием реакционной смеси или высоких температур, которое приводит к снижению активности за счет более низкой активности серебра по сравнению с палладием [8].

В данной работе предложен подход, направленный на спланированное разделение фаз серебра и палладия для предотвращения образования биметаллических сплавов или структур типа «core-shell». Подобные подходы используются для создания частиц гантелеобразной формы («dumbbell nanoparticles»), проявляющих активность в окислении CO и представляющих собой «сросшиеся» наночастицы разных фаз [9]. Разделение фаз серебра и палладия должно позволить получить разделенные активные центры серебра, активирующие молекулярный кислород, и палладийсодержащие центры, участвующие в активации CO. Ключевым в данном подходе является существование взаимодействия между частицами серебра и палладия, необходимого для кооперации этих центров, для обеспечения эффективного окисления CO на межфазной границе.

В настоящей работе синтезированы и исследованы серебряные, палладиевые и биметаллические PdAg-катализаторы, нанесенные на силикагель. Методом ТПВ изучены особенности восстановления Pd и Ag в синтезированных катализаторах. Показано, что для биметаллических PdAg-катализаторов характерно совместное восстановление серебра и палладия в водороде и раздельное восстановление в CO. Присутствие серебра в катализаторах способствует восстановлению палладия в CO при более низких температурах. Данные ТПВ указывают на взаимодействие между серебро- и палладийсодержащими фазами. Методами РФА и ЭСДО показано, что серебро и палладий находятся в разных фазах, но при этом взаимодействуют между собой. Исследование каталитических свойств показало, что введение серебра на поверхность катализатора Pd/SiO₂ приводит к увеличению активности в окислении CO. Катализатор Ag/SiO₂ обладает высокой активностью в реакции низкотемпературного окисления CO за счет высокодисперсного состояния серебра.

Список литературы

1. Stamenkovic V. R. Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability / V.R. Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, N.M. Markovic // Science. 2007. Vol. 315. P. 493–497.

2. Tao F. Synthesis, catalysis, surface chemistry and structure of bimetallic nanocatalysts / F. Tao // Chemical Society Reviews. 2012. Vol. 41. P. 7977–7979.
3. Zhang Y. Selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene using Ag- and Au-Pd/SiO₂ bimetallic catalysts prepared by electroless deposition / Y. Zhang, W. Diao, C. T. Williams, J. R. Monnier // Applied Catalysis A.: General. 2014. Vol. 469. P. 419–426.
4. Hirasawa S. Performance, structure and mechanism of Pd-Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone / S. Hirasawa, H. Watanabe, T. Kizuka, Y. Nakagawa, K. Tomishige // Journal of Catalysis. 2013. Vol. 300. P. 205–216.
5. Luo Y. Performance of Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂ promoted Pd/Ag/ γ -Al₂O₃ catalysts for low-temperature methanol oxidation / Y. Luo, Y. Xiao, G. Cai, Y. Zheng, K. Wei // Fuel. 2012. Vol. 93. P. 533–538.
6. Yang C.-C. Synthesis of Ag/Pd nanoparticles via reactive micelles as templates and its application to electroless copper deposition / C.-C. Yang, C.-C. Wan, Y.-Y. Wang // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. Vol. 279. P. 433–439.
7. Sanyal U. Bimetallic core-shell nanocomposites using weak reducing agent and their transformation to alloy nanostructures / U. Sanyal, D.T. Davis, B.R. Jagirdar // Dalton Transactions. 2013. Vol. 42. P. 7147–7157.
8. Venezia A. M. Catalytic CO oxidation over pumice supported Pd-Ag catalysts / A.M. Venezia, L.F. Liotta, G. Deganello, Z. Schay, D. Horvath, L. Guczi // Applied Catalysis A.: General. 2001. Vol. 211. P. 167–167.
9. Wang C. A General Approach to Noble Metal-Metal Oxide Dumbbell Nanoparticles and Their Catalytic Application for CO Oxidation / C. Wang, H. Yin, S. Dai, S. Sun // Chemistry of Materials. 2010. Vol. 22. P. 3277–3282.

УДК 546.814-31

СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА СОЛИ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА С ЛИМОННОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

Кузнецова Светлана Анатольевна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: onm@xf.tsu.ru

Щербатова Дарья Руслановна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: dasha.shcherbatova@mail.ru

Актуальность настоящего исследования обусловлена необходимостью создания новых материалов на основе SnO₂ и разработки эффективных химических способов его получения.

Цель работы заключалась в установлении влияния салициловой и лимонной кислот на пленкообразующую способность спиртового раствора соли олова(IV) и оптические свойства пленок SnO₂.

Методы исследования: вискозиметрия, растровая электронная микроскопия, спектрофотометрия, эллипсометрия.

Результаты: в работе установлено, что введение в спиртовой раствор соли олова(IV) лимонной кислоты увеличивает пленкообразующую способность раствора и толщину пленки SnO₂, которая характеризуется однородной поверхностью и имеет пропускающую способность в видимой области спектра 80–95%.

Ключевые слова: тонкие пленки SnO₂, синтез пленок из растворов, пленкообразующие растворы.

PROPERTIES OF TIN DIOXIDE FILMS PREPARED FROM SOLUTION OF TIN TETRACHORIDE WITH CITRIC AND SALICYLIC ACIDS

Svetlana A. Kuznetsova, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: onm@xf.tsu.ru

Daria R. Shcherbatova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: dasha.shcherbatova@mail.ru

The relevance of this study is due to the need to create new materials based on SnO_2 and the development of effective chemical process for its preparation.

The main aim of the work was to determine the influence of the salicylic acid and citric acid to an alcoholic solution of film-forming ability of the tin salt (IV) and the optical properties of the films of SnO_2 .

The methods used in the study: viscometry, scanning electron microscopy, spectrophotometry, ellipsometry.

The results: the paper found that the addition of salt in an alcohol solution of tin (IV) citric acid enhances the film forming ability solution and thickness of film SnO_2 , which is characterized by a uniform surface and is permeable in the visible spectral range of 80–95 %.

Key words: thin film SnO_2 , synthesis films from solutions, film-forming solution

Диоксид олова является стабильным полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны 3,56 эВ, поэтому он широко используется при изготовлении газовых сенсоров, антистатических покрытий, прозрачных проводящих электродов и т.д. [1, 2] Согласно литературным данным [3, 4], актуальными являются исследования по изучению влияния природы органического лиганда на пленкообразующую способность растворов солей олова(IV) и свойства тонких пленок SnO_2 .

Целью настоящей работы являлось установление влияния салициловой и лимонной кислот на пленкообразующую способность спиртового раствора соли олова(IV) и оптические свойства пленок SnO_2 . В качестве исходных веществ и растворителя пленкообразующих растворов (ПОР) были выбраны: ПОР1С – кристаллогидрат хлорида олова(IV) с салициловой кислотой и этиловый спирт (96 масс.%); ПОР1С – кристаллогидрат хлорида олова(IV) с лимонной кислотой и этиловый спирт (96 масс.%). Вязкость ПОР измеряли при комнатной температуре на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-2. Для сравнения измеряли вязкость спиртового раствора кристаллогидрата хлорида олова(IV) (ПОР1). Пленки SnO_2 получали на стеклянных подложках. Синтез осуществляли методом вытягивания. Скорость вытягивания подложки составляла 100 мм/с. Термическую обработку ПОР на подложках проводили при температурах 333 К до высыхания ПОР и 823 К в течение одного часа. Спектры пропускания пленок на подложках были получены на спектрофотометре SC5400 в области длин волн 340–1100 нм. Толщину и показатель преломления пленок определяли методом эллипсометрии на эллипсометре SE400advanced. Морфологию покрытия изучали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM – 3000.

Из рис. 1 видно, что вязкость всех трех ПОР в первые 3 суток уменьшается, что может быть связано с разрушением структуры растворителя, а затем стабилизируется на 15 сутки, в результате установившегося равновесия между всеми процессами, протекающими в растворе. С введением в ПОР1 салициловой или лимонной кислот его вязкость возрастает. Более высокое значение вязкости достигается в ПОР1С, что возможно объясняется большей молекулярной массой лимонной кислоты.

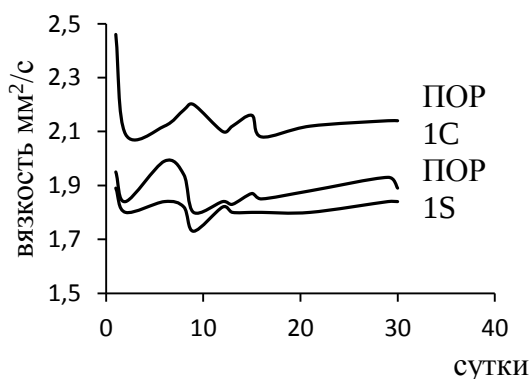


Рис. 1. Изменение вязкости ПОР во времени

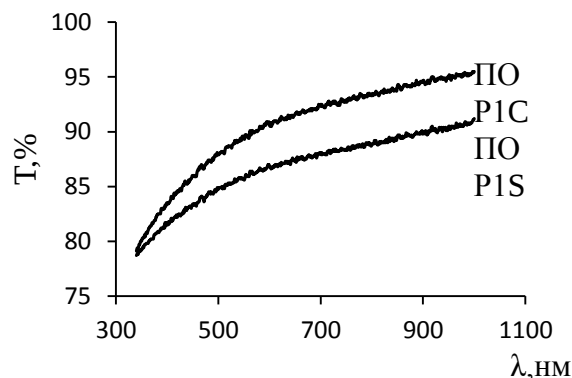


Рис. 2. Спектр пропускания пленок SnO_2 на стеклянных подложках, полученных из ПОР

В работе установили, что увеличение вязкости ПОР с добавкой органического лиганда (лимонной или салициловой кислоты) приводит к получению равномерных пленок SnO_2 , а также к изменению их толщины и показателя преломления (табл.).

Свойства пленок SnO_2 на стеклянных подложках

Исходный ПОР	Толщина, d нм	Показатель преломления, n
ПОР1	71,52±1,08	2,1893±0,0114
ПОР1S	125,79±1,29	1,4175±0,0019
ПОР1C	128,39±0,86	1,3479±0,0015

Несмотря на сравнимые значения толщин оксидных пленок SnO_2 , полученных из ПОР1S и ПОР1C, прозрачность пленки полученной на стеклянной подложке из ПОР1C, в видимой области спектра в среднем на 10 % выше (рис. 2). Данный факт можно объяснить отличием морфологии поверхности тонкопленочного покрытия на стекле (рис. 3). Как следует из рис. 3, SnO_2 в тонкопленочном состоянии, полученный из ПОР1C, характеризуется однородной поверхностью, не имеющей включений.

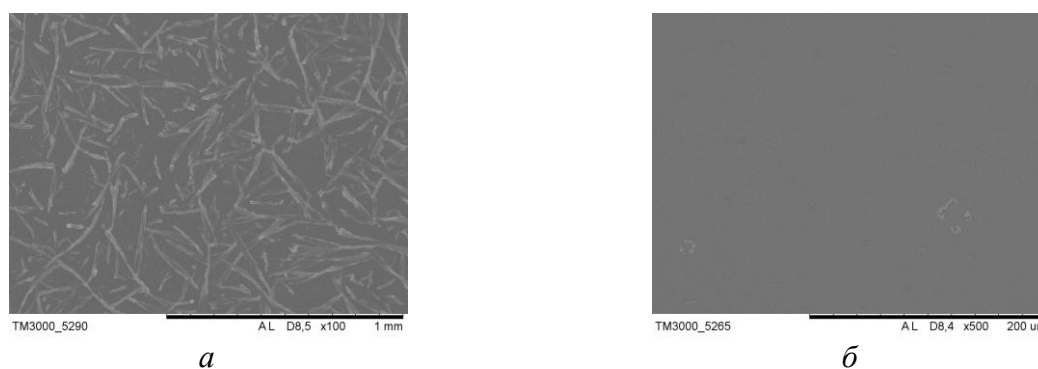


Рис. 3. Морфология поверхности тонких пленок SnO_2 , полученных из ПОР:
а – ПОР1S; б – ПОР1C

Таким образом, в работе показали, что введение в спиртовой раствор хлорида олова(IV) органических лигандов увеличивает пленкообразующую способность раствора ПОР1 и приводит к росту толщины пленок SnO_2 , которые характеризуются пропускающей способностью в видимой области спектра 80–95 %.

Список литературы

1. Рябцев С. В. Электрофизические и оптические свойства различных наночастиц оксида олова: автореф. дис. д-ра физ. мат. наук/ Воронеж, 2011. С. 3–5.
2. Рогачков В. В. Газочувствительные наноконкомпозиты на основе диоксида олова, полученные методом химического соосаждения// Молодой ученый. 2013. № 6. С. 228–230.
3. Кузнецова С.А., Попадайкина Ю.А. Влияние природы органического лиганда на пленкообразующую способность комплексных соединений олова(II), циркония(IV) //Вопросы химии и химического материаловедения: Сб. статей. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 20.
4. Аверин И. А. Особенности синтеза и исследования наноконкомпозитных плёнок, полученных методом золь-гель-технологии / И.А. Аверин, А.А. Карманов, В.А. Мошников, Р.М. Печерская, И.А. Пронин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2012. № 2. С. 155–161.

References

1. Ryabcev S. V. 'Elektrofizicheskie i opticheskie svojstva razlichnyh nanoform oksida olova: avtoref. dis. d-ra fiz. mat. nauk/ Voronezh, 2011. S. 3–5.
2. Rogachkov V. V. Gazochuvstvitel'nye nanokompozity na osnove dioksida olova, poluchennye metodom himicheskogo soosazhdeniya// Molodoj uchenyj. 2013. No 6. S. 228–230.

3. Kuznecova S.A., Popadejkina Yu.A. Vliyanie prirody organicheskogo liganda na plenkoobrazuyuschuyu sposobnost' kompleksnyh soedinenij olova(II), cirkoniya(IV) //Voprosy himii i himicheskogo materialovedeniya: Sb. statej. Tomsk: Izd-vo Tom. un-ta, 2002. S. 20.
4. Averin I. A. Osobennosti sinteza i issledovaniya nanokompozitnyh plenok, poluchennyh metodom zol'-gel'-tehnologii / I.A. Averin, A.A. Karmanov, V.A. Moshnikov, R.M. Pecherskaya, I.A. Pronin // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Povolzhskij region. Fiziko-matematicheskie nauki. 2012. No 2. S. 155–161.

УДК 536.46:541.45/.459:666.4

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМОКОБАЛЬТОВЫХ ШПИНЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

Львов Олег Владимирович, ведущий инженер Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН, 634021, Россия, г. Томск, пр. Академический 10/3, E-mail: Lvov@vtomske.ru

Радишевская Нина Ивановна, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН, 634021, Россия, г. Томск, пр. Академический 10/3

Касацкий Николай Григорьевич, стар. науч. сотр. Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический 10/3

Исследовано влияние нанопорошка алюминия на синтез пигментов шпинельного типа. Состав подтвержден РФА и ИК спектроскопией. Температура начала синтеза составляет 620 °С

Ключевые слова: нанопорошок, алюминий, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, РФА, ИК спектроскопия.

SELF PROPAGATING HIGH TEMPRETURE SYNTHESIS ALLOCABILITY SPINELS WITH THE USE OF ALUMINUM NANOPOWDER

Oleg V. Lvov, Leading engineer Department for Structural Macrocineitics, Tomsk Scientific Centre, SB RAS, 10/3, Academic prospectus, Tomsk, 634021, Russia, E-mail: Lvov@vtomske.ru

Nina I. Radishevskaya, Ph.D., Senior Researcher, Department for Structural Macrocineitics, Tomsk Scientific Centre, SB RAS, 10/3, Academic prospectus, Tomsk, 634021, Russia

Nikolay G. Kasatsky, Senior Researcher, Department for Structural Macrocineitics, Tomsk Scientific Centre, SB RAS, 10/3, Academic prospectus, Tomsk, 634021, Russia

The influence of aluminum nanopowder on synthesis of the pigments was studied. The composition of pigments was confirmed by X-ray analysis and IR spectroscopy. The temperature of synthesis start is 620 °C.

Key words: nanopowder, aluminum, self propagating high temperature synthesis, x-ray analysis, IR spectroscopy

Одним из способов получения тугоплавких пигментов шпинельного типа является СВС метод. В его основе лежат реакции экзотермического взаимодействия, протекающие в режиме направленного горения – реакции окисления алюминия (алюмотермическая и прямое окисление), а также реакции образования шпинелей [1].

Известно, что состояние гидроксооксидного слоя на поверхности алюминия, содержащего наноструктурные образования оксидных и гидроксидных фаз, существенно зависит от его дисперсности и играет значительную роль в процессах воспламенения металла [2].

В связи с этим, целью данной работы является изучение влияния нанопорошка алюминия на структуру и цветность СВС-пигментов шпинельного типа.

Для синтеза использовались порошки оксидов алюминия, кобальта, цинка, магния квалификации «ч», «хч» и нанопорошок алюминия (НПА), полученный с помощью электрического взрыва проводников в среде аргона и пассивированный на воздухе. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов проводили в воздушной среде в установке постоянного давления при атмосферном давлении. Зажигание образцов инициировалось локальным источником тепла с торцевой поверхности образца. Для контроля температуры и записи термограмм применялись вольфрам-рениевые термопары.

Идентификацию синтезируемых пигментов осуществляли методом инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700, рентгенофазовым (дифрактометры – Shimadzu XRD-7000S, Дрон-УМ1) и микрорентгеноспектральными анализами (Camebax). Микроструктуру полученных образцов исследовали с помощью оптической микроскопии (Axiovert 200M).

Защитный слой НПА имеет неоднородную структуру, что в значительной степени зависит от условий пассивации и хранения порошков. ИК-спектроскопический анализ показал, что используемый при синтезе пигментов нанопорошок алюминия содержит аморфные гидроксиды, в частности, бемит, гиббсит, байерит [2]. РФА исходного НПА подтверждает аморфность гидроксооксидного слоя.

В табл. приведены характеристики нанопорошка алюминия (НПА). Вследствие процесса агломерации НПА имеет сравнительно небольшую удельную поверхность, диапазон распределения частиц по размерам составляет 0,08– 1,6 мкм.

Исследования показали, что замена порошка алюминия марки АСД-4 на НПА снижает температура начала СВ-синтеза пигмента на ~250 °С и составляет 620 °С, однако цвет пигментов при этом ухудшается, приобретая серый оттенок.

Характеристики нанопорошка алюминия

Марка	Удельная поверхность, $S_{уд} \cdot 10^{-3}, \text{ м}^2/\text{кг}$	Диапазон распределения частиц по диаметру, мкм	Среднечисловой максимум, мкм
НПА	10,5	0,08– 1,6	0,12

Рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализ продуктов синтеза установили наличие нескольких фаз: шпинели, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$, CoO . Шпинель представлена твердым раствором между CoAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 и MgAl_2O_4 .

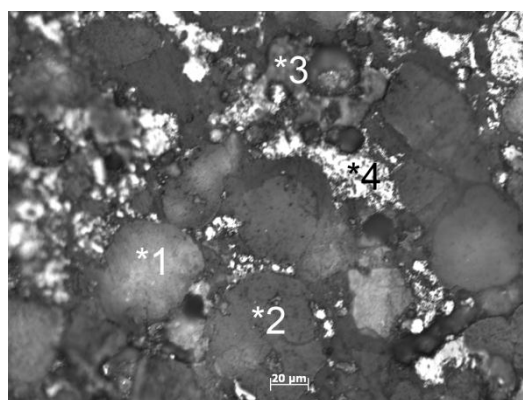


Рис.1. Микрофотография шлифа пигмента системы $\text{ZnO} - \text{MgO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ с использованием нанопорошка алюминия: 1 – твердый раствор Al_2O_3 и шпинели, 2 – алюмокобальтовая шпинель, 3 – смешанная шпинель, 4 – CoO . (Axiovert 200M)

Микроструктура шлифа пигмента представлена на рис. 1. Видно, что наряду с алюмокобальтовой шпинелью присутствуют частицы, представляющие собой твердый

раствор Al_2O_3 со шпинелью. Между крупными частицами шпинели наблюдаются более мелкие – CoO . Присутствует смешанная шпинель состава $(\text{Mg}_{0,08}\text{Zn}_{0,07}\text{Al}_{0,15}\text{Co}_{0,7})\text{Al}_2\text{O}_4$.

В результате скоростного нагрева при СВ-синтезе пигментов из гидроксидов поверхностного слоя НПА образуется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом происходит значительное уменьшение его объема, так называемая усадка, приводящая к нарушению его целостности. Процесс окисления алюминия начинается уже при 618°C , при этом тетраэдрически координированный $[\text{AlO}_4]$ не успевает весь перейти в октаэдрическую координацию $[\text{AlO}_6]$, что приводит к тому, что часть алюминия, по данным микрорентгеноспектрального анализа, встраивается в структуру шпинели вместо кобальта, образуя при этом смешанную шпинель состава $(\text{Mg}_{0,08}\text{Zn}_{0,07}\text{Al}_{0,15}\text{Co}_{0,7})\text{Al}_2\text{O}_4$, при этом часть оксида CoO остается свободной. Это ухудшает цветовые характеристики пигмента.

Дополнительный отжиг при температуре 1100°C в течение двух часов не дает улучшения цветовых характеристик.

Таким образом, гидроксооксидный слой на поверхности НПА, его структурные изменения в процессе нагрева оказывают значительное влияние на температурные параметры СВ-синтеза и во многом определяют состав, структуру и цветность формируемых продуктов.

Список литературы

1. Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Чапская А.Ю. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов шпинельного типа // Стекло и керамика. 2006. №2. С.20–22.
2. Радишевская Н.И. Состав и структура защитной оксидно-гидроксидной оболочки на частицах нанопорошка алюминия / Н.И.Радишевская, А.Ю.Чапская, О.В.Львов, В.И.Верещагин, А.В.Коршунов // Известия ТПУ. 2011. Т.318, №3. С.19–23.

References

1. Radishevskaya N.I., Kasackij N.G., Chapskaya A.Yu. i dr. Samorasprostranyayuschij vysokotemperaturnyj sintez pigmentov shpinel'nogo tipa // Steklo i keramika. 2006. No 2. S.20–22.
2. Radishevskaya N.I. Sostav i struktura zaschitnoj oksidno-gidroksidnoj obolochki na chasticah nanoporoshka alyuminiya / N.I.Radishevskaya, A.Yu.Chapskaya, O.V.L'vov, V.I.Vereschagin, A.V.Korshunov // Izvestiya TPU. 2011. T.318, No3. S.19–23.

УДК 546.41/547-326

БИОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-L-ЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА

Лыткина Дарья Николаевна, аспирант кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

Шапвалова Елена Григорьевна, магистрант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: elena.shapovalova@to.ru

Рассказова Людмила Алексеевна, аспирант кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: ly_2207@mail.ru

Филимошкин Анатолий Георгиевич, д-р хим. наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: filag05@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена потребностью в новых материалах, которые находят применение в медицине (ортопедии, хирургии, стоматологии и др.) в качестве заменителей натуральной костной ткани при повреждениях, переломах и т.д.

Цель работы заключается в создании пористых композитов с гомогенным распределением гидроксиапатита в качестве неорганического наполнителя полимерной матрицы (поли-*L*-лактид).

Методы исследования: ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, капиллярная вискозиметрия, неорганический синтез.

Результаты: получены композиты на основе поли-*L*-лактида и гидроксиапатита. По результатам сканирующей электронной микроскопии можно судить о гомогенном распределении неорганического наполнителя в полимерной матрице.

Ключевые слова: поли-*L*-лактид, гидроксиапатит, композиционные материалы, биосовместимость, СВЧ-синтез.

BIOACTIVE COMPOSITES BASED ON POLY-*L*-LACTIDE AND HYDROXYAPATITE

Daria N. Lytkina, postgraduate student, Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

Yelena G. Shapovalova, undergraduate student, Department of High molecular compounds and Petrochemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: elena.shapovalova@ro.ru

Liudmila A. Rasskazova, postgraduate student, Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: ly_2207@mail.ru

Anatoly G. Filimoshkin, D.Sc., Professor, Department of High molecular compounds and Petrochemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: filag05@rambler.ru

Relevance of the work is due to the need for new materials that are used in medicine (orthopedics, surgery, dentistry, and others) as a substitute for natural bone tissue injuries, fractures, etc.

The aim of the work is to obtain porous composites of hydroxyapatite as an inorganic filler with homogeneous distribution in the polymer matrix (poly-*L*-lactide).

The methods used in the work: IR spectroscopy, scanning electron microscopy, capillary viscosimetry, inorganic synthesis.

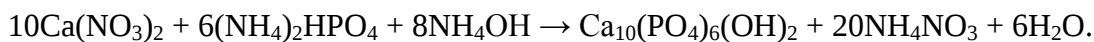
The results are as follows. Bioactive composites with improved mechanical properties based on poly-*L*-lactide and hydroxyapatite were prepared. The results of scanning electron microscopy confirm homogeneous distribution of the inorganic filler (HA) in the polymer matrix.

Key words: poly-*L*-lactide, hydroxyapatite, composite materials, biocompatibility, microwave synthesis

Поиск оптимальных материалов для замены и восстановления костной ткани, разработка и создание различных медицинских биокompозитов на основе гидроксиапатита (ГА) и полилактида (ПЛ) являются перспективными направлениями исследований на стыке химии и медицины. Такие биокompозиты, механические и другие важные свойства которых сопоставимы со свойствами кости, обладают достаточной прочностью и не вызывают отрицательных реакций иммунной системы организма [1, 2]. Ранее нами проведены исследования по получению биоактивных композитов на основе олигомеров молочной кислоты и ГА [3], которые имеют низкую механическую прочность.

Цель работы заключается в получении биосовместимых композитов на основе поли-*L*-лактида и гидроксиапатита с гомогенным распределением неорганического наполнителя в полимерной матрице.

Поли-*L*-лактид получали методом ионной полимеризации с раскрытием цикла из *L*-лактида [4]. Молекулярную массу (*ММ*) определяли методом капиллярной вискозиметрии в растворе в хлороформе (*ММ* = 90000). Синтез гидроксиапатита осуществляли жидкофазным методом с использованием СВЧ-излучения при pH ~ 11:



Исходные растворы сливали и перемешивали на магнитной мешалке, затем подвергали СВЧ-воздействию, полученную суспензию выдерживали трое суток, после чего фильтровали и сушили.

Композиты 1, 2 получены смешением порошка ГА с растворённым в хлороформе ПЛ. Композит 2 дополнительно обрабатывали ультразвуком частотой 40 кГц, суспензию высушивали на воздухе при комнатной температуре до полного удаления растворителя. Для получения композита 3 суспензию высаживали по каплям в десятикратный избыток охлажденного этанола (96 %), а мелковолокнистый материал отделяли декантацией и высушивали при комнатной температуре.

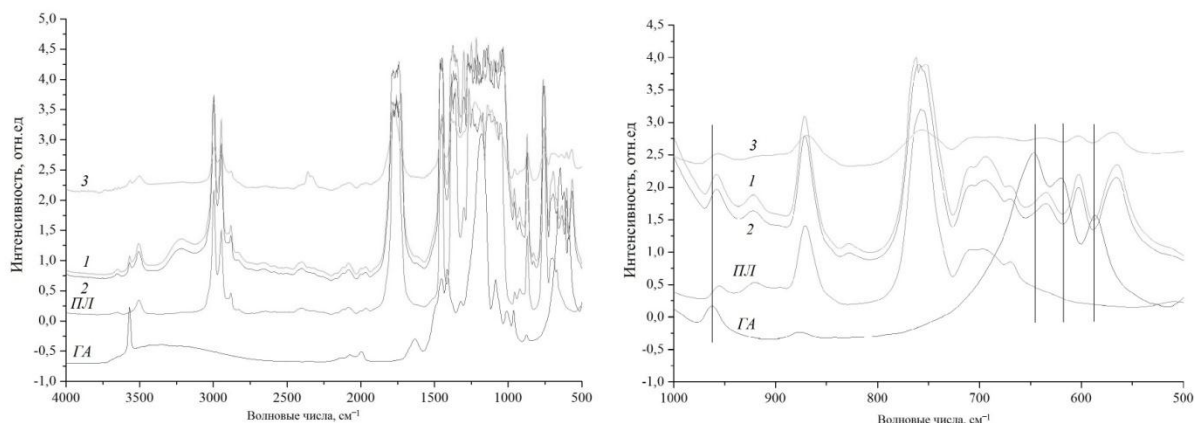


Рис. 1. ИК-спектры ГА, поли-*L*-лактида и композитов 1, 2 и 3 на их основе

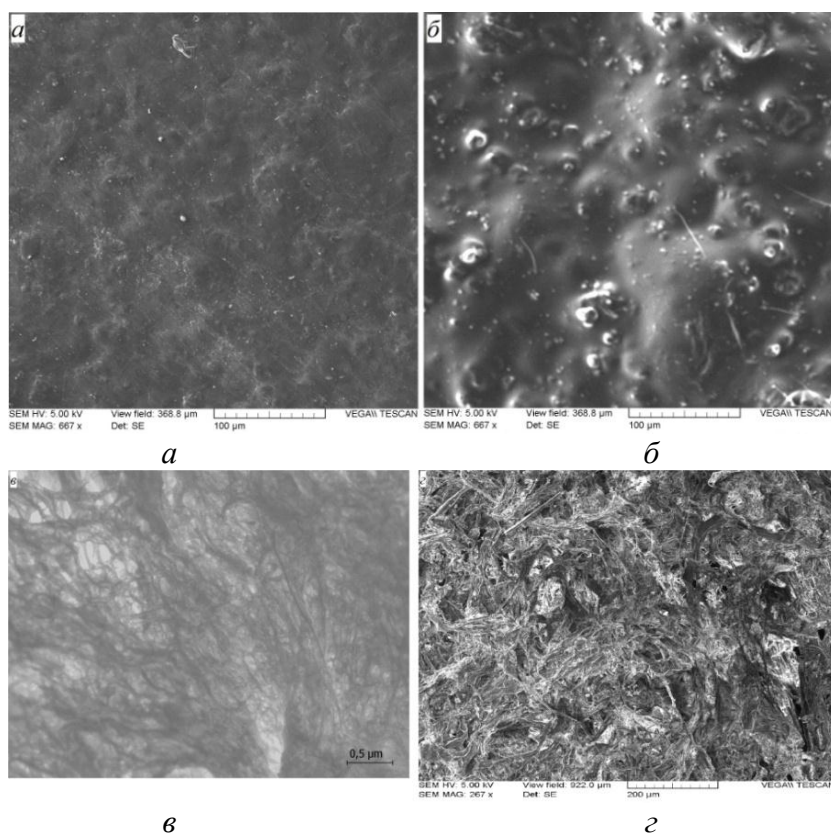


Рис. 2. Микрофотографии композитов 1и 2 (а и б); композита 3 (в и г)

Анализ полученных композитов методом ИК спектроскопии показал, что в спектрах композитов 1, 2 и 3 имеются полосы, характерные как для ГА, так и для ПЛ. В ИК спектрах композитов наблюдается смещение полос валентных и деформационных колебаний фосфатных групп PO_4^{3-} в области $1000\text{--}500\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о взаимодействии ГА с макромолекулами (рис.1).

На снимках, полученных на СЭМ Tescan Vega LMU видно, что частицы гидроксиапатита в композитах 1 и 2 распределены неоднородно. Композит 3 представляет собой пористый материал с размерами пор до 1 мкм, причём частицы ГА органично включены в полимерную матрицу (рис. 2).

В ИК спектрах композитов 1–3 полосы валентных и деформационных колебаний фосфатных групп PO_4^{3-} смещаются на $10\text{--}25\text{ см}^{-1}$, что может быть связано с сильным изменением окружения PO_4^{3-} -групп ГА при взаимодействии с макромолекулами поли-*L*-лактида. Интенсивные межмолекулярные взаимодействия между ними приводят к значительному сдвигу полос поглощения. Электронные микрофотографии композита 3 (рис. 2, в, г) свидетельствуют о гомогенном распределении частиц ГА в волокнах поли-*L*-лактида, что может благоприятно сказываться на механических свойствах материала.

Таким образом, на основе ГА и поли-*L*-лактида разработан новый способ получения пористых биоактивных композиционных материалов с улучшенными механическими свойствами.

Список литературы

1. Севастьянов В.И., Кирпичников М.П. Биосовместимые материалы. М.: МИА, 2011. 569 с.
2. Дженкинс М. Полимеры в биологии и медицине / Пер. с англ. под ред. О.И. Киселевой. М.: Научный мир, 2011. 256 с.
3. Rasskazova L.A. Bioactivity and Physico-Chemical Properties of Composites on Basis of Hydroxyapatite with Lactic and Glycolic Acids Oligomers / L.A. Rasskazova, D.N. Lytkina, A.G. Filimoshkin et al. // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. P. 394–400.
4. Поздняков М.А. Синтез и идентификация лактида и гликолида // Перспективы развития фундаментальных наук: труды X Международной конференции студентов и молодых учёных. Россия, Томск, 23– 26 апреля 2013 г. Томск, 2013. С. 421– 423.

References

1. Sevastyanov V.I., Kirpichnikov M.P. Biosovmestimye polimery / M.P. Kirpichnikov, V.I. Sevastyanov. M.: MIA, 2011. 569 s.
2. Jenkins M. Biomedical Polymers / M. Jenkins. Elsevier Science & Technology, 2007.
3. Rasskazova L.A. Bioactivity and Physico-Chemical Properties of Composites on Basis of Hydroxyapatite with Lactic and Glycolic Acids Oligomers / L.A. Rasskazova, D.N. Lytkina, A.G. Filimoshkin et al. // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. P. 394– 400.
4. Pozdnyakov M.A. Syntesis and identification of lactide and glucolide // Prospects of Fundamental Sciences Development: X International Conference of Students and Young Scientists. Russia, Tomsk, April 23– 26, 2013. Tomsk, 2013. P. 421– 423.

УДК 544.013

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ БИОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Лютова Екатерина Сергеевна, канд. техн. наук, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: kattyaivanova@sibmail.com

Борило Людмила Павловна, д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: borilo@mail.ru

Актуальность работы обусловлена в получении золь-гель методом тонких биоактивных пленок на основе системы $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$ с содержанием оксидов в системе 52 – 18 – 30 масс.% соответственно.

Цель работы: заключалась в получении золь-гель методом тонкопленочные материалы для системы $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$ и изучить свойства полученных материалов.

Методы исследования: вискозиметрия, рентгенофазовый анализ, шероховатость поверхности.

Результаты: в ходе эксперимента было установлено, что растворы для получения пленок пригодны от 2 до 7 суток с момента приготовления. На поверхности материала фиксируются фазы $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$; CaSiO_3 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; CaSiO_3 ; SiO_2 – тридимит; SiO_2 – кристаллический. Площадь удельной поверхности для полученных материалов составляет 18–20 м²/г, это соизмеримо с объемными керамическими материалами. Поверхность полученных пленок характеризуется развитым рельефом, пористостью и высокими значениями адгезионной прочности. Наличие большого количества пор приводит к существенному возрастанию величины удельной поверхности, создавая оптимальные условия для образования новой костной ткани. Биологическую активность полученных материалов оценили в среде SBF. Содержание Ca и P на поверхности материала увеличилась за 4 недели на 10 и 26 масс.% соответственно. При нанесении золь-гель покрытия на оксидированную поверхность титана за счет связей Si – O – Si миграция Ca^{2+} и PO_4^{3-} -группы на поверхность, рост и кристаллизация аморфного слоя $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ происходит быстрее. Полученные композиционные материалы обладают высокой биологической активностью.

Ключевые слова: оксиды, синтез, золь-гель метод, пленкообразующий раствор (ПОР), тонкая пленка, композиционный материал.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THIN-FILM BASED BIOACTIVE MATERIALS SILICATE SYSTEMS

Ekaterina S. Lyutova, Ph.D., National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: kattyaivanova@sibmail.com

Lyudmila P. Borilo, D.Sc., Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: borilo@mail.ru

Relevance of the work to obtain a sol-gel bioactive thin films on the basis of $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$ oxide content in the system 52 – 18 – 30 wt.%, respectively.

The main aim of the study: was prepared by the sol-gel thin film materials for the system $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$ and study the properties of these materials.

The methods used in the study: (list the main methods) viscometers, X-ray analysis, surface roughness.

The results: during the experiment, it was found that the solutions are suitable for producing films from 2 to 7 days after preparation. On the surface material are fixed phases $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$; CaSiO_3 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; CaSiO_3 ; SiO_2 – tridymite; SiO_2 – crystal. The specific surface area of the obtained material is 18 – 20 м²/g, it is comparable to the bulk ceramic material. The surface of the obtained films characterized developed relief, porosity and high values of adhesive strength. The large number of pores leads to a substantial increase of the specific surface, creating optimum conditions for the formation of new bone tissue. The biological activity of the obtained materials was rated among the SBF. The content of Ca and P on the surface of the material increased over the 4 weeks 10 and 26 wt.%, respectively. When applying a sol-gel coating on the oxidized titanium surface by Si – O – Si migration PO_4^{3-} and Ca^{2+} on the surface, the growth and crystallization of the amorphous layer $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ faster. The resulting composite materials have high biological activity.

Key words: oxides, synthesis, sol-gel method, a coating solution, a thin film composite material.

Кальций-фосфатные материалы и покрытия относятся к классу биоактивных изделий, эти материалы являются аналогами по химическому и фазовому составу минеральной компоненте биологической костной ткани [1]. Кремний является ключевым элементом, который обеспечивает высокую биоактивность материалов, является кремний [2]. Большую часть имплантатов изготавливают из титана и титановых сплавов. Наиболее перспективным представляется применение золь-гель метода, позволяющий получить химически однородные многокомпонентные системы, продукты в виде волокон, порошков, пленок и т.д. Химическое и морфологическое соответствие биоматериала и костной ткани является одним из основных принципов, лежащих в основе формирования новых материалов. До сих пор не выявлены базовые закономерности «состав – структура – биологический отклик», не установлены параметры, позволяющие синтезировать материалы с заданной биологической активностью и направленно ее регулировать. Поэтому необходимо комплексное исследование, направленное на совершенствование составов и свойств биоактивных материалов. При получении биоматериалов необходимо введение оксида кальция, поскольку оксид кальция способствует увеличению биосовместимости полученных материалов, благоприятное соотношение Ca/P лежит в диапазоне от 1,0 до 1,67 [3, 4].

В качестве критерия пленкообразующей способности растворов может быть взята их вязкость. После приготовления растворов вязкость резко меняется в течение 2–3 суток. При достижении значения вязкости $3,8 \cdot 10^3$ Па·с происходит формирование пленок при нанесении ПОР на поверхность подложки. Пленки из таких растворов получаются равномерные по толщине с хорошей адгезией к подложкам. При вязкости растворов более $4,6 \cdot 10^3$ Па·с в растворах наблюдается образования геля или коагуляция раствора, т.е. помутнение и выпадения осадка, пленки из таких растворов получаются толстые и неравномерные по толщине.

Фазовый состав дегидролизованного геля после сушки и в процессе термообработки отличаются. При комнатной температуре в дисперсном образце после сушки фиксируются фазы $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; SiO_2 – аморфный; SiP_2O_7 . Пирофосфат кремния не фиксируется при увеличении температуры до 660°C , фаза SiO_2 присутствует до 1300°C . При температуре 200°C в образце обнаруживаются фазы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и фиксируется до 1300°C . При температуре от 440 до 1300°C в образце обнаруживается $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ и CaSiO_3 .

На рис. 1 представлены 3D изображения и профиль поверхности пленки.

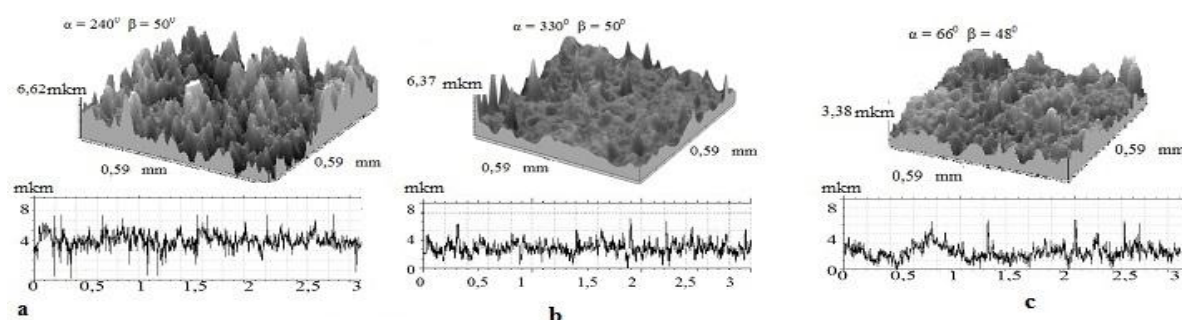


Рис. 1. 3D изображения и профиль поверхности, где: а – оксидированная поверхность титана (ОПТ); б – оксидированная поверхность титана с золь-гель покрытием, время созревания ПОР 2 суток (ОПТ+3Г2); в – оксидированная поверхность титана с золь-гель покрытием, время созревания ПОР 7 суток (ОПТ+3Г7)

После статистической обработки результатов шероховатости установлено, что объем и площадь выступов для оксидированной поверхности титана больше на 10%, чем для оксидированной поверхности титана с золь-гель покрытием, время созревания раствора 7 суток (ОПТ+3Г7), но меньше на 12 %, чем для оксидированной поверхности титана с золь-гель покрытием, время созревания раствора 2 суток (ОПТ+3Г2). Для оксидированной

поверхности титана большую часть занимают выступы более 2 мкм и максимальная высота 6 мкм, при нанесении пленки на оксидированную поверхность титана доля выступов более 2 мкм уменьшается в два раза.

При оценке адгезионной прочности установлено, что площадь царапания для ОПТ составляет 50 %, при нанесении золь-гель покрытия площадь царапания уменьшается. Для оксидированной поверхности титана с золь-гель покрытием, время созревания 2 суток площадь царапания 30 %, а для оксидированной поверхности титана с золь-гель покрытием, время созревания 7 суток площадь царапания составляет менее 20 %.

При погружении материала в раствор SBF происходят как химические, так и структурные изменения на поверхности в зависимости от времени.

С увеличением срока выдержки материала в SBF происходит укрупнение частиц. При погружении в SBF происходит увеличение содержания ионов кальция и фосфора на поверхности материала. Для оксидированной поверхности с золь-гель покрытием (время созревания 2 суток) концентрация содержания Са и Р на поверхности материала увеличилась за 4 недели на 9 и 4 масс. % соответственно. Для оксидированной поверхности с золь-гель покрытием (время созревания 7 суток) содержание Са и Р на поверхности материала увеличилась за 4 недели на 10 и 26 масс. % соответственно. При нанесении золь-гель покрытия на ОПТ за счет связей Si – О – Si миграция Ca^{2+} и PO_4^{3-} - группы на поверхность, рост и кристаллизация аморфного слоя $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ происходит быстрее. Образованные на поверхности материала силанольные – SiОН группы, активно участвуют в процессе минерализации интерфейса. Такой материал интенсивно обменивается ионами кальция и фосфора с раствором, силанольные группы прочно связывают ионы кальция, способствуя формированию слоя аморфного фосфата кальция на поверхности.

По результатам РФА получено, что на поверхности образцов после погружения в SBF образуется гидроксилапатит, волластонит, хлорапатит.

Список литературы

1. Surmenev R.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis. A review / Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. // Acta Biomaterialia. 2014. Vol.10. P. 557–559.
2. Суслова Е.В., Турова Н.Я. Взаимодействие тетраэтоксисилана с алкоголятами металлов: золь-гель синтез щелочно-земельных силикатов металлов. // Стекло и керамика. 2006. Т.12. 1846–1854.
3. Лукина Ю.С., Светская Н.В. Биоккомпозитные материал на основе фосфата кальция // Стекло и керамика. 2010. Т.11–12. Р. 354.
4. Борило Л.П. Синтез и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных функциональных силикофосфатных материалов. / Борило Л.П., Петровская Т.С., Лютова Е.С., Спивакова Л.Н. // Известия Томского политехнического университета. Химия. 2011. Т. 319. № 3. С. 41–47.

References

1. Surmenev R.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis. A review / Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. // Acta Biomaterialia. 2014. Vol.10. P. 557– 559.
2. Suslova E.V., Turova N.Ya. Vzaimodejstvie tetra'etoksisilana s alkogolyatami metallov: zol'-gel' sintez schelochno-zemel'nyh silikatov metallov. // Steklo i keramika. 2006. T.12. 1846– 1854.
3. Lukina Yu.S., Svetskaya N.V. Biokompozitnye material na osnove fosfata kal'ciya // Steklo i keramika. 2010. T.11– 12. P. 354.
4. Borilo L.P. Sintez i fiziko-himicheskie svojstva tonkoplenochnyh i dispersnyh funkcional'nyh silikofosfatnyh materialov. / Borilo L.P., Petrovskaya T.S., Lyutova E.S., Spivakova L.N. // Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta. Himiya. 2011. T. 319. No 3. S. 41– 47.

УДК 547.551.51+548.737

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ, СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АССОЦИАТОВ ПОЛИФТОРАРИЛЕНДИАМИНОВ И 18-КРАУН-6

Малыхин Евгений Васильевич, канд. хим. наук, руководитель Группы функциональных материалов, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, E-mail: malykhin@nioch.nsc.ru

Ваганова Тамара Андреевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, E-mail: vaganova@nioch.nsc.ru

Гатилов Юрий Васильевич, д-р хим. наук, вед. науч. сотр., Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, E-mail: gatilov@nioch.nsc.ru

Актуальность работы обусловлена использованием феноменов молекулярного распознавания и самоорганизации в медицине, материаловедении, разнообразных технических устройствах.

Цель работы: установление закономерностей самоорганизации двухкомпонентных кристаллических супрамолекулярных ансамблей полифтор(гет)арилениаминами и 18-краун-6 эфира путем изучения связи структуры и термодинамических параметров сокристаллов.

Методы исследования: рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, спектроскопия ИК и ЯМР.

Результаты: предложена новая группа объектов в инженерии кристаллов - водородносвязанные супрамолекулярные 1D ансамбли полифтор(гет)арилениаминами и 18-краун-6. Показано, что изомерия диаминов является инструментом управления архитектурой ансамблей, а природа ароматического остова, расположение и объем заместителей определяют линейные размеры элементарного звена ансамбля. В серии ассоциатов *мета*-арилениаминами найдена линейная зависимость теплоты плавления сокристаллов от длины звена ансамбля. Эффект избирательной сокристаллизации полифторарилениаминами и краун-эфира использован в практике выделения высокочистых соединений.

Ключевые слова: краун-эфиры, полифторароматические диамины, супрамолекулярная архитектура, молекулярные сокристаллы, энтальпия плавления, молекулярное распознавание, самоорганизация.

SUPRAMOLECULAR STRUCTURE, SELECTIVITY OF THE FORMATION AND PROPERTIES OF CRYSTAL ASSOCIATES OF POLYFLUOROARYLENEDIAMINES AND 18-CROWN-6

Evgenij V. Malykhin, Ph.D., Head of the Research Group of Functional Materials, Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, 9, Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: malykhin@nioch.nsc.ru

Tamara A. Vaganova, Ph.D., Senior Researcher, Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, 9, Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: vaganova@nioch.nsc.ru

Yuriy V. Gatilov, Leading Researcher, Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, 9, Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: gatilov@nioch.nsc.ru

Relevance of the work is due to the use of molecular recognition and self-organization phenomena in medicine, material sciences, various technical devices.

The aim of the study: establishing the regularities of self-organization of two-component crystalline supramolecular assemblies of polyfluoro(het)arylenediamines and 18-crown-6 ether by examining the relationships between structure and thermodynamic parameters of the co-crystals.

The methods used in the study: X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, IR and NMR spectroscopy.

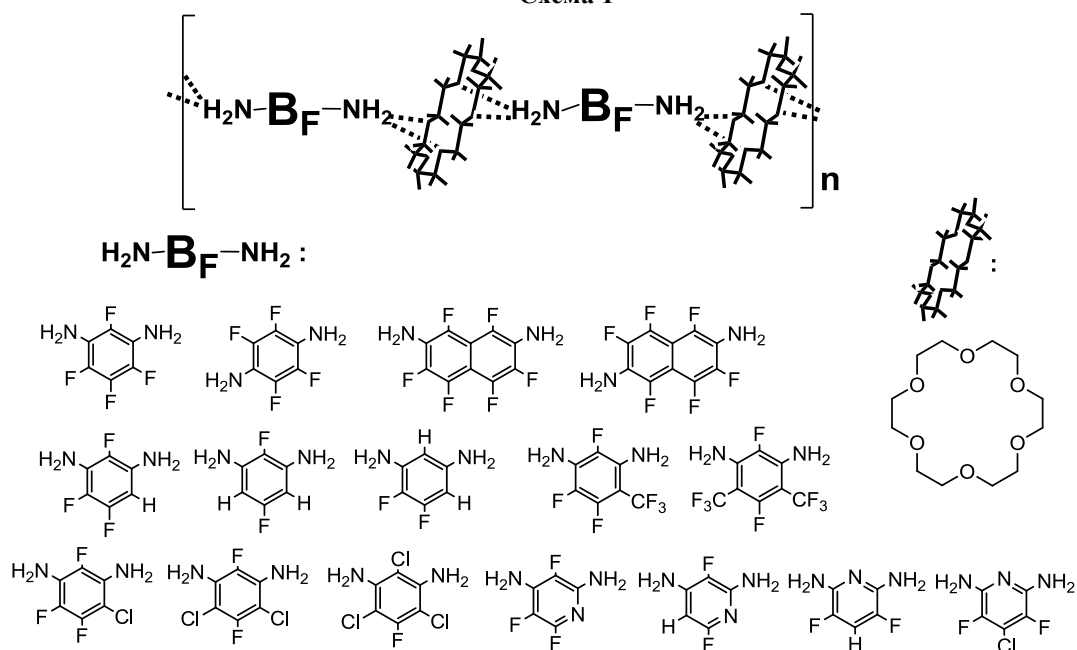
The results: A new group of objects in crystal engineering – hydrogen-bonded supramolecular 1D assemblies of polyfluoro(het)arylenediamines and 18-crown-6 – was proposed. Isomerism of the diamines serves as a design tool for the assemblies architecture, and the nature of the aromatic framework, the location and volume of the substituents control length of the assembly unit. In a series of *meta*-arylenediamine associates a linear dependence of the co-crystal melting heat on the unit length was found. The effect of selective co-crystallization of polyfluoroarylenediamines with crown-ether is used in practice for the isolation of high-purity compounds.

Key words: crown-ethers, polyfluoroaromatic diamines, supramolecular architecture, molecular co-crystals, melting heat, molecular recognition, self-assembling

Супрамолекулярные ассоциаты органических соединений представляют огромный интерес благодаря потенциальному использованию в области оптоэлектроники, электропроводимости, нелинейной оптики, магнетизма, катализа, средств доставки лекарств и большого числа других приложений [1–6]. В основе дизайна функциональных кристаллических материалов лежит возможность контроля пространственной структуры и свойств макрообъектов на молекулярном уровне за счет рационального отбора молекулярных составляющих ассоциатов и использования закономерностей межмолекулярных (невалентных) взаимодействий [7–9]. В качестве одного из компонентов самоорганизующихся супрамолекулярных систем широко используются макроциклические эфиры [10, 11].

В работе исследована способность 18-краун-6 к избирательному образованию комплексов «хозяин-гость» с полифтор(гет)арилендиаминами (схема 1). Кристаллическая фаза ассоциатов 1:1 представляет собой параллельно упакованные супрамолекулярные 1D ансамбли из чередующихся молекул компонентов, связанных синтоном $C_{\text{crown}}-O \cdots H-N-C_{\text{arene}}$ по обе стороны плоскости краун-эфира [12–14]. Взаимное расположение аминогрупп в жестком ароматическом остове определяет супрамолекулярную структуру 1D ансамблей: попарно параллельную в ассоциатах *пара*-изомеров и зигзагообразную в ассоциатах *мета*-изомеров.

Схема 1



Длина элементарного звена 1D ансамбля (l_U) зависит от типа ароматического остова (бензол, нафталин, пиридин), расположения атома азота в гетероцикле (α, α' - и α, γ -диамины), природы, количества и расположения заместителей (H, Cl, F, CF_3). Ассоциаты, кристаллизующиеся из раствора и расплава, имеют идентичные теплоты (ΔH_U) и температуры плавления. Мольная теплота плавления со-кристаллов связана с длиной звена 1D ансамбля ассоциатов *мета*-(гет)арилендиаминов (13 объектов) линейной зависимостью: $\Delta H_U = 475 \pm 35 - (23 \pm 2)l_U$; $R = 0.954$, $SD = 5.7$ (рис. 1).

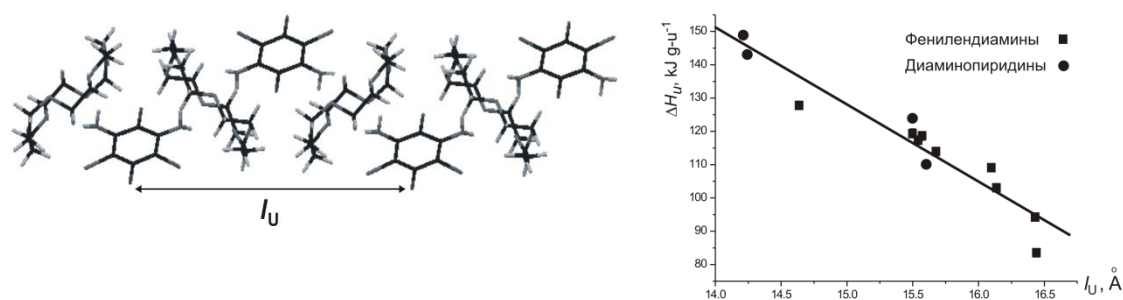


Рис. 1. Линейная зависимость между мольной теплотой плавления кристаллических ассоциатов *мета*-(гет)арилендиаминов с 18-краун-6 и длиной звена стержня

На основе зависимости теплоты плавления со-кристаллов от строения 1D ансамблей интерпретирован эффект молекулярного распознавания, лежащий в основе избирательной сокристаллизации полифторарилендиаминов с краун-эфиром. Этот эффект использован в практике выделения высокочистых соединений из смесей продуктов неселективного аминирования базовых полифтораренов [15–17].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-03-02729а.

Список литературы

1. Mereau R. Effect of the Dynamical Disorder on the Second-Order Nonlinear Optical Responses of Helicity-Encoded Polymer Strands / R. Mereau, F. Castet, E. Botek, B. Champagne // J. Phys. Chem. 2009. A 113. P. 6552–6554.
2. Takaishi S. Electroconductive Porous Coordination Polymer Cu[Cu(pdt)2] Composed of Donor and Acceptor Building Units / S. Takaishi, M. Hosoda, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, A. Kobayashi, H. Kitagawa // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48 P. 9048–9050.
3. Suslick K.S. Colorimetric sensor arrays for molecular recognition / K.S. Suslick, N.A. Rakow, A. Sen // Tetrahedron. 2004. Vol. 60. P. 11133–11138.
4. Horcajada P. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery / P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Frey // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. P. 5974–5978.
5. M. Albrecht M. Organoplatinum crystals for gas-triggered switches / M. Albrecht, M. Lutz, A.L. Spek, G.V. Koten // Nature. 2000. Vol. 406. P. 970–974.
6. Akutagawa T. Solid-State Molecular Rotators of Anilinium and Adamantylammonium in [Ni(dmit)2]-Salts with Diverse Magnetic Properties / T. Akutagawa, D.Sato, H.Koshinaka, M.Aonuma, S.Noro, S.Takeda, T.Nakamura // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. P. 5951–5962.
7. Desiraju G.R. Supramolecular synthons in crystal engineering - a new organic synthesis. // Angew. Chem., Int. Ed. 1995. Vol. 34. P. 2311–2327.
8. Moulton B. From molecules to crystal engineering. Supramolecular isomerism and polymorphism in network solids / B. Moulton, M.J. Zaworotko. // Chem. Rev. 2001. Vol. 101. P. 1629–1658.
9. Steiner T. The hydrogen bond in the solid state. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 41, No 1. P. 48–76.
10. Vogtle F. Complexes between neutral molecules. IX. Complex formation of [18]crown-6 with anilines, phenols and other NH- and OH- acidic compounds and their phase transfer / Vogtle F., Muller W.M. // Chem. Ber. 1981. Vol. 114, Is 9. P. 3179–3183.
11. Cambridge Structural Database System, version 5.35 (updates May 2014).
12. Кусов С.З. Супрамолекулярные 1D-ансамбли полифторированных арилдиаминов и 18-краун-6 / С.З. Кусов, Ю.В. Гатилов, И.Ю. Багрянская, Г.В. Романенко, Т.А. Ваганова, И.К. Шундрин, Е.В. Малыхин // Изв. АН. Сер.хим. 2010. Т. 59, № 2. С. 375–382.
13. Vaganova T.A. Design of zigzag-like supramolecular 1D assemblies of polyfluorinated meta-arylenediamines and 18-crown-6 / T.A. Vaganova, S.Z. Kusov, I.K. Shundrina, Yu.V. Gatilov, E.V. Malykhin // J. Mol. Struct. 2011. Vol. 995. P. 109–115.
14. Vaganova T.A. Design and structural regularities of zigzag-like supramolecular 1D assemblies of polyhalogenated α,α -, α,γ -diaminopyridines and 18-crown-6 / T.A. Vaganova, S.Z. Kusov, I.K. Shundrina, Yu.V. Gatilov, E.V. Malykhin // J. Mol. Struct. 2013. Vol. 1033. P. 27–33.
15. Ваганова Т.А. Селективное моно- и диаминоирование полифторированных производных бензола и пиридина жидким аммиаком / Т.А. Ваганова, С.З. Кусов, В.И. Родионов, И.К. Шундрин, Е.В. Малыхин, // Изв. АН. Сер. хим. 2007. Т. 56, № 11. С. 2163–2171.

16. Vaganova T.A. Amination of octafluoronaphthalene in liquid ammonia. 2,6- and 2,7-Diaminohexafluoronaphthalenes selective preparation / T.A. Vaganova, S.Z. Kusov, V.I. Rodionov, I.K. Shundrina, G.E. Sal'nikov, V.I. Mamatyuk, E.V. Malykhin // J. Fluor. Chem. 2008. Vol. 129. P. 253–260.
17. Vaganova T.A. Direct di- and triamination of polyfluoropyridines in anhydrous ammonia / S.Z. Kusov, V.I. Rodionov, T.A. Vaganova, I.K. Shundrina, E.V. Malykhin // J. Fluor. Chem. 2009. Vol. 130. P. 461–465.

References

1. Mereau R. Effect of the Dynamical Disorder on the Second-Order Nonlinear Optical Responses of Helicity-Encoded Polymer Strands / R. Mereau, F. Castet, E. Botek, B. Champagne // J. Phys. Chem. 2009. A 113. P. 6552–6554.
2. Takaishi S. Electroconductive Porous Coordination Polymer Cu[Cu(pdt)2] Composed of Donor and Acceptor Building Units / S. Takaishi, M. Hosoda, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, A. Kobayashi, H. Kitagawa // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48 P. 9048–9050.
3. Suslick K.S. Colorimetric sensor arrays for molecular recognition / K.S. Suslick, N.A. Rakow, A. Sen // Tetrahedron. 2004. Vol. 60. P. 11133–11138.
4. Horcajada P. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery / P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Frey // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. P. 5974–5978.
5. M. Albrecht M. Organoplatinum crystals for gas-triggered switches / M. Albrecht, M. Lutz, A.L. Spek, G.V. Koten // Nature. 2000. Vol. 406. P. 970–974.
6. Akutagawa T. Solid-State Molecular Rotators of Anilinium and Adamantylammonium in [Ni(dmit)2]-Salts with Diverse Magnetic Properties / T. Akutagawa, D.Sato, H.Koshinaka, M.Aonuma, S.Noro, S.Takeda, T.Nakamura // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. P. 5951–5962.
7. Desiraju G.R. Supramolecular synthons in crystal engineering - a new organic synthesis / G.R. Desiraju // Angew. Chem., Int. Ed. 1995. Vol. 34. P. 2311–2327.
8. Moulton B. From molecules to crystal engineering. Supramolecular isomerism and polymorphism in network solids / B. Moulton, M.J. Zaworotko. // Chem. Rev. 2001. Vol. 101. P. 1629–1658.
9. Steiner T. The hydrogen bond in the solid state / Steiner T. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 41, No 1. P. 48–76.
10. Vogtle F. Complexes between neutral molecules. IX. Complex formation of [18]crown-6 with anilines, phenols and other NH- and OH- acidic compounds and their phase transfer / Vogtle F., Muller W.M. // Chem. Ber. 1981. Vol. 114, Is 9. P. 3179–3183.
11. Cambridge Structural Database System, version 5.35 (updates May 2014).
12. Kusov S.Z. Supramolekulyarnye 1D-ansambli poliflorirovannyh arilendiaminov i 18-kraun-6 / S.Z. Kusov, Yu.V. Gatilov, I.Yu. Bagryanskaya, G.V. Romanenko, T.A. Vaganova, I.K. Shundrina, E.V. Malyhin // Izv. AN. Ser.him. 2010. T. 59, № 2. S. 375–382.
13. Vaganova T.A. Design of zigzag-like supramolecular 1D assemblies of polyfluorinated meta-arylenediamines and 18-crown-6 / T.A. Vaganova, S.Z. Kusov, I.K. Shundrina, Yu.V. Gatilov, E.V. Malykhin // J. Mol. Struct. 2011. Vol. 995. P. 109–115.
14. Vaganova T.A. Design and structural regularities of zigzag-like supramolecular 1D assemblies of polyhalogenated α,α -, α,γ -diaminopyridines and 18-crown-6 / T.A. Vaganova, S.Z. Kusov, I.K. Shundrina, Yu.V. Gatilov, E.V. Malykhin // J. Mol. Struct. 2013. Vol. 1033. P. 27–33.
15. Vaganova T.A. Selektivnoe mono- i diaminirovaniye poliflorirovannyh proizvodnyh benzola i piridina zhidkim ammiakom / T.A. Vaganova, S.Z. Kusov, V.I. Rodionov, I.K. Shundrina, E.V. Malyhin, // Izv. AN. Ser. him. 2007. T. 56, No 11. S. 2163–2171.
16. Vaganova T.A. Amination of octafluoronaphthalene in liquid ammonia. 2,6- and 2,7-Diaminohexafluoronaphthalenes selective preparation / T.A. Vaganova, S.Z. Kusov, V.I. Rodionov, I.K. Shundrina, G.E. Sal'nikov, V.I. Mamatyuk, E.V. Malykhin // J. Fluor. Chem. 2008. Vol. 129. P. 253–260.
17. Vaganova T.A. Direct di- and triamination of polyfluoropyridines in anhydrous ammonia / S.Z. Kusov, V.I. Rodionov, T.A. Vaganova, I.K. Shundrina, E.V. Malykhin // J. Fluor. Chem. 2009. Vol. 130. P. 461–465.

УДК 541.64:541.68+546.171.1+547.539.1

ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ: СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Малыхин Евгений Васильевич, канд. хим. наук, руководитель Группы функциональных материалов, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, E-mail: malykhin@nioch.nsc.ru

Ваганова Тамара Андреевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, E-mail: vaganova@nioch.nsc.ru

Актуальность работы обусловлена использованием полифторированных полимеров в функциональных материалах и различных высокотехнологичных устройствах.

Цель работы: разработка (i) методов поликонденсации перфторированных арилендиаминов и (ii) практически важных приложений высокофторированных олиго- и полиимидов.

Методы исследования: ТГ-ДСК, ДМА, механические и диэлектрические испытания, ЯМР и оптическая спектроскопия.

Результаты: Разработаны специальные методики синтеза полиимидов, содержащих в основной цепи полифторароматические фрагменты с бензольным, нафталиновым и пиридиновым остовами. Исследованы оптические, механические и диэлектрические свойства высокофторированных полиимидов. Полученные полимеры использованы в газоразделительных слоях, матрицах для оптоэлектронных материалов, эпоксиимидных диэлектрических покрытиях.

Ключевые слова: высокофторированные полиимиды, полифтораариленидиамины, оптоэлектронные материалы, диэлектрические покрытия, газоразделение.

POLYFLUOROAROMATIC POLYIMIDES: SYNTHESIS AND USE IN FUNCTIONAL MATERIALS

Evgenij V. Malykhin, Ph.D., Head of the Research Group of Functional Materials, Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, 9, Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: malykhin@nioch.nsc.ru

Tamara A. Vaganova, Ph.D., Senior Researcher, Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, 9, Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: vaganova@nioch.nsc.ru

Relevance of the work is due to the use of polyfluorinated polymers in high-performance materials and various technical devices.

The main aim of the study: development of (i) the methods of polycondensation of perfluorinated arylenediamines and (ii) the practically important applications of highly fluorinated oligo- and polyimides.

The methods used in the study: TG-DSC, DMA, mechanical and dielectric testing, NMR and optical spectroscopy.

The results: Special techniques for the synthesis of polyimides containing in the main chain polyfluoroaromatic fragments with benzene, naphthalene and pyridine frameworks were elaborated. Optical, mechanical and dielectric properties of highly fluorinated polyimides were examined. The polymers obtained were used in gas separation layers, matrices for optoelectronic materials, epoxy-imide dielectric coatings.

Key words: highly fluorinated polyimides, polyfluoroarylenediamines, optoelectronic materials, dielectric coatings, gas separation.

Ароматические полиимиды (ПИ) с высокофторированным остовом отличаются превосходными оптическими свойствами (широким диапазоном пропускания и высокой прозрачностью), термостабильностью (высокими температурами стеклования и потери массы), низкими диэлектрическими константами и влагопоглощением [1–3]. Эти важные характеристики обуславливают перспективы их использования в качестве материалов высоких технологий [4–6].

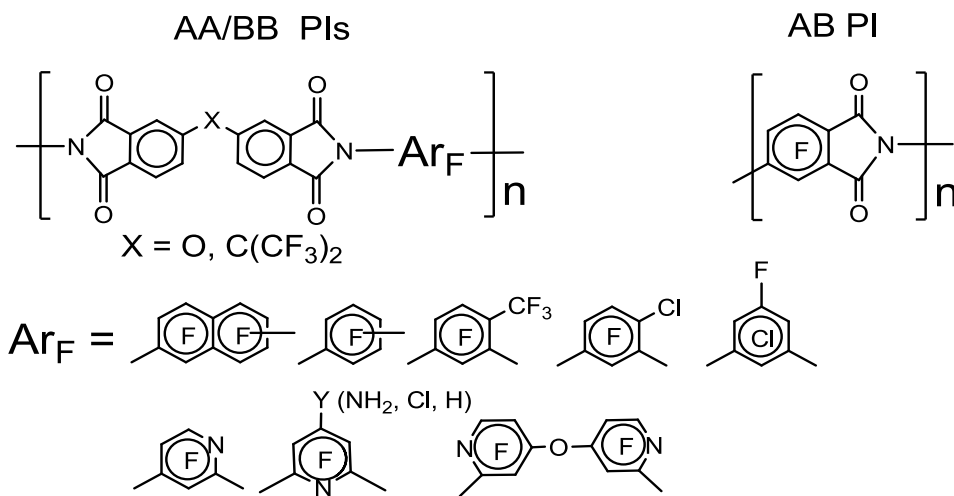
Нами разработаны специальные методики поликонденсации малореакционноспособных полифторированных диаминов с различной природой ароматического остова и заместителей: (а) поликонденсация в растворе с последующим

высокотемпературным твердофазным наращиванием цепи и (б) одностадийная поликонденсация в расплаве бензойной кислоты [7–9]. Контроль процесса (динамика роста полиимидной цепи, наличие активных концевых групп, молекулярный вес) и оптимизация условий поликонденсации осуществлены с использованием спектроскопии ^{19}F ЯМР. Структура ПИ АА/ВВ-типа, содержащих в основной цепи полифторароматические фрагменты с бензольным, нафталиновым и пиридиновым остовами, подтверждена методами MALDI TOF MS, ИК-спектроскопии, элементным анализом (схема. 1). Из трифтораминофталевого ангидрида получен первый полностью фторированный ПИ АВ-типа [10].

Определены ключевые характеристики полимеров – прозрачность ПИ-пленок в ультрафиолетовом, видимом и ближнем ИК диапазонах спектра, термическая и термоокислительная стабильность, термомеханические и диэлектрические характеристики, влагопоглощение и растворимость. Проанализирована зависимость свойств полиимидов от переменных факторов структуры и условий синтеза.

На примере ПИ, содержащих пиридиновый фрагмент, оценена возможность использования этих полимеров как прекурсоров карбонизованных мембранных материалов. Изучено влияние структуры, природы заместителей (H, F, Cl, NH₂) и температуры на выход материала и динамику его элементного состава при пиролизе. Определены условия последовательного селективного элиминирования различных гетероатомов для получения карбонизованных материалов различного состава, что может быть использовано для регулирования пористой наноструктуры мембран и разделительных слоев.

Схема 1



Высокофторированный ПИ на основе 2,7-диаминогексафторнафталина и диангидрида 2,2-бис(3',4'-дикарбоксифенил)-гексафторпропана использован для модифицирования диатомитового носителя Хромосорба Р NAW и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Методами ТГА, элементного анализа, низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии и ГХ исследовано влияние содержания ПИ и условий термообработки на текстурные, адсорбционные и хроматографические свойства модифицированных сорбентов. Получен высокоэффективный слой, позволяющий разделять постоянные газы, насыщенные и ненасыщенные углеводороды при совместном присутствии и превосходящий по селективности известные ГХ-сорбенты.

Полифторароматические ангидрид-терминированные олигоимиды на основе тетрафторфенилен- и гексафторнафтилендиаминов применены в качестве модификаторов-отвердителей эпоксидной смолы DGEBA. С использованием ДМА, механических и диэлектрических испытаний изучено влияние полифторированных имидных компонентов на свойства эпоксидных полимеров. Впервые получены фторсодержащие эпоксидно-имидные

матрицы для нанокompозитных электроизоляционных материалов с улучшенным комплексом эксплуатационных характеристик – тепло- и термостойкостью, механической прочностью и модулем упругости, гидрофобностью и диэлектрической проницаемостью.

ПИ на основе полифторхлорфенилендиаминов использованы в качестве матриц для создания электрооптического полимерного материала. Предложен подход, основанный на совмещении твердофазной поликонденсации преполимера, содержащего хромофор (краситель DR1), и полинга (поляризации хромофоров в электрическом поле). Этот прием способен обеспечить получение органического электрооптического материала guest-host типа с рекордно высокой температурой стеклования, и, следовательно, высокой температурно-временной стабильностью нелинейно-оптических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-29-08134.

Список литературы

1. Ando S. Synthesis and properties of perfluorinated polyimides / Ando S., Matsuura T., Sasaki S. in Fluoropolymers 2: Properties. Ed. Hougham G., New York: Kluwer Academic Plenum Publishers. 1999. P. 277–303.
2. Hougham G. Fluorine-containing polyimides / Hougham G. in: Fluoropolymers 2: Properties. Ed. Hougham G. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers. 1999. P. 233–276.
3. Dhara M.G. Fluorinated high-performance polymers: Poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups / Dhara M.G., Banerjee S. // Prog. Polym. Sci. 2010. Vol. 35. P. 1022–1077.
4. Kobayashi J. Single-mode optical waveguides fabricated from fluorinated polyimides / Kobayashi J., Matsuura T., Sasaki S., Maruno T. // Appl. Opt. 1998. Vol. 37. P. 1032–1037.
5. Сазанов Ю.Н. Прикладное значение полиимидов / Сазанов Ю.Н. // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74, № 8. С. 1217–1234.
6. Tin P.S. Polyimide-carbonized membranes for gas separation: structural, composition, and morphological control of precursors / Tin P.S., Xiao Y., Chung T.-S. // Sep. Purif. Rev. 2006. Vol. 35. P. 285–318.
7. Shundrina I.K. Synthesis and characterization of polyimides based on novel isomeric perfluorinated naphthylenediamines / Shundrina I.K., Vaganova T.A., Kusov S.Z., Rodionov V.I., Karpova E.V., Koval V.V., Gerasimova Yu.V., Malykhin E.V. // J. Fluor. Chem. 2009. Vol. 130. P. 733–741.
8. Shundrina I.K. Synthesis and properties of organosoluble polyimides prepared from novel monomer hexafluoro-2,4-toluenediamine / Shundrina I.K., Vaganova T.A., Kusov S.Z., Rodionov V.I., Karpova E.V., Malykhin E.V. // J. Fluor. Chem. 2011. Vol. 132. P. 207–215.
9. Vaganova T.A. Synthesis and characterization of novel fluorinated pyridine-based polyimides / Vaganova T.A., Shundrina I.K., Kusov S.Z., Rodionov V.I., Malykhin E.V. // J. Fluor. Chem. 2013. Vol. 149. P. 57–64.
10. Vaganova T.A. Synthesis and characterization of the first perfluoroaromatic polyimide of the AB-type / Vaganova T.A., Shundrina I.K., Kusov S.Z., Karpova E.V., Bagryanskaya I. Yu., Malykhin E.V. // J. Fluor. Chem. 2012. Vol. 135. P. 129–136.
11. Яковлева Е.Ю. Особенности разделения неорганических и органических соединений на модифицированном фторированным полиимидом оксиде алюминия / Е. Ю. Яковлева, И. К. Шундрина, Т. А. Ваганова // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68, № 12. С. 1171–1178.
12. Яковлева Е.Ю. Формирование разделительных слоев в условиях термотренировки адсорбентов, модифицированных фторированным полиимидом / Е. Ю. Яковлева, И. К. Шундрина, Е. Ю. Герасимов, Т. А. Ваганова // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, № 3. С. 508–516.
13. Vaganova T.A. Synthesis and characterization of epoxy-anhydride polymers modified by polyfluoroaromatic oligoimides / T.A. Vaganova, T.A. Brusentseva, A.A. Filippov, E.V. Malykhin // J. Polym. Res. 2014. 21:588. DOI 10.1007/s10965-014-0588-z

References

1. Ando S. Synthesis and properties of perfluorinated polyimides / Ando S., Matsuura T., Sasaki S. in Fluoropolymers 2: Properties. Ed. Hougham G., New York: Kluwer Academic Plenum Publishers. 1999. P. 277–303.
2. Hougham G. Fluorine-containing polyimides / Hougham G. in: Fluoropolymers 2: Properties. Ed. Hougham G. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers. 1999. P. 233–276.
3. Dhara M.G. Fluorinated high-performance polymers: Poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups / Dhara M.G., Banerjee S. // Prog. Polym. Sci. 2010. Vol. 35. P. 1022–1077.
4. Kobayashi J. Single-mode optical waveguides fabricated from fluorinated polyimides / Kobayashi J., Matsuura T., Sasaki S., Maruno T. // Appl. Opt. 1998. Vol. 37. P. 1032–1037.
5. Sazanov Yu.N. Prikladnoe znachenie poliimidov / Sazanov Yu.N. // Zhurnal prikladnoj himiya. 2001. T. 74, No 8. S. 1217–1234.

6. Tin P.S. Polyimide-carbonized membranes for gas separation: structural, composition, and morphological control of precursors / Tin P.S., Xiao Y., Chung T.-S. // Sep. Purif. Rev. 2006. Vol. 35. P. 285–318.
7. Shundrina I.K. Synthesis and characterization of polyimides based on novel isomeric perfluorinated naphthylenediamines / Shundrina I.K., Vaganova T.A., Kusov S.Z., Rodionov V.I., Karpova E.V., Koval V.V., Gerasimova Yu.V., Malykhin E.V. // J. Fluor. Chem. 2009. Vol. 130. P. 733–741.
8. Shundrina I.K. Synthesis and properties of organosoluble polyimides prepared from novel monomer hexafluoro-2,4-toluenediamine / Shundrina I.K., Vaganova T.A., Kusov S.Z., Rodionov V.I., Karpova E.V., Malykhin E.V. // J. Fluor. Chem. 2011. Vol. 132. P. 207–215.
9. Vaganova T.A. Synthesis and characterization of novel fluorinated pyridine-based polyimides / Vaganova T.A., Shundrina I.K., Kusov S.Z., Rodionov V.I., Malykhin E.V. // J. Fluor. Chem. 2013. Vol. 149. P. 57–64.
10. Vaganova T.A. Synthesis and characterization of the first perfluoroaromatic polyimide of the AB-type / Vaganova T.A., Shundrina I.K., Kusov S.Z., Karpova E.V., Bagryanskaya I. Yu., Malykhin E.V. // J. Fluor. Chem. 2012. Vol. 135. P. 129–136.
11. Yakovleva E.Yu. Osobennosti razdeleniya neorganicheskikh i organicheskikh soedinenij na modificirovannom fluorirovannym poliimidom okside alyuminiya / E. Yu. Yakovleva, I. K. Shundrina, T. A. Vaganova // Zhurnal analiticheskoy himii. 2013. T. 68, No 12. S. 1171–1178.
12. Yakovleva E.Yu. Formirovanie razdelitel'nykh sloev v usloviyakh termotrenirovki adsorbentov, modificirovannykh fluorirovannym poliimidom / E. Yu. Yakovleva, I. K. Shundrina, E. Yu. Gerasimov, T. A. Vaganova // Zhurnal fizicheskoy himii. 2014. T. 88, No 3. S. 508–516.
13. Vaganova T.A. Synthesis and characterization of epoxy-anhydride polymers modified by polyfluoroaromatic oligoimides / T.A. Vaganova, T.A. Brusentseva, A.A. Filippov, E.V. Malykhin // J. Polym. Res. 2014. 21:588. DOI 10.1007/s10965-014-0588-z

УДК 546(656.87.21.22)

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЕЗА $(\text{Pr}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.85} - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.15}$ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$

Мамедов Фаик Мамедага оглы, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., лаборатория «Халькогениды переходных элементов», Институт Катализа и Неорганической химии им. академика М. Нагиева НАН Азербайджана. Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, 113, Az1143,
E-mail: faikmamadov@mail.ru

Нейматова Афак Вагиф кызы, диссертант, лаборатория «Халькогениды переходных элементов», Институт Катализа и Неорганической химии им. академика М. Нагиева НАН Азербайджана. Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, 113, Az1143, E-mail: afag.neymetova@mail.ru

Бахтиярлы Ихтияр Бахрам оглы, д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией «Халькогениды переходных элементов», Институт Катализа и Неорганической химии им. академика М. Нагиева НАН Азербайджана. Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, 113, Az1143,
E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Исмайлова Эльнура Физули кызы, мл. науч. сотр., «Группа термического анализа и X-ray», Институт Катализа и Неорганической химии им. академика М. Нагиева НАН Азербайджана. Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, 113, Az1143, E-mail: elnura-ismaylova@rambler.ru

Актуальность работы: оксисульфиды лантаноидов являются перспективными лазерными люминофорами. Матрица содержащая ионы лантанидов, облегчает выбор активаторов, а именно ионов Ln^{3+} и способствует изменению свойств и это позволяет создание новых материалов с определенными характеристиками. В области антистоксовых люминофоров промышленность еще не сделала окончательный выбор между галлогенидными, оксидными, молибденатными и оксисульфидными системами, но результаты испытаний люминофоров лантаноидов указывают на перспективность оксисульфидов и в этом области техники.

Цель: исследование и построения диаграмма состояния разреза $(\text{Pr}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.85} - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.15}$ тройной системы $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$

Методы исследования: сплавы исследовали следующими методами – дифференциальный-термический анализ, рентгенфазовый анализ, измерение микротвердости.

Результаты: построена диаграмма состояния, определены координаты нон- и моновариантных равновесии неквазибинарного разреза $(\text{Pr}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.85} - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.15}$ тройной системы $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: система, ионы лантаноидов, люминофор, оксисульфид, активатор, диаграмма состояния.

INVESTIGATION OF THE SECTION $(\text{Pr}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.85} - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.15}$ OF TERNARY SYSTEM $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$

Faig M. Mammadov, Ph.D., Leading Researcher of the laboratory “Chalcogenides of transition elements” of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev of NAS of Azerbaijan, 113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan, E-mail: faikmammadov@mail.ru

Afag V. Neymetova, Defender of thesis at the laboratory “Chalcogenides of transition elements” of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev of NAS of Azerbaijan, 113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan, E-mail: afag.neymetova@mail.ru

Ikhtiyar B. Bakhtiyarly, D.Sc., Professor, Head of laboratory “Chalcogenides of transition elements” of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev of NAS of Azerbaijan, 113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan, E-mail: ibbakhtiyarli@mail.ru

Elnura F. Ismaylova, Junior Researcher of the group of the thermal analysis and X-ray Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev of NAS of Azerbaijan, 113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan, E-mail: elnura-ismaylova@rambler.ru

Relevance of the work: when matrix contains lanthanoid ions the selection of Ln^{3+} ions used as an activator, as well as change of properties by them is simplified this creates great possibilities to form effective new luminophores. Presently though there is not final choice among halogenide, oxide, molybdenate and oxysulfide systems in luminophore field, results of many researches show that oxysulfide luminophores of lanthanoids are more perspective in this field.

The main aim of the study: research and construction of a state diagram of section $(\text{Pr}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.85} - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.15}$ of ternary system $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$.

The methods used in the study: differential-thermal analysis, X-ray diffraction analysis, measurement of micro hardness.

The results: state diagram was constructed, coordinates of non- and monovariant equilibria of nonquasibinary section $(\text{Pr}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.85} - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.15}$ of ternary system $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$ were determined.

Key words: systems, ions of lanthanoids, luminophore, oxysulfide, activator, state diagram.

Поиск и разработка принципов направленного синтеза новых функциональных материалов, обладающих ценными для практических приложений свойствами, является одной из актуальных задач современного материаловедения. Особое место среди полифункциональных материалов занимают оксисульфиды лантаноидов, которые являются перспективными лазерными люминофорами [1–6].

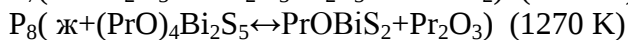
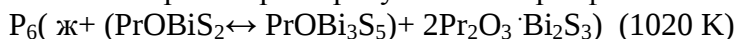
Данная работа посвящена исследованию разреза $(\text{Pr}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.85} - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.15}$ тройной системы $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$.

В качестве исходных компонентов для синтеза использовали Bi_2S_3 , Pr_2O_3 , Pr_2S_3 . Соединение Bi_2S_3 синтезировано прямым методом из элементов (Bi-марки В3, S-марки «0.ч»-В-5), кристаллизуется в кубической сингонии в структурном типе Sb_2S_3 [7]. Параметры использованного $\text{A-Pr}_2\text{O}_3$ находились в хорошем согласии с данными [8]. $\alpha\text{-Pr}_2\text{S}_3$ кристаллизуется в ромбической сингонии типа $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ [9].

Синтез сплавов проводили в вакуумизированных ($\sim 0,133$ Па) кварцевых ампулах при температуре 1100–1500 К процесс синтеза продолжался 6–8 ч. Затем сплавы отжигались в интервале температур 1100–1300 К в течение 300 ч. Исследование сплавов проводили методами дифференциально-термического (пирометр НТР-75), рентгенофазового (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker) и микроструктурного (прибор ПМТ-3) анализа.

На основании полученных экспериментальных данных построена фазовая диаграмма разреза $(\text{Pr}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.85} - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.15}$ тройной системы $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$. Как видно из рис. 1, разрез является неквазибинарным, который пересекает подчиненный треугольник $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$ и две области Pr_2O_3 и $\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Pr}_2\text{O}_3$ первичной кристаллизации. Поэтому ликвидус разреза состоит из первичной кристаллизации Pr_2O_3 и

$\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Pr}_2\text{O}_3$. Субсолидус разреза изображается пятью изотермами, одна из которых является изотермой тройного эвтектического равновесия $\text{ж} \leftrightarrow \alpha(\text{Bi}_2\text{S}_3) + (\text{Pr}_2\text{O} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3) + (2\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3)$. Остальные изотермы характеризуются четырехфазными перитектическими реакциями:



Ниже солидуса зависимости от концентрации расположены в области совместной тройной кристаллизации фаз. Между солидусом и ликвидусом наблюдаются шесть областей кристаллизации двух фаз.

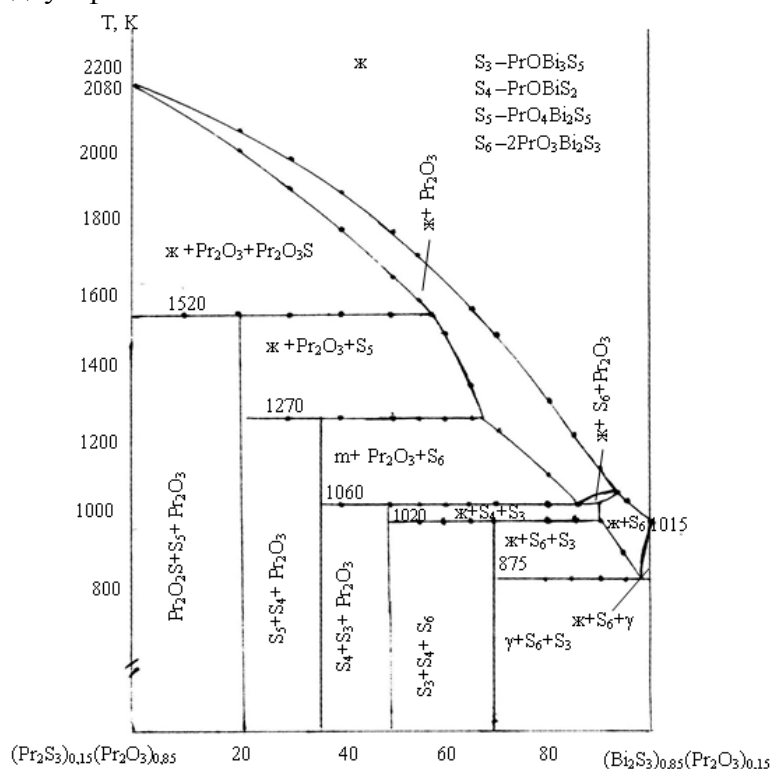


Рис. 1. Фазовая диаграмма разреза $(\text{Pr}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.85} - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.15}$

В результате проведенного исследования построена диаграмма состояния, определены координаты нон- и моновариантных равновесии неквазибинарного разреза $(\text{Pr}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.85} - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.15}$.

Список литературы

1. Патент Англии № 041029844. 28.06.2004. Люминофор из активированного редкоземельным элементом оксисульфида Lu. // Реферативный журнал химии. 2005. 22–9л. 130П.
2. А.С. №1424336 (СССР) от 15 мая 1988. Като�люминесцентный материал (Нифтиев Г.М., Бахтияров И.Б., Нахметов С.М. и др.) Публикация в открытой печати запрещена.
3. Патент Германии №10335167, 30.07.2003. Способ изготовления керамического люминофора. Реферативный журнал химии. 2006. 02–19, 153 П.
4. Патент Германии №10335166, 30.07.2003. Способ изготовления керамического люминофора. Реферативный журнал химии. 2006. 02–19//54П.
5. Мамедов Ф.М., Бахтиярлы И.Б., Нейматова А.В. Фазовые равновесия в тройной системе $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ // Журнал неорганической химии. 2010. Т.55, №4. С. 671–676.
6. Родный П.А. Энергетическое положение редкоземельных ионов в $\text{Cd}_2\text{O}_2\text{S}$. // Журнал неорганической химии. 2010. Т.55, №4. С. 1–5.
7. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1978. 340 с.
8. Глушкова В.Б. Полиморфизм оксидов редкоземельных элементов. М.: Наука, 1967. 133 с.

9. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов (Синтез и кристаллохимия). М.: Наука, 1975. 257с.

References

1. Patent Anglii № 041029844. 28.06.2004. Lyuminofoz iz aktivirovannogo redkozemel'nym `elementom oksisul'fida Lu. // Referativnyj zhurnal himii. 2005. 22–9l. 130P.
2. A.S. №1424336 (SSSR) ot 15 maya 1988. Katodolyuminescentnyj material (Niftiev G.M., Bahtiyarov I.B., Nahmetov S.M. i dr.) Publikaciya v otkrytoj pechati zapreschena.
3. Patent Germanii №10335167, 30.07.2003. Sposob izgotovleniya keramicheskogo lyuminofoza. Referativnyj zhurnal himii. 2006. 02–19,153 P.
4. Patent Germanii №10335166, 30.07.2003. Sposob izgotovleniya keramicheskogo lyuminofoza. Referativnyj zhurnal himii. 2006. 02–19//54P.
5. Mamedov F.M., Bahtiyarly I.B., Nejmatova A.V. Fazovye ravnovesiya v trojnoj sisteme $\text{La}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ // Zhurnal neorganicheskij himii. 2010. T.55, №4. C. 671–676.
6. Rodnyj P.A. `Energeticheskoe polozhenie redkozemel'nyh ionov v $\text{Cd}_2\text{O}_2\text{S}$. // Zhurnal neorganicheskij himii. 2010. T.55, No 4. S. 1–5.
7. Fiziko-himicheskoe svojstva poluprovodnikovyh veschestv. Spravochnik. M.: Nauka, 1978. 340 s.
8. Glushkova V.B. Polimorfizm oksidov redkozemel'nyh `elementov. M.: Nauka, 1967. 133 c.
9. Yarembash E.I., Eliseev A.A. Hal'kogenidy redkozemel'nyh `elementov (Sintez i kristallohimiya). M.: Nauka, 1975. 257s.

УДК 546.05:543.42:546.06

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ НЕКОВАЛЕНТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И 2- МЕРКАПТО-5-БЕНЗИМИДАЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

Метелица Сергей Игоревич, канд. хим. наук, ст. науч. сотр, Сибирский федеральный университет, научно-исследовательская часть, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,
E-mail: metelitsa_s1@mail.ru

Дробязко Юлия Викторовна, студент, Сибирский федеральный университет, научно-исследовательская часть, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, E-mail: yulia515@mail.ru

Актуальность работы состоит в необходимости закрепления чувствительных специфических или групповых органических реагентов на поверхности твердых носителей для получения функциональных материалов, пригодных для сорбционного концентрирования ионов металлов и последующего их количественного определения в фазе сорбента. Цель работы заключалась в создании нового функционального материала – силикагеля с закрепленным на поверхности органическим реагентом 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой (далее – МБИ). При изучении закономерностей закрепления МБИ использованы методы молекулярной абсорбционной спектроскопии (для изучения процесса закрепления МБИ) и молекулярной люминесценции (для изучения сорбционных свойств полученного функционального материала). Закрепление МБИ происходит путем последовательной обработки поверхности силикагеля водными растворами полиамиона и органического реагента без введения специальных добавок (электролитов или буферных смесей). Использование водных растворов устраняет токсическое влияние органических растворителей на здоровье человека и окружающую среду. Время обработки силикагеля с закрепленным на поверхности полигексаметиленгуанидином (далее ПГМГ) не превышает 5 минут. Максимальная поверхностная концентрация МБИ достигает 50 мкмоль/г. Полученный материал устойчив в разбавленных растворах хлороводородной кислоты, в герметичной таре сохраняет свои свойства в течение 3 месяцев. Материал проявляет сорбционные свойства в отношении ряда ионов металлов, в частности, меди(II), серебра(I), золота(III) и платины(II). Сорбционное равновесие достигается в течение 10 минут. В результате на поверхности образуются комплексные соединения, обладающие интенсивной люминесценцией при 77 К, что может быть использовано при определении металлов непосредственно в фазе сорбента.

Ключевые слова: полигексаметиленгуанидин, 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислота, сорбция, силикагель

SEQUENTIAL NON-COVALENTLY SILICA GEL MODIFICATION OF POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE AND 2-MERCAPTO-5-BENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID

Sergey I. Metelitsa, Ph.D., Senior Researcher, Siberian Federal University, scientific research department, 79, Svobodny Avenue, Krasnoyarsk, 660041, Russia, E-mail: metelitsa_s1@mail.ru

Julia V. Drobyazko, student, Siberian Federal University, Institute of Nonferrous Metals and Material Science, 79, Svobodny Avenue, Krasnoyarsk, 660041, Russia, E-mail: yulia515@mail.ru

Relevance of the work is the need to fixing sensitive specific or sectional organic reagents on the solid carrier surface for functional materials that are suitable for the sorption of metal ions concentration and subsequent quantification on sorbent. The main aim of this study is creating a new functional material – silica with attached of the organic reagent of 2-mercapto-5-benzimidazolsulfoic acid on the surface (hereinafter – MBI). Methods of molecular absorption spectroscopy (for studying the MBI fixing process) and molecular luminescence (for studying sorption properties of the resulting functional material) were used to study MBI fixing regularities. MBI fixing occurs sequential treatment of the surface of silica gel by aqueous solutions of polyamine and organic reactant, without the addition of special substances (electrolytes or buffer mixtures). The use of aqueous solutions eliminates the toxic effects of organic solvents on human health and the environment. Time interaction between silica, on the surface of which is fixed polyhexamethyleneguanidine (hereinafter PHMG), does not exceed 5 minutes. The maximum surface concentration of MBI up to 50 mol/g. Functional material is stable in dilute hydrochloric acid in hermetic container retains its properties for 3 months. The material exhibits a sorption properties for a several of metal ions, particularly copper(II), silver(I), gold (III), and platinum (II). Sorption equilibrium is reached within 10 minutes. When the sorption complex compounds which exhibit intense luminescence at 77 K, are formed on the surface. This can be used directly to determine the metal in the sorbent phase.

Key words: polyhexamethyleneguanidine, 2-mercapto-5-benzimidazolsulfonic acid, sorption, silica gel

Необходимость контроля содержания металлов в сложных по составу объектах требует использования различных методов анализа, включающих стадию предварительного концентрирования или разделения [1]. Получение новых сорбционных материалов особенно актуально в связи с развитием и широким распространением хроматографических методов. Перспективным направлением в создании новых сорбционных материалов является закрепление функциональных органических реагентов на твердых инертных носителях, например, на силикагеле [2]. Известные способы имеют ряд особенностей, связанных с использованием при модифицировании токсичных органических растворителей, дорогостоящих реагентов, специфического аппаратного оформления. Использование функциональных сорбционных материалов в аналитических целях, в том числе в гибридных методах анализа [1], способствует развитию направления их синтеза

В данной работе использован способ последовательного модифицирования поверхности силикагеля водными растворами полиамина и функционального органического реагента. Способ позволяет закреплять сульфопроизводные органических реагентов на гидроксильной поверхности силикагеля. Известные комплексообразующие свойства аналога МБИ 2-меркаптобензотиазола описаны ранее в [3], позволяют предположить, что при закреплении на поверхности силикагеля его сульфопроизводного аналога сохранит комплексообразующие свойства, а также устранил необходимость использования высокотоксичного CCl_4 для экстракции.

Для получения полифункционального сорбента на основе кремнезема марки Silica Gel 60 на поверхности закрепляли полигексаметиленгуанидин (далее – ПГМГ) как описано в [1]. Полученный материал (SiO_2 –ПГМГ) обрабатывали водными растворами МБИ для сорбции его на поверхности и дальнейшего исследования свойств полученного материала. Наиболее эффективное закрепление МБИ происходит в водных растворах в диапазоне pH 3–7 (рис. 1), что соответствует pH водного раствора МБИ (pH 5–6) и не требует использования специальных приемов по оптимизации условий получения функционального материала.

Время установления сорбционного равновесия при закреплении МБИ не превышает 5 минут при комнатной температуре.

Для определения максимального количества функциональных групп на поверхности построена изотерма сорбции МБИ (рис. 2). Видно, что на начальном участке изотерма довольно близко прилегает к вертикальной оси ($K_p \sim 10^2$), что свидетельствует о высокой степени сродства МБИ к амминированной поверхности силикагеля. Максимальная концентрация функциональных групп на поверхности, полученная из горизонтального участка изотермы, составляет 50 мкмоль/г, что сопоставимо с концентрациями, достигаемыми при химическом модифицировании силикагелей.

Полученный сорбционный материал позволяет проводить групповое извлечение ионов, обладающих сродством к тиольной сере, а также проводить их селективное извлечение из растворов, в которых сопутствующими являются ионы щелочных, щелочно-земельных металлов (в 100–1000-кратном избытке), а также ряд цветных металлов (в 10–100-кратном избытке). При сорбции ионов меди(II), серебра(I), золота(III), платины(II) на поверхности материала образуются комплексные соединения, обладающие интенсивной люминесценцией при 77 К, что позволяет применять его в сорбционно-люминесцентном анализе без дополнительной десорбции, определяя указанные металлы непосредственно в фазе сорбента.

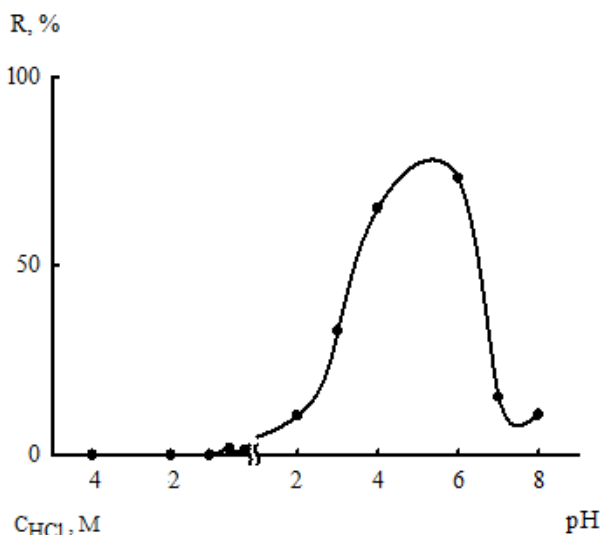


Рис. 1. Зависимость степени извлечения МБИ на поверхности SiO_2 -ПГМГ от pH раствора

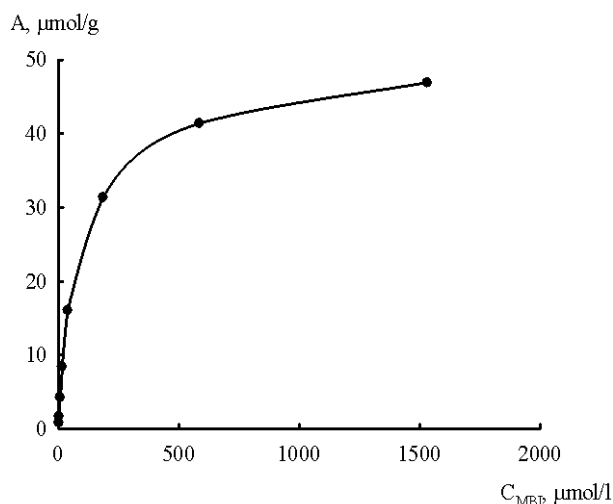


Рис. 2. Изотерма сорбции МБИ на поверхности SiO_2 -ПГМГ

Свойства материала позволяют проводить сорбционное концентрирование из растворов разбавленной хлороводородной кислоты (до 2 М), что связано с десорбцией реагента, комплексообразованием с ионами металлов в растворе и сорбцией комплексного соединения на силикагеле, модифицированном ПГМГ.

Список литературы

1. Успехи аналитической химии / под ред. Л.К. Шпигун / Ин-т общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. М.: Наука, 2007. 391 с.
2. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова // Ин-т общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. М.: Наука, 2007. 320 с.
3. Колева Е.Г., Нгат Та Хонг Отделение палладия(II) от платины(IV), иридия(IV) и родия(III) экстракцией с помощью 2-меркаптобензтиазола и 2-меркаптобензоксоказола // Журнал аналитической химии. 1979. Т. 34, № 11. С. 2207–2212.

References

1. Uspehi analiticheskoy himii / pod red. L.K. Shpigun / In-t obschej i neorganicheskoy himii im. N.S. Kurnakova RAN. M.: Nauka, 2007. 391 s.
2. Zolotov Yu.A. Sorbcionnoe koncentrirovaniye mikrokomponentov iz rastvorov: primeneniye v neorganicheskom analize / Yu.A. Zolotov, G.I. Cizin, S.G. Dmitrienko, E.I. Morosanova // In-t obschej i neorganicheskoy himii im. N.S. Kurnakova RAN. M.: Nauka, 2007. 320 s.
3. Koleva E.G., Ngat Ta Hong Otdeleniye palladiya(II) ot platiny(IV), iridiya(IV) i rodiya(III) `ekstrakciej s pomoshch'yu 2-merkaptobenzotiazola i 2-merkaptobenzoksoksazola // Zhurnal analiticheskoy himii. 1979. T. 34, No 11. S. 2207–2212.

УДК 542.943:546.881.5+546.68218

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕМ ГЕТЕРОСТРУКТУР MnO_2/InP , МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

Миттова Ирина Яковлевна, д-р хим. наук, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, химический факультет, 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1, E-mail: imittova@mail.ru

Третьяков Никита Николаевич, аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, химический факультет, 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1, E-mail: nikostretyakov@gmail.com

Андреев Стелла Юрьевна, студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, химический факультет, 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1, E-mail: inorg@chem.vsu.ru

Щедрина Валентина Евгеньевна, студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, химический факультет, 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1, E-mail: inorg@chem.vsu.ru

Цель данной работы – определение методом спектральной эллипсометрии (СЭ) оптических характеристик и толщины оксидных пленок на InP, сформированных хемостимулированным термическим оксидированием. Основным методом исследования в данной работе – спектральная эллипсометрия («Эллипс-1891»).

Методом СЭ определены толщины и оптические свойства пленок, выращенных термооксидированием магнетронно сформированных гетероструктур MnO_2/InP . Показано, что исследуемые гетероструктуры имеют резкие границы раздела и их оптические постоянные в длинноволновой области хорошо описываются моделью Бругемана, что позволяет с высокой точностью определять толщину таких наноразмерных пленок. Установлено, что поглощение в таких пленках обусловлено присутствием неокисленного индия.

Ключевые слова: фосфид индия, оксид марганца(IV), термическое оксидирование, эллипсометрия.

SPECTRAL ELLIPSOMETRY INVESTIGATION OF THIN FILMS PRODUCED BY THE THERMAL OXIDATION OF MnO_2/InP STRUCTURES

Irina Ya. Mittova, D.Sc., Professor, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Chemistry Faculty, 1, Universitetskaya pl., Voronezh, 394006, Russia, E-mail: imittova@mail.ru

Nikita N. Tretyakov, postgraduate student of department of materials and industry of nanosystems, Voronezh State University, Chemistry Department, 1, Universitetskaya area, Voronezh, 394006, Russia, E-mail: nikostretyakov@gmail.com

Stella Yu. Andreenko, student of department of materials and industry of nanosystems, Voronezh State University, Chemistry Department, 1, Universitetskaya area, Voronezh, 394006, Russia, E-mail: inorg@chem.vsu.ru

Valentina E. Shchedrina, student of department of materials and industry of nanosystems, Voronezh State University, Chemistry Department, 1, Universitetskaya area, Voronezh, 394006, Russia,
E-mail: inorg@chem.vsu.ru

The purpose of this work was to determine, using spectral ellipsometry, the optical characteristics and thickness of mixed oxide films grown on InP formed by chemically stimulated thermal oxidation.

The method used in the study – spectral ellipsometry.

The thickness and optical constants of films grown through the thermal oxidation of MnO_2/InP heterostructures produced by magnetron sputtering have been determined by spectral ellipsometry. The results demonstrate that the structures have sharp interfaces and their optical constants in the long wavelength part of the spectrum are well described by the Bruggeman model, which allows one to determine the thickness of such nanofilms with high accuracy. Absorption in such films is shown to be due, among other factors, to the presence of unoxidized indium.

Keywords: indium phosphide, manganese dioxide, thermal oxidation, ellipsometry.

Слои MnO_2 наносили на пластины InP магнетронным распылением спрессованной из порошка оксида марганца(IV) мишени чистотой 99,20 % (Совар II, атмосфера аргона). Толщину нанесенных слоев (она составляла 30 ± 1 нм) и пленок, выращенных термоокисидированием этих гетероструктур, контролировали на спектральном эллипсометре «Эллипс-1891». Нанесенные слои являются слабопоглощающими в области длин волн 450–900 нм и хорошо описываются классической моделью Коши с нормальным законом дисперсии (рис. 1) [1]. Для интерпретации спектров пленок, полученных термоокисидированием образцов при 450 °С, 475 °С и 500 °С в течение 60 минут, использовали модель Бругемана, рассматривающую пленку как смесь диэлектрической матрицы с металлическими включениями [1]. Найденные спектры оптических постоянных отлично совпадают с экспериментальными (рис. 2) и показывают слабое поглощение в видимой области (k не превышает 0,1). Содержание неокисленного индия в них не более 3,5 %.

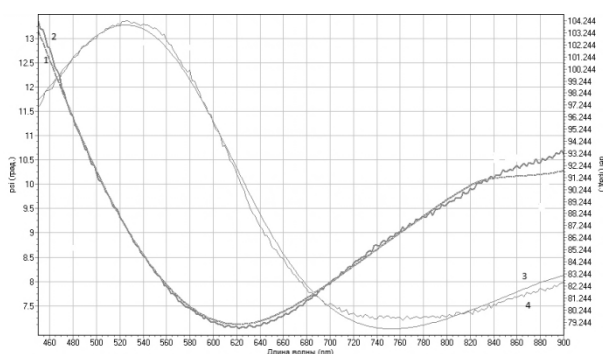


Рис.1. Спектры эллипсометрических параметров ψ (1,2) и Δ (3,4) для неокисленного образца MnO_2/InP (2,4-измеренные, 1,3-рассчитанные по модели Коши)

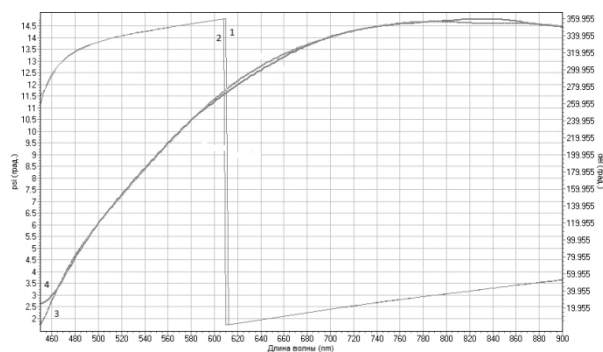


Рис.2. Спектры эллипсометрических параметров ψ (1,2) и Δ (3,4) для образца, полученного термоокисидированием MnO_2/InP в течение 60 минут при температуре 475 °С (2,4-измеренные, 1,3-рассчитанные по модели Бругемана)

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

Список литературы

1. Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Швецов В.А. Развитие методов и средств оптической эллипсометрии в Институте физики полупроводников // Автотометрия. 2011. Т. 47, № 5. С. 5–12.

References

1. Spesivtsev EV, Ryhlitsky SV Shvets VA Development of methods and means of optical ellipsometry at the Institute of Semiconductor Physics // Avtometriya. 2011. Vol. 47, No 5. P. 5–12.

УДК 547.57

СИНТЕЗ НОВЫХ ХАЛКОНОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТОФЕНОНОВ SYNTHESIS OF NEW CHALCONE BASED ON SUBSTITUTED ACETOPHENONES

Нуркенов Оралгазы Актаевич, д-р хим. наук, профессор, зав. лабораторией, Институт органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1,
E-mail: nurkenov_oral@mail.ru

Фазылов Серик Драхметович, д-р хим. наук, профессор, вед. науч. сотр., Институт органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, E-mail: iosu8990@mail.ru

Аринова Анара Ериковна, магистр, науч. сотр., Институт органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, E-mail: arinova.777@mail.ru

Исаева Аяулым Жанабековна, инженер, Институт органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, E-mail: ayaulym_jan@mail.ru

Карипова Гульжанат Жумажановна, инженер, Институт органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, E-mail: gulja_1708@mail.ru

Актуальность работы обусловлена поиском новых халконов для синтеза новых биологически активных соединений.

Цель работы заключалась в поиске новых полифункциональных биологически активных соединений. Методы исследования: методы химической модификации, ИК-, ЯМР¹H-спектроскопия.

Результаты: изучены реакции конденсации пара-замещенных ацетофенонов с ароматическими альдегидами осуществлены синтезы халконов, строение соединений доказаны методами ИК- и ПМР-спектроскопии.

Ключевые слова: ацетофенон, халкон, 4-гидроксиацетофенон, 5-бромацетофенон.

SYNTHESIS OF NEW CHALCONE BASED ON SUBSTITUTED ACETOPHENONES

Oral A. Nurkenov, D.Sc., Professor, laboratory head, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Kazakhstan, 1, Alikhanov Street, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: nurkenov_oral@mail.ru

Serik D. Fazylov, D.Sc., Professor, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Kazakhstan, 1, Alikhanov Street, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: iosu8990@mail.ru

Anara E. Arinova, M.S., Researcher, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Kazakhstan, 1, Alikhanov Street, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: arinova.777@mail.ru

Ayaulym Zh. Issayeva, engineer, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Kazakhstan, 1, Alikhanov Street, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: ayaulym_jan@mail.ru

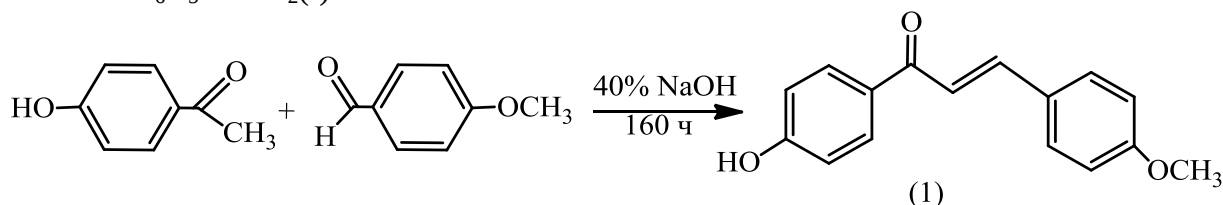
Gulzhanat Zh. Karipova, engineer, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Kazakhstan, 1, Alikhanov Street, Karaganda, Kazakhstan, E-mail: gulja_1708@mail.ru

Relevance of the work is due to the search for new chalcones for the synthesis of new biologically active compounds. The main aim of the study: was to find new multifunctional biologically active compounds. The methods used in the study: (list the main methods) chemical modification techniques, IR, ^1H NMR spectroscopy. The results: studied the condensation reaction of para-substituted acetophenones with aromatic aldehydes, the synthesis of chalcones, the structure of compounds proved by IR and NMR spectroscopy.

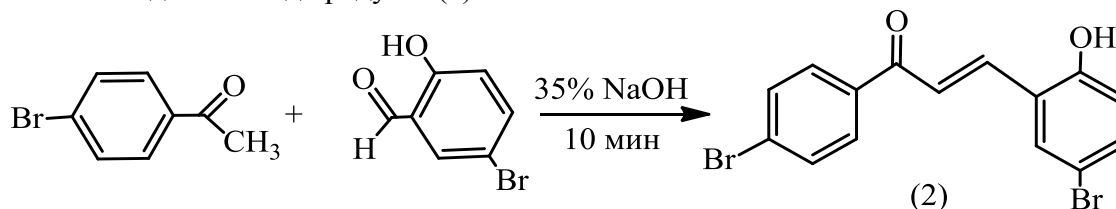
Key words: acetophenone, chalcone, 4-hydroxyacetophenone, 5-bromoacetophenone.

Известно, что ацетофенон является удобным синтоном в синтезе различных классов соединений. Его ацетильная группа может быть подвергнута различным превращениям: галогенированию, конденсации и т.д. [1]. Особое место в синтезе производных ацетофенона принадлежит халконам [2–4]. Следует отметить, что вещества, содержащие α,β -непредельный карбонильный фрагмент халконов и их гетероциклические аналоги, являются перспективными синтонами в поиске противовоспалительных препаратов. Накопленный за последние годы обширный материал о биологической активности представителей данного класса соединений свидетельствуют об актуальности исследований, в этом направлении. Нам представлялось интересным провести сравнительное изучение влияния структурных факторов на скорость реакции взаимодействия 4-гидроксиацетофенона с некоторыми производными бензальдегида.

Реакцию кротоновой конденсации 4-гидроксиацетофенона с анисовым альдегидом в проводили в этиловом спирте в присутствии 40 %-ного раствора NaOH. Реакция синтеза 4'-гидрокси-4-метоксихалкона (1) проводилась при комнатной температуре, наибольший выход целевого продукта (36 %) наблюдается при выдерживании реакционной смеси более 160 ч. Такая низкая скорость реакции может быть объяснена тем, что 4-гидрокси-альдегид в щелочной среде способен депротонироваться до аниона $(-)\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, в такой форме его карбонильная группа нереакционноспособна. В то же время щелочь отменить нельзя, т.к. для прохождения реакции надо оторвать протон от ацетофенона для образования реакционного аниона $\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2(-)$.



Скорость реакции взаимодействия бромсалицилового альдегида с 4-бромацетофеноном оказалась значительно выше. Конденсацию проводили следующим образом: эквимолекулярное количество исходных соединений растворили в изопропанол, добавили 1 мл 35 %-ного раствора NaOH, далее смесь перемешивали 10 мин при 5 °С и нейтрализовали подкисленной водой. Выход продукта (2) составил 35 %.



Строение полученных халконов (1, 2) изучено и доказано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$, т.пл. 186–187 °С. ПМР, (CDCl_3): 7,92 д. (2H) 7,75 д. (1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7,5–7,3 м. (4H), 7,27 д. (1H, $\text{CH}=\text{CH}$). $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$, т.пл. 184–185 °С. ПМР, (CDCl_3): 7,88 д. (2H) 7,75 д. (1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7,4–7,1 м. (4H), 7,25 д. (1H, $\text{CH}=\text{CH}$).

Список литературы

1. Lukacs G., Porcs-Makkay M., Simig G. Lithiation of 2-(chloroaryl)-2-methyl-1,3-dioxolanes and application in synthesis of new ortho-functionalized acetophenone derivatives // Tetrahedron Letters. 2003. Vol. 44, No 15. P. 3211–3214.
2. Носова Г.И. Синтез, особенности структуры и влияние структуры на нелинейно-оптические свойства аминохалконов / Г.И.Носова, Н.А.Соловская, И.С.Занавескина, С.Н.Сульянов, В.В.Кудрявцев // Структура и динамика молекулярных систем. 2003. Вып. X, Часть 3. С. 216–217.
3. Синютина С.Е. Синтез и спектральные характеристики производных халконов / С.Е.Синютина, А.Г.Шубина, Р.А.Шубин, Е.Г. Лядская // Вестник ТГТУ. 2010. Т. 16, № 4. С. 858–861.
4. Вострова Л.Н., Гренадерова М.В., Кладько Л.Г. Синтезы гетероциклов на основе замещенных 2-хлор-3-формилхинолинов // Труды Одесского политехнического университета. 2003. Вып. 2(20). С. 1–3.

References

1. Lukacs G., Porcs-Makkay M., Simig G. Lithiation of 2-(chloroaryl)-2-methyl-1,3-dioxolanes and application in synthesis of new ortho-functionalized acetophenone derivatives // Tetrahedron Letters. 2003. Vol. 44, No 15. P. 3211–3214.
2. Nosova G.I. Sintez, osobennosti struktury i vliyaniye struktury na nelinejno-opticheskie svoystva aminohalkonov / G.I.Nosova, N.A.Solovskaya, I.S.Zanaveskina, S.N.Sul'yanov, V.V.Kudryavcev // Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem. 2003. Vyp. H, Chast' 3. S. 216–217.
3. Sinyutina S.E. Sintez i spektral'nye harakteristiki proizvodnykh halkonov / S.E.Sinyutina, A.G.Shubina, R.A.Shubin, E.G. Lyadskaya // Vestnik TGTU. 2010. T. 16, No 4. S. 858–861.
4. Vostrova L.N., Grenaderova M.V., Klad'ko L.G. Sintezy geterociklov na osnove zameschennykh 2-hlor-3-formilhinolinov // Trudy Odesskogo politehnicheskogo universiteta. 2003. Vyp. 2(20). S. 1–3.

УДК 678.742.2:544.2

СОЗДАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ СЕВЕРА

Охлопкова Айталиа Алексеевна, д-р техн. наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и органической химии, Северо-Восточный федеральный университет, Институт естественных наук, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58, E-mail: Okhlopkova@yandex.ru

Охлопкова Татьяна Андреевна, заведующий лабораторией «Полимерные нанокompозиты», Институт естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58, E-mail: botanya05@mail.ru

Борисова Раиса Васильевна, аспирант, Институт естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58, E-mail: brv0901@yandex.ru

Разработка новых морозостойких полимерных композиционных материалов с высокими значениями эксплуатационных характеристик является одной из важнейших задач современного материаловедения. Надежность машин и механизмов, эксплуатирующихся в Сибири и на Крайнем Севере, зависит от решения этих задач. Применение нанонаполнителей в качестве модификаторов сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) позволяет разработать универсальные материалы для узлов, пригодные для эксплуатации практически в любых средах в широком диапазоне рабочих температур. Особые перспективы открываются при использовании нанокompозитов на основе СВМПЭ в узлах трения машин, эксплуатируемых в северных регионах РФ. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания новых полимерных композиционных материалов для эксплуатации в экстремальных условиях Севера. Целью данной работы является разработка новых композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе СВМПЭ и неорганических нанонаполнителей. Исследованы деформационно-прочностные и триботехнические характеристики ПКМ. Рассмотрены механизмы структурообразования в полимерматричных нанокompозитах на основе СВМПЭ, модифицированного наноразмерными неорганическими соединениями. Надмолекулярная структура композитов исследована методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Сочетание этих методов позволило сформулировать и детализировать характеристику структуры полимерных нанокompозитов. Была установлена связь структуры новых материалов арктического назначения с изменениями их эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: СВМПЭ, нанонаполнитель, полимерный композиционный материал (ПКМ), надмолекулярная структура, механические свойства.

DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS BASED ON UHMWPE FOR EXPLOITATION ON EXTREME NORTHERN CONDITIONS

Aytalina A. Okhlopkova, D.Sc., Professor of Department of Macromolecular Compounds and Organic Chemistry, North-Eastern Federal University, Institute of Natural Sciences, 58, Belinskiy street, Yakutsk, 677000, Russia, E-mail: Okhlopkova@yandex.ru

Tatyana A. Okhlopkova, Head of Laboratory "Polymer Nanocomposites", Institute of Natural Sciences, North-Eastern Federal University, 58, Belinskiy street, Yakutsk, 677000, Russia, E-mail: botanya05@mail.ru

Raisa V. Borisova, postgraduate student, Institute of Natural Sciences, North-Eastern Federal University, 58, Belinskiy street, Yakutsk, 677000, Russia, E-mail: brv0901@yandex.ru

Development of new frost resistant polymer composite materials with high exploitation characteristics is one of the most important problems of the modern materials science. Reliability of machines and mechanisms operating in Siberia and the North region depends on the solution of these problems. Application of nanofillers as modifiers for ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) allows the development of universal materials for friction units for operation in almost all environments in a wide range of operating temperatures. Special prospects are opened when using nanocomposites based on UHMWPE in friction units of machine exploited in the northern regions of the Russia. Work relevance caused by necessity of developing new polymeric composite materials for operation in extreme conditions of the North. Work aim is development of new composite materials with improved exploitation characteristics based on UHMWPE and inorganic nanofillers. Strength and tribological characteristics of PCM were investigated. In this paper we examined the mechanisms of pattern formation in polymer matrix nanocomposites based on UHMWPE modified nanoscale inorganic compounds. Supramolecular structure of composites was investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The combination of these methods allowed formulating and detailing the characteristic structure of polymer nanocomposites. Relation between the structures of new materials arctic destination changes in their performance properties was established.

Keywords: UHMWPE, nanofiller, polymer composite material (PCM), supramolecular structure, mechanical characteristics.

Неотъемлемой частью исследований в области разработки новых наноматериалов является установление корреляции «способы получения – структура – свойство». Функциональные характеристики наноматериалов определяются их структурной организацией в нанометровом диапазоне, что является весьма сложной задачей для изучения различными методами. Особую роль в изучении сложноорганизованных наноматериалов приобретают комплексные подходы, объединяющие различные методы исследования [1-2]. Такой подход к структуре и свойствам полимерных композиционных материалов (ПКМ) дает возможность наиболее правильно описывать и предсказывать свойства полимерных гетерогенных систем.

В качестве объектов исследований были использованы СВМПЭ марки Ticona GUR 4120 с молекулярной массой 5 млн. г/моль, степенью кристалличности до спекания 60–80%, после спекания 50–70% и нанопорошки сферических оксидов алюминия с различными фазовыми составами (α - и γ -), оксиды кремния, а также нитриды алюминия и кремния.

Введение наполнителей в полимер проводили разными способами: методом сухого смешения в лопастном смесителе, совместная механическая активация в планетарной мельнице. ПКМ получали методом горячего прессования полимеров. Содержание наполнителей варьировали от 0,1 до 5 масс. %, поскольку большее наполнение приводит к существенному снижению прочностных показателей.

Для визуальной оценки надмолекулярной структуры и подтверждения изменения механизма кристаллизации СВМПЭ, обусловленного участием наночастиц в структурообразовании, проведены исследования на растровом электронном микроскопе (РЭМ) (рис. 1).

Механизм действия оксидов алюминия на полимерную матрицу заключается в возникновении упорядоченных структурных элементов в результате адсорбции полимера на

поверхности твердых частиц наполнителей, выступающих в качестве центров кристаллизации. В образцах исходного СВМПЭ и его композитов с оксидами алюминия слои ламелей существуют в виде структур с радиальной симметрией, где центрами сферолитизации выступают частицы твердого наполнителя в случае наполненных систем, и собственные зародыши структурообразования СВМПЭ в случае чистого полимера.

Разработаны новые составы полимерных нанокомпозитов с улучшенными физико-механическими и триботехническими свойствами на основе СВМПЭ и неорганических наноразмерных соединений. Показано, что использование в качестве структурирующих модификаторов нанонаполнителей в количестве до 1–2 % приводит к увеличению физико-механических показателей материалов по сравнению с исходным СВМПЭ.

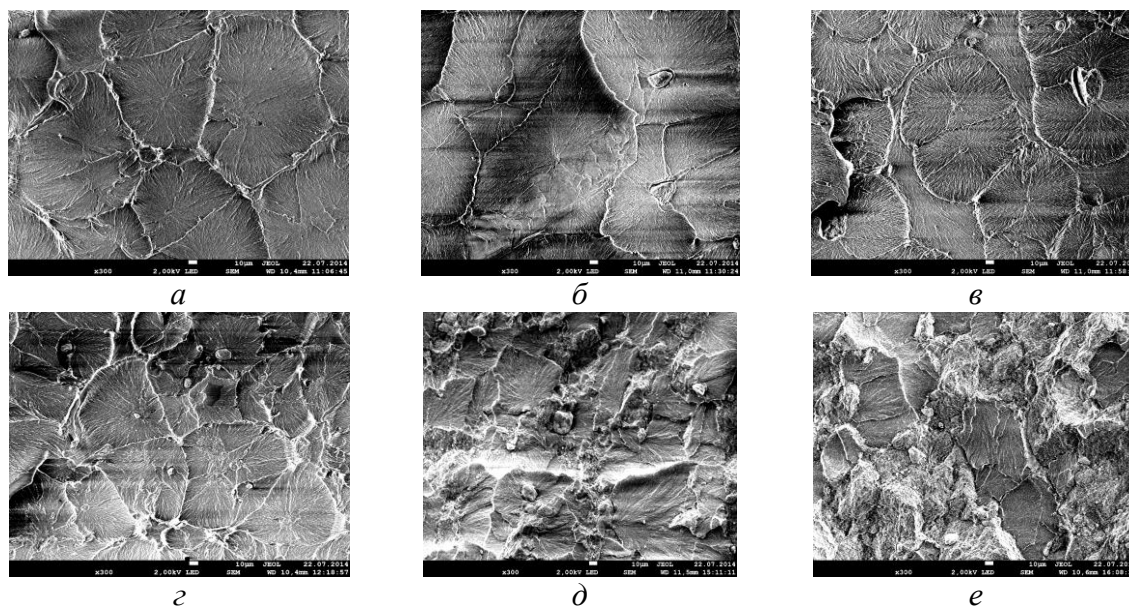


Рис.1. Изменение надмолекулярной структуры полимера при его наполнении:

а – исходный СВМПЭ; б – СВМПЭ + 0,1% α - Al_2O_3 ; в – СВМПЭ + 0,5% α - Al_2O_3 ; г – СВМПЭ + 1,0% α - Al_2O_3 ;
д – СВМПЭ + 2,0% α - Al_2O_3 ; е – СВМПЭ + 5,0% α - Al_2O_3

С увеличением содержания наполнителя при использовании совместной механоактивации компонентов происходит сглаживание поверхности трения за счет локализации частиц наполнителя на поверхности изделия, приводящей к пластификации поверхностных слоев материала.

В результате исследований выявлена различная «организационная», структурообразующая функция наноразмерных неорганических оксидов в полимерных материалах, описаны механизмы их действия на надмолекулярную структуру полимера. Показано, что подбором различных по природе наномодификаторов, варьированием их размеров и концентраций в полимерной матрице можно создавать гетерогенные системы с регулируемой структурной самоорганизацией, определяющей физико-механические свойства полимерных композиций.

Список литературы

1. Рыжонков Д.И. Наноматериалы: учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 365 с.
2. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.

References

1. Ryzhonkov D.I. Nanomaterials: a tutorial. M.: BINOM. Knowledge Laboratory, 2008. 365 s.
2. Lipatov Y.S. Physical chemistry of filled polymers. M.: Chemistry, 1977. 304 s.

УДК 678.073:661.481

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ, ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ В УСЛОВИЯХ АРКТИКИ

Охлопкова Айталиа Алексеевна, д-р техн. наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и органической химии, Северо-Восточный федеральный университет, Институт естественных наук, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58, E-mail: Okhlopkova@yandex.ru

Слепцова Сардана Афанасьевна, канд. техн. наук, заведующий лабораторией «Технологии полимерных нанокомпозитов», Северо-Восточный федеральный университет, Институт естественных наук, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58, E-mail: Ssard@yandex.ru

Кириллина Юлия Валерьевна, мл. науч. сотр. лаборатории «Технологии полимерных нанокомпозитов», Северо-Восточный федеральный университет, Институт естественных наук, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58, E-mail: Kirillina_yv@mail.ru

Никифоров Леонид Александрович, инженер-исследователь лаборатории «Технологии полимерных нанокомпозитов», Северо-Восточный федеральный университет, Институт естественных наук, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58, E-mail: Leonik87@mail.ru

В последние годы происходит активное освоение арктических регионов. Свои планы по освоению арктических территорий высказали не только традиционно северные страны, такие как Норвегия, Канада, Россия, но и такие страны как Южная Корея, Китай. Это связано с наличием огромных запасов природных ресурсов и проблемой истощения разведанных и разрабатываемых месторождений. Любое освоение новых территорий сопровождается применением широкого спектра техники, оборудования и транспорта. Надежность и долговечность техники зависит от материалов, используемых при создании и проектировании. Однако экстремальные климатические условия вызывают снижение множества характеристик материалов, таких как прочность, эластичность, ударопрочность и т.д. Недостаточная адаптация материалов к условиям Арктики вызывает множественные отказы деталей узлов трения и уплотнений. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания новых полимерных композиционных материалов, не только обладающих повышенным комплексом эксплуатационных характеристик, но и способных сохранять их в экстремальных условиях эксплуатации. Целью данной работы является разработка новых полимерных композиционных материалов с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств на основе термопластов и слоистых силикатов. Для контроля свойств полимерного композиционного материалы необходимо понимание механизмов формирования и изнашивания полимерного композиционного материала. Для этого был использован целый комплекс современных методов исследований, позволяющий в полной мере изучить данные процессы. Только правильное комплексное использование методов исследования может позволить объяснить механизмы проходящих процессов на уровне макромолекул. В связи с этим были исследованы деформационно-прочностные, триботехнические характеристики полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена, сверхвысокомолекулярного полиэтилена модифицированных слоистыми силикатами, а также структурные исследования методом рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: полимерные нанокомпозиты, слоистые силикаты, политетрафторэтилен, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, механоактивация, износостойкость, коэффициент трения, триботехнические свойства, деформационно-прочностные свойства.

APPLICATION OF LAYERED SILICATES IN POLYMER COMPOSITE MATERIALS EXPLOITED IN THE ARCTIC CONDITIONS

Aytalina A. Okhlopkova, D.Sc., Professor of Department of Macromolecular Compounds and Organic Chemistry, North-Eastern Federal University, Institute of Natural Sciences, 58, Belinskogo street, Yakutsk, 677000, Russia, E-mail: Okhlopkova@yandex.ru

Sardana A. Sleptsova, Ph.D., Head of Laboratory «Technologies of Polymer Nanocomposites», North-Eastern Federal University, Institute of Natural Sciences, 58, Belinskogo street, Yakutsk, 677000, Russia, E-mail: Ssard@yandex.ru

Yuliya V. Kirillina, Junior Researcher of Laboratory «Technologies of Polymer Nanocomposites», North-Eastern Federal University, Institute of Natural Sciences, 58, Belinskogo street, Yakutsk, 677000, Russia, E-mail: Kirillina_yv@mail.ru

Leonid A. Nikiforov, Research Engineer of Laboratory «Technologies of Polymer Nanocomposites», North-Eastern Federal University, Institute of Natural Sciences, 58, Belinskogo street, Yakutsk, 677000, Russia, E-mail: Leonik87@mail.ru

In recent years, development of the Arctic regions occurs rapidly. Not only traditionally Northern countries such as Norway, Russia, Canada, but also Southern Korea and China expressed their intentions about development of the Arctic region. Huge deposits of nature resources and depletion of existing sources are reason of these intentions. Any development of new territories is followed by using of wide range of mechanisms, equipment and transport. Equipment reliability and durability depend on materials which used in their producing and designing. However, many characteristics such as strength, elasticity, toughness etc. decrease under the extreme climatic conditions. Insufficient adaptation of material properties to the Arctic conditions causes numerous failures of sealing parts and friction units. Work relevance caused by necessity of development of new polymer composite materials (PCM) having not only increased performance characteristics but also with ability to keep them in extreme conditions. Aim of this work is development of thermoplastic polymers and layered silicates based PCM with enhanced tribotechnical properties. Determination of the mechanisms of PCM formation and wear is necessary to control of PCM properties. Complex of investigation methods, which is able to the full describe these processes, was used for this. Only correct use of investigation methods can explain mechanisms of conducted processes on macromolecules level. Therefore, mechanical and tribotechnical properties of PCM based on polytetrafluoroethylene and ultrahigh molecular weight polyethylene modified by layered silicates were investigated. Structure of PCM was studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy.

Key words: polymer nanocomposites, layered silicates, polytetrafluoroethylene, ultrahigh molecular weight polyethylene, mechanical activation, wear resistance, friction coefficient, tribotechnical properties, mechanical properties

В настоящее время в мире наблюдается интенсивный рост интереса к освоению арктических регионов. Основная причина заключается в богатых залежах природных ресурсов в Арктическом регионе. Освоение арктической зоны подразумевает эксплуатацию современных технических средств для разведки и разработки месторождений углеводородов в арктических условиях. Однако отмечается дефицит технических средств и технологических возможностей для эффективной работы в условиях Арктики. Решение этой проблемы возможно при внедрении новых морозостойких полимерных материалов с высокими эксплуатационными показателями в технические средства, широко используемых в арктических регионах. Как показывает практика, только по причине разгерметизации эластомерных и полимерных уплотнений при эксплуатации техники в зимнее время наблюдается до 30–40% всех отказов и внеплановых простоев, вследствие недостаточной прочности и низкой морозостойкости материалов, применяемых в качестве деталей узлов трения [1]. Для решения данной проблемы проводится множество исследований и одним из наиболее перспективных путей является создание полимерных нанокомпозиционных материалов, адаптированных к условиям Крайнего Севера, взамен традиционным композиционным материалам. В число эффективных способов создания морозостойких полимерных нанокомпозиционных материалов входит использование изначально отличающихся высокой морозостойкостью полимерных матриц. В связи с этим, наиболее часто используют в качестве полимерной матрицы политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), отвечающие всем требованиям для эксплуатации в условиях Арктики.

Как показывают многочисленные исследования, модификация ПТФЭ и СВМПЭ нанодисперсными соединениями эффективно устраняет недостатки, а также способствует значительному улучшению механических, термических и физико-химических свойств даже при небольшом содержании наполнителя по сравнению с чистым или традиционным наполненным полимером. Применительно к разработке триботехнических материалов, интерес к слоистым силикатам в качестве наполнителей полимерной матрицы возникает в связи с перспективой создания самосмазывающихся полимерных нанокомпозитов.

Наполнение полимеров (СВМПЭ, ПТФЭ) природными соединениями (серпентинитом, каолинитом) позволяют получить материалы, характеризующиеся повышенной

износостойкостью (до 2500 раз) при сохранении высокого уровня деформационно-прочностных показателей. Повышенная износостойкость композитов достигается благодаря слоистой структуре наполнителей, которая способствует действию силиката в качестве твердого смазочного материала. Кроме того, в процессе трения возможна трибодеструкция макромолекул с последующей сшивкой фрагментов, что и приводит к столь значительному повышению износостойкости.

Для наиболее эффективного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-слоистый силикат были использованы поверхностно-активные вещества. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что введение в полимерную матрицу (ПТФЭ, СВМПЭ) слоистых силикатов, при условии использования функциональной добавки или дополнительной модификации наполнителей ПАВ, способствует формированию нового наноструктурного полимер-силикатного композита.

Разработаны новые самосмазывающиеся композиционные материалы, характеризующиеся высокой износостойкостью. Полученные материалы при низком содержании наполнителя (2–5 масс. %) обладают комплексом существенно улучшенных свойств по сравнению с промышленно выпускаемыми композитами на основе ПТФЭ. Показана эффективность использования комплексной модификации ПТФЭ для разработки триботехнических материалов: одновременное введение серпентинита и нанопинели магния в качестве наполнителя ПТФЭ позволило значительно повысить износостойкость материала при сохранении высоких значений деформационно-прочностных характеристик. Выявлено, что дополнительное введение нанопинели магния способствовало формированию эксфолиированной и интеркалированной полимер-силикатных наноструктур.

Разработана технология обработки поверхности наполнителя ПАВ, что позволило получить нанокомпозиты с эксфолиированными в объеме полимера слоистыми силикатами. Зарегистрировано улучшение деформационно-прочностных и триботехнических характеристик полимера при небольших содержаниях наполнителя (0,5–1 %). Показано значительное влияние механоактивации и модификации наполнителей ПАВ на улучшение совмещения компонентов ПКМ. Композиты обладают высокими значениями износостойкости и деформационно-прочностных характеристик.

Список литературы

1. Адрианова О.А. Модифицированные полимерные и эластомерные триботехнические материалы для техники Севера: дис... д-ра тех. наук. М., 2000. С. 337.

References

1. Adrianova O.A. Modifitsirovannyye polimernyye i elastomernyye tribotekhnicheskiye materialy dlya tekhniki Severa: dis...d-ra tekhn. nauk. M., 2000. S. 337.

УДК 678.01:539.3

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАПОЛНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Охлопкова Айталиа Алексеевна, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и органической химии, Институт естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58, E-mail: okhlopkova@yandex.ru

Стручкова Татьяна Семеновна, канд. техн. наук, доцент, Институт естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58, E-mail: sts_23@mail.ru

Гаврильева Алина Алексеевна, аспирант, Институт естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58,
E-mail: alinagavr120688@gmail.com

Васильев Андрей Петрович, аспирант, Институт естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58,
E-mail: gtvap91@gmail.com

Алексеев Алексей Гаврильевич, старший преподаватель, Институт естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58, E-mail: alexalekseev.z@gmail.com

Данилова Сахаяна Николаевна, студент, Институт естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова, 677000, Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58,
E-mail: dbksnsdjy@mail.ru

Одним из способов обеспечения надежной работы узлов трения технологического, горнодобывающего оборудования и техники в условиях Севера является использование полимерных материалов на основе полимеров, характеризующихся повышенной морозостойкостью. В данной работе исследуется влияние волокнистых материалов различной природы на структуру и свойства полимеров. Политетрафторэтилен наполнен углеродным волокном. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен – базальтовым волокном. Проведены исследования физико-механических, триботехнических свойств полимер композиционных материалов и структурные исследование поверхностей трения.

На основании проведенных исследований показано, что использование волокнистых материалов в качестве наполнителей ПТФЭ и СВМПЭ способствует повышению деформационно-прочностных показателей, значительное увеличение износостойкости при сохранении стабильных и низких значений коэффициента трения с высокой несущей способностью.

Ключевые слова: углеродное волокно, базальтовое волокно, ПТФЭ, СВМПЭ.

APPLICATION OF FIBER MATERIALS FOR FILLING POLYMER MATRIX

Aitalina A. Okhlopkova, D.Sc., Professor and head of Department High-molecular Compounds and Organic Chemistry, North-Eastern Federal University, Institute of Natural Sciences, 58, Belinskiy Street, Yakutsk, 677000, Russia, E-mail: okhlopkova@yandex.ru

Tatyana S. Struchkova, Ph.D., Associate Professor, North-Eastern Federal University, Institute of Natural Sciences, 58, Belinskiy Street, Yakutsk, 677000, Russia, E-mail: sts_23@mail.ru

Alina A. Gavrilova, postgraduate student, North-Eastern Federal University, Institute of Natural Sciences, 58, Belinskiy Street, Yakutsk, 677000, Russia, E-mail: alinagavr120688@gmail.com

Andrey P. Vasiliev, postgraduate student, North-Eastern Federal University, Institute of Natural Sciences, 58, Belinskiy Street, Yakutsk, 677000, Russia, E-mail: gtvap91@gmail.com

Alexey G. Alekseev, Senior Lecturer, North-Eastern Federal University, Institute of Natural Sciences, 58, Belinskiy Street, Yakutsk, 677000, Russia, E-mail: alexalekseev.z@gmail.com

Sakhayana N. Danilova, student, North-Eastern Federal University, Institute of Natural Sciences, 58, Belinskiy Street, Yakutsk, 677000, Russia, E-mail: dbksnsdjy@mail.ru

One way to control reliable operation of the friction units in technological, mining equipment and other machines in the Northern conditions is the using of polymeric materials based on polymers each characterized by high frost resistance. This article is about investigating the effect of different fibrous materials on the structure and properties of polymers. PTFE filled with carbon fiber. UHMWPE - basalt fiber. There are an investigation of physical, mechanical, tribological properties of the composite materials and structural study of the friction surfaces.

On the basis of studies shows that the using fibrous materials as fillers of PTFE and UHMWPE promotes increase deformation-strength characteristics and significant increase in wear resistance while maintaining stability and low values of the coefficient of friction with high load capacity.

Key words: carbon fiber, basalt fibers, PTFE, UHMWPE.

В качестве полимерной основы использовали политетрафторэтилен (ПТФЭ) марки Ф-4ПН-90 и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) фирмы Ticona GUR 4130. В качестве наполнителя ПТФЭ использовали углеродное волокно (УВ) марки УКН-М-12К с

номинальной линейной плотностью 760 текс, плотностью $1,75 \pm 0,04$ г/см³. СВМПЭ был армирован природным базальтовым волокном (БВ) месторождения п. Покровск, Республика Саха (Якутия). Нитевидные наполнители подвергли измельчению в режущей мельнице Pulverisette 15 (фирмы FRITSCH) для получения волокон одинаковой длины.

Образцы для испытаний на основе изготавливали по стандартным методикам. Испытания физико-механических характеристик проводили на универсальной разрывной машине «AUTOGRAPH AGS-J» фирмы «Shimadzu» (Япония) по стандартным методикам. Триботехнические характеристики исследованы по трибомашине CETR UMT-3. Плотность образцов определяли гидростатическим методом. Структурные исследования поверхности и поверхностей трения ПТФЭ проводились на ИК-Фурье-степ-скан спектрометре «Varian 7000FT-IR». Микроскопические исследования проводились на оптическом микроскопе «OLYMPUS».

В работе исследовано влияние коротких нитевидных УВ на эксплуатационные свойства ПКМ на основе ПТФЭ. Содержание наполнителя 1–7 мас.%. Известно, что такое количество наполнителя позволяет изготавливать образцы с малой дефектностью, низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью.

Прочность на сжатие композитов возрастает до 1,5 раза по сравнению с исходным ПТФЭ и снижение плотности при наполнении от 1 до 7 масс. % УВ. Известно [1], что с повышением прочности при сжатии повышается износостойкость ПКМ, поскольку при этом уменьшается степень деформации поверхностного слоя и расширяется область упругой и упругоэластической деформации при фрикционном взаимодействии с металлическим контртелом. Триботехнические исследования показали, что износостойкость увеличивается от 100 до 850 раз по сравнению с чистым полимером, при сохранении коэффициента трения во всех образцах на уровне исходного ПТФЭ.

На ИК-спектрах образцов (рис. 1) после трения сохраняются основные полосы, это указывает на то, что внешнее воздействие не приводит к полному разрушению молекулярной цепи ПТФЭ [2]. Снижение степени поглощения при увеличении концентрации наполнителя возможно связано с повышением количества УВ на поверхности трения.

Микрофотографии показали увеличение концентрации частиц УВ. Можно предположить, что концентрирование УВ на поверхности трения играет роль защитного экрана, который предохраняет поверхностный слой ПКМ от разрушения, при котором происходит значительное увеличение износостойкости.

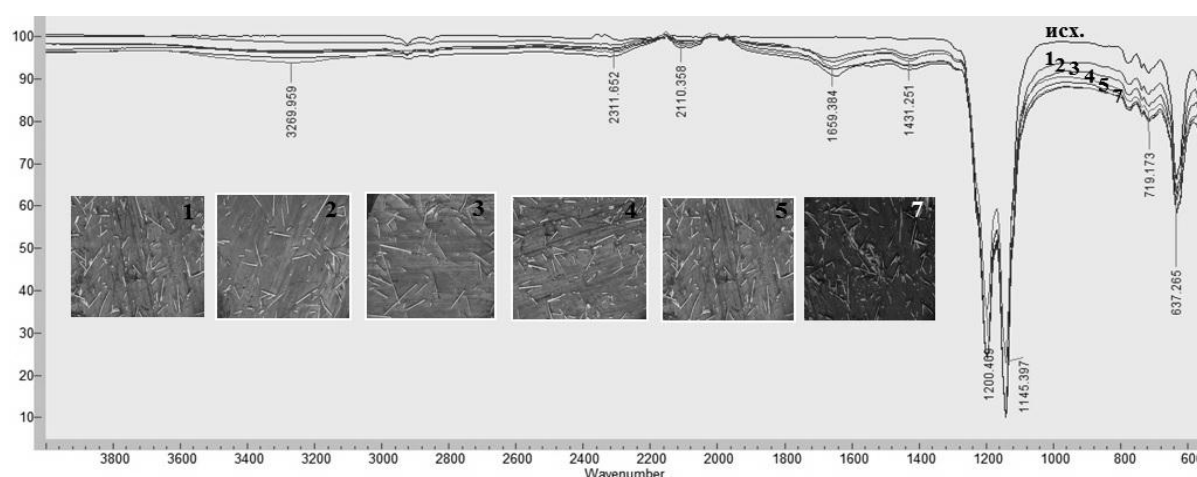


Рис. 1. ИК-спектры ПТФЭ и ПКМ на его основе и результаты оптической микроскопии. 1 – ПТФЭ+1%УВ; 2 – ПТФЭ+2%УВ; 3 – ПТФЭ+3%УВ; 4 – ПТФЭ+4%УВ; 5 – ПТФЭ+5%УВ; 7 – ПТФЭ+7%УВ

В случае наполнения базальтовыми волокнами СВМПЭ для увеличения адгезии между компонентами ПКМ был применен способ механоактивации. При этом способе диаметр волокна не меняется, а длина волокна уменьшается в 10–30 раз. Волокно после механоактивации распределяется в полимерной матрице более равномерно [3].

Анализ результатов физико-механических исследований показал, что введение в СВМПЭ БВ улучшает прочностные характеристики. При использовании неактивированного волокна наблюдается увеличение относительного удлинения на 6,9 %, предела прочности при растяжении – на 12,4 % и модуль упругости – на 37,2 % относительно исходного СВМПЭ. При использовании активированного волокна относительное удлинение остается на уровне исходного СВМПЭ, предел прочности повышается на 37 % и модуль упругости на 60 % по сравнению с исходным СВМПЭ.

Композиты, содержащие активированное БВ (содержание наполнителя 0,5 масс.%) показывают по сравнению с неактивированным БВ понижение относительного удлинения на 5,8 %, а возрастание прочности на 34 %, модули упругости – на 38 %. Таким образом, механоактивация наполнителя улучшает прочностные характеристики, при малом содержании наполнителя. Это может быть объяснено эффектом армирования полимерной матрицы базальтовым волокном, основанным на переносе напряжения от полимерной матрицы к волокнам.

Триботехнические исследования показали повышение износостойкости при увеличении содержания БВ. При 5,0 мас.% содержании неактивированного БВ линейный износ уменьшается на 89,2 %. С активированным БВ (5,0 масс. %) – скорость линейного изнашивания уменьшается на 33,3 % при некотором повышении коэффициента трения. При наполнении 20,0 масс.% активированного БВ зарегистрировано понижение скорости объемного изнашивания в 3,6 раза по сравнению с исходным полимером, коэффициент трения при этом остается на уровне ненаполненного СВМПЭ.

Таким образом, на основании проведенных исследований показано, что использование волокнистых материалов (УВ, БВ) в качестве наполнителей ПТФЭ и СВМПЭ способствует повышению деформационно-прочностных показателей, значительное увеличение износостойкости при сохранении стабильных и низких значений коэффициента трения с высокой несущей способностью.

Список литературы

1. Стручкова Т.С. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей: дис. ... канд. техн. наук. Комсомольск-на-Амуре, 2008. 124 с.
2. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. ИК-спектроскопическое исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм // Российский химический журнал. 2008. Т. LII, №3. С. 139–146.
3. Михайлов А. А. Ажурные композиционные волокнистые материалы с наноструктурными элементами / А. А. Михайлов, А.А. Краснов, Б.С. Дюрягин, И.М. Гайдомако // Конструкции из композиционных материалов. 2003. № 3. С.29–39.

References

1. Struchkova T.S. Razrabotka i issledovanie polimernyh kompozicionnyh materialov na osnove aktivacii politetrafor`etilena i ugleodnyh napolnitelej: dis. ... kand. tehn. nauk. Komsomol'sk-na-Amure, 2008. 124 s.
2. Ignat'eva L.N., Buznik V.M. IK-spektroskopicheskoe issledovaniya politetrafor`etilena i ego modifitsirovannyh form // Rossijskij himicheskij zhurnal. 2008. T. LII, No3. С. 139–146.
3. Mihajlov A. A. Azhurnye kompozicionnye voloknistye materialy s nanostrukturnymi `elementami / A. A. Mihajlov, A.A. Krasnov, B.S. Dyuryagin, I.M. Gajdomako // Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov. 2003. No 3. S.29–39.

УДК 541.183:544.72

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

Оробьёва Анастасия Сергеевна, инженер кафедры физической и неорганической химии
Сибирского федерального университета, 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,
E-mail: orobyeva@mail.ru

Буйко Ольга Васильевна, канд. хим. наук, инженер-исследователь научно-исследовательской части
Сибирского федерального университета, 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,
E-mail: bujko86@gmail.com

Лосев Владимир Николаевич, д-р хим. наук, профессор, ст. науч. сотр. научно-исследовательской
части Сибирского федерального университета, 660041, Россия, г. Красноярск,
пр. Свободный, 79, E-mail: losevvn@gmail.com

Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска путей синтеза новых сорбционных материалов с заданными свойствами. При этом особенно большое значение имеет простота синтеза и доступность исходных реагентов для получения сорбентов. В настоящее время широко исследуется модифицирование неорганических оксидов с помощью различных органических реагентов.

Цель работы заключалась в исследовании условий закрепления органических аминоксодержащих полимеров на поверхности кремнезема.

Основными методами исследования являлись титриметрический и фотометрический анализ.

В работе предложен способ получения сорбентов на основе неорганических оксидов, модифицированных аминоксодержащими органическими полимерами и исследованы условия их количественного закрепления. Характер зависимостей степени извлечения полимеров от pH позволяет сделать предположения об основных механизмах процесса на основании сходства и различия в строении молекул адсорбатов. Максимальная степень извлечения полигексаметиленгуанидина кремнеземом наблюдается при $\text{pH} < 2$ и $\text{pH} > 5$, поли(диаллилдиметиламмония) и полибрена при $\text{pH} < 2$, полиэтиленimina при $\text{pH} > 7$. Время установления сорбционного равновесия для исследуемых полимерных аминов не превышает 10 мин. Полученные материалы могут проявлять комплексообразующие свойства по отношению к металлсодержащим анионам и использоваться в сорбционно-спектроскопических методиках. Также полученные сорбенты могут применяться в качестве основы для дальнейшего закрепления органических реагентов и синтеза материалов с заданными аналитическими свойствами.

Ключевые слова: неорганические оксиды, полиамины, модифицирование, сорбционное концентрирование.

DEVELOPING INORGANIC OXIDES BASED NEW ION-EXCHANGE MATERIALS

Anastasiya S. Orobyeva, Engineer of Department of Physical and Inorganic Chemistry of Siberian Federal University, 79, Svobodny Avenue, Krasnoyarsk, 660041, Russia,
E-mail: orobyeva@mail.ru

Olga V. Buyko, Ph.D., Researcher of Siberian Federal University, 79, Svobodny Avenue, Krasnoyarsk, 660041, Russia, E-mail: bujko86@gmail.com

Vladimir N. Losev, D.Sc., Professor, Senior Research Officer of Siberian Federal University, 79, Svobodny Avenue, Krasnoyarsk, 660041, Russia, E-mail: losevvn@gmail.com

Relevance of the work was to find ways of synthesizing new sorption materials with desired properties. It is particularly important is the ease of synthesis and availability of the starting reactants to produce sorbents. It is now widely investigated modifying inorganic oxides using various organic reactants.

The mine aim of the work was the study of the conditions of fixing organic amine polymers on the surface of silica. The main methods of investigation were titrimetric and photometric analysis.

The paper proposes a method of preparing sorbents based on inorganic oxides modified with amino-containing organic polymers and examined quantitatively their fixing condition. The nature of the degree of extraction of polymers of pH leads to the assumption that the basic mechanisms of the process on the basis of similarities and differences in the molecular structure of adsorbates. Maximum recovery rate polyhexamethylene silica observed at $\text{pH} < 2$ and $\text{pH} > 5$, poly (diallyldimethylammonium) and polybrene at $\text{pH} < 2$, polyethyleneimine $\text{pH} > 7$. Settling time of sorption equilibrium for the investigated polymeric amines does not exceed 10 minutes. The resulting materials may demonstrate complexing properties with respect to metal-containing anions used in sorptive and spectroscopic methods. Obtained

sorbents can be used as a basis for further fixation of organic reagents and synthesis of materials with desired analytic properties.

Key words: inorganic oxides, polyamines, modification, sorption concentration.

В настоящее время широко применяются сорбционные методы концентрирования и разделения. Особый интерес представляют сорбенты на основе неорганических оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2), обладающих рядом достоинств: механической прочностью частиц, относительно высокой химической устойчивостью, ненабухаемостью, отсутствием собственной окраски и люминесценции. Наличие поверхностных гидроксильных групп позволяет закреплять на поверхности неорганических оксидов различные функциональные группы. Особый интерес представляет модифицирование неорганических оксидов полимерными органическими соединениями [1].

Среди способов модифицирования поверхности неорганических оксидов полимерными аминами одним из наиболее простых и доступных является способ нековалентного модифицирования [2]. Для целей создания анионообменных сорбционных материалов поверхность неорганических оксидов модифицировали различными полимерными аминами (ПА) (табл.). Закрепление ПА на поверхности происходит за счет электростатических и/или водородных связей, при этом поверхность сорбента приобретает положительный заряд, что позволяет использовать данные сорбенты в качестве анионообменников.

Характеристики полимерных аминов

Название	Молекулярная масса	Молекулярная формула
Полигексаметиленгуанидин хлорид (ПГМГ)	700–10000	$\left(\text{—HN—C—N—(CH}_2\text{)}_6\text{—} \right)_n$ NH^+HCl^-
Поли(диаллилдиметиламмония) хлорид (ПДДА)	400000–500000	$\left(\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}^+\text{(CH}_3\text{)}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \right)_n \text{Cl}^-$
Гексадиметрина бромид (полибрен), (ПБ)	—	$\left(\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}^+\text{(CH}_3\text{)}_2\text{—} \right)_n \text{2Br}^-$
Полиэтиленимин (ПИ)	1300	$\left(\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \right)_n$
Полиэтиленимин	600000–1000000	$\left(\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \right)_n$

Время установления сорбционного равновесия при извлечении ПА неорганическими оксидами не зависит от их природы и не превышает 10 мин. Диапазоны количественного извлечения ПА зависят от природы амина. Так, ПГМГ количественно извлекается при $\text{pH} < 2$ и в диапазоне $\text{pH} 4\text{--}8$. Для ПДДА и ПБ количественное извлечение наблюдается только при $\text{pH} < 2$. Это связано с различным механизмом взаимодействия ПА с поверхностными гидроксильными группами. Поскольку четвертичные амины не участвуют в образовании водородной связи, не наблюдается их сорбция при $\text{pH} > 2$, в отличие от ПГМГ; предположительно в кислой среде взаимодействие протекает вследствие ионного притяжения. При pH выше 2 закрепление ПГМГ может протекать вследствие образования водородных связей.

Полиэтиленимины, содержащие первичные, вторичные и третичные аминогруппы, в нейтральной и слабощелочной среде извлекаются аналогично ПГМГ. Из разбавленных растворов ПЭИ не извлекается. На примере ПЭИ показано, что наиболее прочно на поверхности неорганических оксидов закрепляются олигомеры с наибольшей молекулярной массой.

Закрепление ПА на поверхности неорганических оксидов отличается высокой устойчивостью, например, сорбированный на кремнеземе ПГМГ не удаляется с поверхности в 6 М HCl, что позволило использовать данный сорбент для концентрирования ацидокомплексов платиновых металлов из разбавленных (0,1 – 2 М) растворов хлороводородной кислоты [2]. Неорганические оксиды, модифицированные ПА, использованы для разделения и определения Cr(VI) и Cr(III). Cr(VI) в водных растворах существует в виде аниона, а Cr(III) – в виде катиона. Поскольку ПА на поверхности сохраняют способность образовывать комплексы, это открывает и другие возможности использования модифицированных сорбентов для целей выделения, разделения, концентрирования и определения ионов металлов непосредственного в фазе сорбентов или в растворах после их десорбции. Силикагель, модифицированный ПЭИ, использован для концентрирования и фотометрического определения меди(II) непосредственно в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения.

Сорбенты на основе неорганических оксидов, модифицированных ПА, могут широко использоваться для концентрирования различных анионных форм металлов или органических соединений.

Список литературы

1. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.
2. Крохин О.В. Новые высокоэффективные способы ионообменного разделения / О.В. Крохин, А.В. Пирогов, О.А. Шпигун // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57, № 10. С. 1087–1095.

References

1. Lipatov Yu.S., Sergeeva L.M. Adsorbciya polimerov. Kiev: Naukova dumka, 1972. 195 s.
2. Krohin O.V. Novye vysoko`effektivnye sposoby ionoobmennogo razdeleniya / O.V. Krohin, A.V. Pirogov, O.A. Shpigun // Zhurnal analiticheskoy himii. 2002. T. 57, No 10. S. 1087–1095.

УДК 666.3

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО ПРЕДШЕСТВЕННИКА НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Петрова Екатерина Владимировна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, Казанский национальный исследовательский технологический университет, факультет нефти и нефтехимии 420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, E-mail: katrin-vv@mail.ru

М. Ахмади Дарякенари, аспирант кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, Казанский национальный исследовательский технологический университет, факультет нефти и нефтехимии, 420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

Дресвянников Александр Федорович, д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, Казанский национальный исследовательский технологический университет, факультет нефти и нефтехимии, 420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, E-mail: alfedr@kstu.ru

Одной из актуальных задач для обеспечения высоких показателей качества керамических материалов является необходимость обоснования выбора дисперсных предшественников. Высокодисперсные порошки оксида алюминия являются одним из перспективных материалов при создании керамики, обладающей улучшенными свойствами. Цель работы заключалась в выявлении влияния способа получения дисперсных предшественников на физико-химические и механические свойства керамики. Методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, измерения микротвердости исследованы физико-химические и механические свойства образцов прекурсоров керамических материалов, полученных методом искрового плазменного спекания. Показано, что способ получения дисперсных предшественников оказывает существенное влияние на структуру и механические свойства конечных материалов. Предшественники, синтезированные электрохимическим методом, позволяют получать алюмооксидную керамику с улучшенными механическими свойствами, что объясняется широкими возможностями регулирования фазового состава и морфологии исходных порошков в процессе их получения.

Ключевые слова: оксид алюминия, предшественники, сверхкритический флюидный, электрохимический, искровое плазменное спекание.

THE INFLUENCE OF DISPERSED PRECURSOR PRODUCTION PROCESS ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF ALUMINA CERAMIC

Ekaterina V. Petrova, Ph.D., Associate Professor, Department Analytical Chemistry, Certification and Quality Management, Kazan National Research Technological University, 68, K. Marksa Street, Kazan, 420015, Russia, E-mail: katrin-vv@mail.ru

M. Ahmadi Daryakenari, postgraduate student Department Analytical Chemistry, Certification and Quality Management, Kazan National Research Technological University, 68, K. Marksa Street, Kazan, 420015, Russia

Alexandr F. Dresvyannikov, D. Sc., Professor, Department Analytical Chemistry, Certification and Quality Management, Kazan National Research Technological University, 68, K. Marksa Street, Kazan, 420015, Russia, E-mail: alfedr@kstu.ru

One of the urgent problems to ensure high levels of ceramic materials quality is the need to justify the selection of dispersed precursors. Aluminum oxide fine powders is one of the most promising materials in producing ceramics with improved properties. The aim of this work was to identify the effect of the method for preparing dispersed precursors on the physico-chemical and mechanical properties of ceramics. The physicochemical and mechanical properties of the ceramic precursors samples and bulk samples obtained by spark plasma sintering investigated by electron microscopy, X-ray analysis and microhardness testing. It is shown that the obtaining method of dispersed precursor has a significant effect on structure and the mechanical properties of the ceramic. Precursors obtained by an electrochemical method, allows to obtain an alumina ceramic having improved mechanical properties, due to wide possibilities of phase structure and morphology regulation of the initial powder in the production process.

Key words: aluminum oxide, precursor, supercritical fluid, electrochemical, microhardness, spark plasma sintering.

Известно, что свойства объемных композиционных материалов во многом определяются свойствами дисперсных предшественников. Свойства предшественников весьма ощутимо зависят от метода их синтеза. В этой связи интерес представляет сравнение характеристик объемных образцов керамики на основе оксида алюминия, полученного электрохимическим и сверхкритическим методами.

Оксид алюминия получали путем ионизации металла с последующим гидратированием ионов в коаксиальном электролизере, а также посредством осаждения в сверхкритических жидкостях. Полученный осадок подвергался термообработке и последующему спеканию на установке искрового плазменного спекания SPS (Thermal Technology LLA., USA) в диапазоне температур 1200–1700 °C, давлении 60 МПа, времени – 5 мин.

Рентгеновские дифрактограммы исходных порошков оксида алюминия, полученных указанными выше методами, представлены на рис. 1. Они представлены в основном фазой γ - Al_2O_3 и аморфной составляющей. Можно констатировать и различие в средних размерах частиц исходного γ - Al_2O_3 : 600 нм – в случае полученного в сверхкритической жидкости и 50 нм – в случае синтезированного электрохимическим способом. Очевидно, что оксид

алюминия, полученный сверхкритическим флюидным методом, имеет более аморфную структуру и широкий диапазон размеров, чем синтезированный электрохимически.

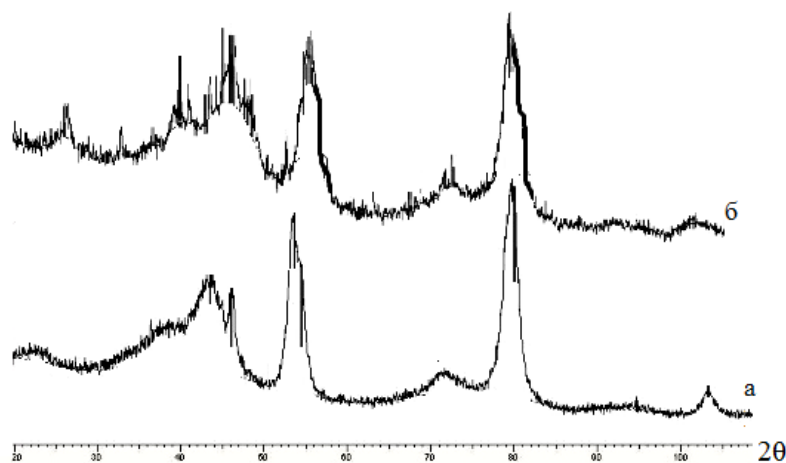


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы прекурсоров γ - Al_2O_3 полученного методами:
а –сверхкритическим флюидным; б – электрохимическим

Из результатов испытаний следует, что механические характеристики (микротвердость по Виккерсу) образцов керамики, полученных при одинаковых условиях, различаются более, чем на 2500 МПа (максимальное значение достигает 17,3 ГПа, в случае предшественника полученного сверхкритическим флюидным методом и 19,7 ГПа – электрохимическим). Последнее можно объяснить существенным различием тонкой структуры частиц оксида алюминия. Так, размеры блоков мозаики у консолидированного образца, полученного на основе предшественника, синтезированного сверхкритическим флюидным методом (200 нм), превышают таковые у образца на основе прекурсора, произведенного электрохимически (около 100 нм).

Таким образом, можно заключить, что способ получения оксида алюминия оказывает существенное влияние на структуру и свойства синтезированных частиц – предшественников керамики. Предшественники, полученные электрохимическим методом, позволяют получать алюмооксидную керамику с улучшенными физическими свойствами.

Список литературы

1. Alvarez-Clemares Microstructure and mechanical effects of spark plasma sintering in alumina monolithic ceramics / Alvarez-Clemares, A. Borrell, S. Agouram, R. Torrecillas and A. Fernandez // Scripta Materialia. 2013. Vol. 38. P. 603–606.
2. Pravarthana D. Growth and texture of Spark Plasma Sintered Al_2O_3 ceramics / D. Pravarthana, D. Chateigner, L. Lutterotti, M Lacotte // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113. P. 1535–1545.
3. Limeng L. A new heating route of spark plasma sintering and its effect on alumina ceramic densification / L. Limeng, H. Zhaoping, Z. Baoyou Zhang // Materials Science & Engineering A. 2013. Vol.559. P.462–466.
4. Dresvyannikov A. F. Physical and Chemical Properties of Nano Sized Aluminum Hydroxide and Oxide Particles Obtained by the Electrochemical Method / A. F. Dresvyannikov, E. V. Petrova, and M. A. Tsyganova // Russian Journal of Physical Chemistry. 2010. Vol.84, Is.4. P.727–732.

УДК 681.586.73

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИЕМОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРГИДРОФИЛЬНЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Петрова Ирина Витальевна, канд. хим. наук, науч. сотр. Лаборатории неорганического синтеза, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, E-mail: vytt@mail.ru

Шилова Ольга Алексеевна, д-р хим. наук, профессор, заведующая Лабораторией неорганического синтеза, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, E-mail: olgashilova@bk.ru

Кручинина Ирина Юрьевна, д-р техн. наук, заместитель директора по научной работе, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, E-mail: ikruch@isc.nw.ru

В работе представлены результаты по модифицированию поверхности стекла пленкой оксида титана, синтезированной золь-гель методом. Оптимизация золь-гель синтеза выполнена с помощью планирования эксперимента методом латинского квадрата. Для оценки состава пленок использованы рентгенофазовый анализ и оптическая микроскопия. Исследована фотоиндуцированная гидрофильность модифицированного стекла. Установлено, что наилучшими пленкообразующими свойствами обладают золи, содержащие 20 масс. % $\text{Ti}(\text{OPr-i})_4$, кислый гидролиз которого осуществлялся в гомогенной среде на основе этилцеллозоля. Установлено, что пленки, сформированные на кварцевом стекле из золя оптимального состава, содержат кристаллическую фазу TiO_2 со структурой анатаза, имеют показатель преломления, лежащий в диапазоне 2,2–2,4, и ширину энергетической щели порядка 3,1 эВ, что соответствует диоксиду титана TiO_2 стехиометрического состава. Стекла, поверхность которых модифицирована пленками, полученными с использованием золя вышеописанного оптимального состава, имеют высокую скорость достижения супергидрофильности, при которой краевой угол смачивания принимает значение 5–6 градусов через 20–25 мин УФ облучения.

Для осаждения покрытий используют суспензии дисперсных компонентов в дисперсионной среде растворов органических диэлектрических жидкостей и электролита-стабилизатора. В качестве дисперсной составляющей нами использовался порошок диоксида титана в двух кристаллических модификациях – анатаз и рутил с размером зерна 10 нм. В качестве дисперсионной среды использовались бутиловый и изопропиловый спирты и ацетилацетон или золи на основе алкоксидов титана. Длительность процесса электрофоретического осаждения варьировалась и составляла от 1 до 4 мин. Процесс осаждения частиц TiO_2 осуществлялось в широком диапазоне значений напряженности поля (20–600 В/см). В результате было выявлено влияние природы дисперсионной среды на качество формируемой пленки. Сплошное покрытие формировалось с использованием бутанола-1. Покрытия, сформированные методом электрофоретического осаждения на основе порошков диоксида титана, являются супергидрофильными (контактный угол смачивания равен 4–5 градусов).

USE OF SOL-GEL TECHNIQUES FOR FORMATION OF HYPERHYDROPHILIC TITANIUM DIOXIDE FILMS

Irina V. Petrova, PhD, Researcher, Institute of Silicate Chemistry of RAS, 2, Makarova emb., Saint-Petersburg, 199034, Russia, E-mail: vytt@mail.ru

Olga A. Shilova, D.Sc., Professor, Head of Laboratory of Inorganic Chemistry, Institute of Silicate Chemistry of RAS, 2, Makarova emb., Saint-Petersburg, 199034, Russia, E-mail: olgashilova@bk.ru

Irina Yu. Kruchinina, PhD, Deputy director, Institute of Silicate Chemistry of RAS, Institute of Silicate Chemistry of RAS, 2, Makarova emb., Saint-Petersburg, 199034, Russia, E-mail: ikruch@isc.nw.ru

The glass surface has been modified by titanium dioxide films synthesized using the sol-gel method. The sol-gel synthesis has been optimized by the experimental design with the use of the Latin Square method. The film composition has been evaluated using X-ray powder diffraction analysis and optical microscopy. The photoinduced hydrophilicity of the modified glass has been investigated. Thus, it has been established that the sols containing 20 wt. % $\text{Ti}(\text{OPr-i})_4$,

whose acidic hydrolysis was performed in a homogeneous medium based on ethylteiosolve, exhibit the best film-forming properties. It has been revealed that the films formed on the silica glass from the sol with the optimum composition contain the TiO_2 crystalline phase with a anatase structure, have a refractive index lying in the range 2,2–2,4, and are characterized by a band gap of the order of 3,1 eV, which corresponds to the titanium dioxide TiO_2 of the stoichiometric composition.

The glasses with the surface modified by the films prepared with the use of the sol with the aforementioned optimum composition have a high rate of attainment of superhydrophilicity when the contact angle takes on values of 5–6 degrees after UV irradiation for 20–25 min.

The suspensions of dispersed titanium oxides in a dispersion medium of organic dielectric liquids and electrolyte-stabilizer have been used to form coatings. Titanium dioxide powders of two crystalline modifications and grain size of 10 nm were used. The aliphatic alcohols and acetylacetone as well as titanium alkoxides derived sols were used as the dispersion medium. Electrophoretic deposition process duration was ranged from 1 to 4 minutes. The deposition of TiO_2 particles was carried out over a wide range of field strength (20–600 V/cm). As a result, the influence of the nature of the dispersion medium on the quality of the formed films it was revealed. Continuous coating was deposited from suspensions based on butyl alcohol. In addition, measurement data on the surface of the contact angle were obtained. Coatings formed by electrophoretic deposition based on titanium dioxide powders are superhydrophilic (contact angle is 4–5 degrees).

Золь-гель синтез широко применяется для получения пленок TiO_2 [1–4]. В основе процессов пленкообразования лежат реакции гидролиза и поликонденсации алкоксидов титана – это, как правило, тетраизопророксид и тетрабутоксид титана. Популярность метода золь-гель технологии для синтеза нанокристаллических пленок TiO_2 объясняется возможностью варьировать условия синтеза в широких пределах для достижения требуемых параметров пленок. Использование дополнительной термической обработки позволяет управлять фазовым составом формируемых пленок. Так, обработка аморфной пленки TiO_2 в температурном диапазоне 500–700 °C приводит к существенному увеличению количества кристаллической фазы анатаза. Фазовый переход из анатаза в рутил происходит при температурах 700–900 °C [1, 2].

Цель данной работы состояла в формировании супергидрофильных пленок двумя альтернативными методами. Пленки, сформированные на стеклянных подложках и пластинах полупроводникового кремния из золя на основе алкоксида титана, исследовались на предмет соответствия их поверхности требованиям полупроводниковой технологии, а также изучалась гидрофильность полученного материала. Альтернативным методом нанесения пленок по отношению к нанесению центрифугированием был электрофорез. В этом случае исследовалась возможность получения сплошной однородной пленки и степень ее гидрофильности.

Для достижения поставленной цели были проведены эксперименты по определению оптимальных условий золь-гель синтеза пленок TiO_2 с использованием метода планирования эксперимента – дисперсионного анализа по методу латинского квадрата. В качестве критериев оценки пригодности пленок TiO_2 для модификации поверхности стекла были выбраны: состояние поверхности пленок, их равномерность по толщине, прозрачность, однородность структуры, фазовый состав, а также оптические свойства и контактный угол смачивания.

Новизна работы состояла в разработке новых методов и подходов при реализации золь-гель синтеза нанокмпозиционных материалов, обладающих заданными дисперсиями показателей преломления и поглощения в широком диапазоне длин волн, в том числе в использовании разных алкоксидов титана и органических растворителей, а также двух альтернативных методов получения пленок (центрифугирование и электрофорез). Управление свойствами материала достигалось как определением оптимальных условий золь-гель синтеза пленок, так и путем дополнительной термической обработки.

Метод электрофореза имеет давнюю историю, но по-прежнему актуален [3, 4]. В качестве дисперсионной среды для суспензий могут применяться различные среды – водные растворы и органические растворители. Оптимальным оказалось использование бутилового

спирта в качестве дисперсионной среды. Абсолютно новым приемом является проведение электрофореза из суспензий на основе зольей [5]. Полученные данные позволили осуществить предварительную экспериментальную проработку технологического процесса получения композитных пленок диоксида титана на пластинах полупроводникового кремния. Были выбраны оптимальные условия электрофоретического осаждения и показано, что полученные пленки являются супергидрофильными.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы ОХНМ-02.

Список литературы

1. Шаповалов В.И. Модифицирование поверхности стекла пленкой диоксида титана, синтезированной золь-гель методом / В.И.Шаповалов, О.А.Шилова, И.В.Смирнова, А.В.Завьялов, А.Е.Лапшин, О.В.Магдысюк, М.Ф.Панов, В.В.Плотников, Н.С.Шутова // Физика и химия стекла. 2011. Т. 3, № 2. С. 201–209.
2. Gonzalez J. A. E., Santiago S. G. Structural and optoelectronic characterization of TiO_2 films prepared using the sol-gel technique // Semicond. Sci. Technol. 2007. Vol. 22. P. 709–716.
3. Sakka S. Handbook of Sol-gel science and technology: processing, characterization and applications. 2005. Vol. 1. Chapter 14: Electrophoretic sol-gel deposition. P. 309–329.
4. Журавлев Г. И. Одновременное осаждение нескольких компонентов для получения керамических покрытий методом электрофореза / Г. И.Журавлев, А. И.Августинник, В. С.Вигдергауз, В. И.Хамова // Журнал прикладной химии. 1963. Т. 36, № 8. С. 1646–1658.
5. Шилова О.А. Электрофорез в золь-гель технологии формирования гетерофазных покрытий / О.А.Шилова, С.В.Хашковский, Т.В.Хамова, К.Э.Пугачев // Физика и химия стекла. 2011. Т. 3, № 5. С. 29–733.

References

1. Shapovalov V.I. Modificirovanie poverhnosti stekla plenkoj dioksida titana, sintezirovannoj zol'-gel' metodom / V.I.Shapovalov, O.A.Shilova, I.V.Smirnova, A.V.Zav'yalov, A.E.Lapshin, O.V.Magdysyuk, M.F.Panov, V.V.Plotnikov, N.S.Shutova // Fizika i himiya stekla. 2011. T. 3, No 2. S. 201–209.
2. Gonzalez J. A. E., Santiago S. G. Structural and optoelectronic characterization of TiO_2 films prepared using the sol-gel technique // Semicond. Sci. Technol. 2007. Vol. 22. P. 709–716.
3. Sakka S. Handbook of Sol-gel science and technology: processing, characterization and applications. 2005. Vol. 1. Chapter 14: Electrophoretic sol-gel deposition. P. 309–329.
4. Zhuravlev G. I. Odnovremennoe osazhdenie neskol'kih komponentov dlya polucheniya keramicheskikh pokrytij metodom `elektroforeza / G. I.Zhuravlev, A. I.Avgustinnik, V. S.Vigdergauz, V. I.Hamova // Zhurnal prikladnoj himii. 1963. T. 36, No 8. S. 1646–1658.
5. Shilova O.A. `Elektroforez v zol'-gel' tehnologii formirovaniya geterofaznykh pokrytij / O.A.Shilova, S.V.Hashkovskij, T.V.Hamova, K. `E.Pugachev // Fizika i himiya stekla. 2011. T. 3, No 5. C. 29–733.

УДК 661.143

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Полищук Егор Станиславович, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: kelly120592@sibmail.com

Огурцов Константин Александрович, канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26.
E-mail: ogurtsov@front.ru

Минакова Тамара Сергеевна, канд. хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Актуальность работы: изучение электролюминесцентных источников света на основе порошковых цинксulfидных электролюминофоров известны достаточно давно, однако, не смотря на большое число преимуществ (низкий расход электроэнергии, малый вес, гибкость, ударопрочность), их применение ограничено недостаточно высокой яркостью электролюминофоров. Для повышения яркости цинксulfидных люминофоров можно использовать различные способы их обработки.

Цель работы заключалась в определении морфологии и кислотно-основных параметров образцов люминофоров состава ZnS:Cu,Cl ($\text{Cu} = 0,3\%$), отличающихся после синтеза способом обработки: отмывка люминофора от поверхностного слоя сульфида меди (серия 158); закалка в жидком азоте с последующим температурным отжигом или облучением электронами средних энергий, дозы 10, 20 Мрад (серия 159).

Методы исследования: использован метод адсорбции индикаторов Гаммета, метод pH-метрии, метод растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Результаты: показано, что образцы 159-1(без отжига) и 159-2(температурный отжиг) имеют поверхность с явно-выраженными основными центрами Бренстеда. У образца 159-3(1) (радиационный отжиг электронами доза 10 Мрад) преобладают кислотные центры Бренстеда, а для образца 159-3(2) (радиационный отжиг электронами доза 20 Мрад) наблюдается равномерное распределение кислотных и основных центров Бренстеда. При однократной отмывке (158-2) на поверхности люминофора доминируют основные центры, при двукратной отмывке (158-3) преобладают кислотные центры Бренстеда.

Ключевые слова: люминофор, морфология, поверхность, кислотные, основные центры.

ACID-BASE PROPERTIES OF THE SURFACE OF ZINC SULFIDE PHOSPHORS

Egor S. Polishchuk, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: kelly120592@sibmail.com

Konstantin A. Ogurtsov, Ph.D., Senior Lecturer, Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Department of Material Science Theoretical Bases, 26, Moskovskiy Prospect, Saint Petersburg, 190013, Russia, E-mail: ogurtsov@front.ru

Tamara S. Minakova, Ph.D., Professor of Department of Physical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Relevance of the work is determined by the fact that study of electroluminescent light sources based on excitation of zinc sulfide powder electroluminescent is known for a long time. However, despite the large number of advantages (low power consumption, light weight, flexibility, impact-resistance), their use is limited by insufficient high brightness of electroluminescent. Various processing methods of zinc sulfide phosphors excitation can be used for brightness enhancement.

The main aim of the study: the paper is aimed at determination of the morphology and samples parameters of acid-base phosphors having a composition of ZnS: Cu, Cl ($\text{Cu} = 0,3\%$), which are different in processing method after their synthesis: washing the phosphor from the surface layer of copper sulfide (158 series); quenching in liquid nitrogen with the following thermal annealing or irradiation with medium energy of electron, doses of 10, 20 millirad (159 series).

The methods used in the study: Hammett indicator adsorption method, the method of pH-metry, the method of scanning electron microscopy (SEM) are used.

The results: It is shown that the samples 159-1 (without annealing) and 159-2 (temperature annealing) have a surface with clearly-marked Broensted basic centers. Sample 159-3 (1) (electron radiation annealing dose of 10 millirad) has mostly the Broensted acidic centers, and sample 159-3 (2) (electron radiation annealing dose of 20 millirad) a homogeneous distribution of acidic and basic Broensted centers is observed. At one time washing of (158-2) the basic centers are dominated on the surface of the phosphor, while at twice-washing of (158-3) the Broensted acidic centers are dominated.

Key words: phosphor, morphology, surface, acidic, basic centers.

Полупроводниковые соединения элементов второй и шестой групп таблицы Менделеева занимают видное место в современно физике и технике полупроводников, являясь одними из наиболее важных и перспективных материалов для ряда быстроразвивающихся областей науки и техники, в особенности фото- и оптоэлектроники, квантовой радиофизике, акустоэлектроники. Это связано главным образом с тем, что соединения этого класса обладают различными значениями ширины запрещенной зоны (от

нулевых до нескольких эВ), что позволяет в весьма широких пределах варьировать их электрические, фотоэлектрические и оптические свойства [1].

Электролюминесцентные источники света на основе порошковых цинксulfидных электролюминофоров известны достаточно давно, однако, несмотря на большое число преимуществ (низкий расход электроэнергии, малый вес, гибкость, ударопрочность), их применение ограничено недостаточно высокой яркостью электролюминофоров. Для повышения яркости цинксulfидных люминофоров можно использовать различные способы их обработки после синтеза. С этой целью были приготовлены две серии образцов люминофора ZnS:Cu,Cl ($\text{Cu} = 0,3\%$), включающих отмывку люминофора от поверхностного слоя сульфида меди (образцы 158.1-158.4) и закалку в жидком азоте с последующей обработкой: температурный отжиг или облучение (10 Мрад, и 20 Мрад.) – образцы 159.1, 159.2, 159.3(1) и 159.3(2) [2].

Методом РЭМ на электронном микроскопе Hitachi TM – 3000 исследовано распределение частиц по размеру изучаемых образцов. Анализ микрофотографий поверхности люминофоров показал, что образец $\text{ZnS:Cu,Cl}(158-1)$ состоит из агломератов частиц различного размера (от ~ 3 до $18,4$ мкм). Отдельные частицы различимы, имеют четкую огранку, что свидетельствует о высокой степени совершенства их кристаллической структуры.

По сравнению с образцом $\text{ZnS:Cu,Cl}(158-1)$ частицы образца $\text{ZnS:Cu,Cl}(158-2)$ имеют более четкую огранку, то есть лучше сформированы, различимы отдельные частицы.

Частицы образца $\text{ZnS:Cu,Cl}(158-3)$ имеют четкую огранку, различимы отдельные частицы. Анализ микрофотографий поверхности показал, что образец $\text{ZnS:Cu,Cl}(158-4)$ состоит из агломератов частиц неправильной формы различного размера. Отдельные частицы различимы, имеют четкую огранку. В образце также присутствуют частицы мелкого размера. Анализ микрофотографий поверхности показал, что образец $\text{ZnS:Cu,Cl}(159-1)$ состоит из агломератов частиц неправильной формы различного размера. Частицы различимы, имеют четкую огранку, что свидетельствует о высокой степени совершенства их кристаллической структуры. Частицы образца $\text{ZnS:Cu,Cl}(159-2)$ имеют нечеткую огранку, различимы отдельные частицы, составные части достаточно больших агломератов размером, более крупные, чем в образце $\text{ZnS:Cu,Cl}(159-1)$. Анализ микрофотографий поверхности показал, что образец $\text{ZnS:Cu,Cl}(159-3,1)$ состоит из агломератов частиц неправильной формы различного размера (от 3 до 11 мкм). Отдельные частицы различимы, имеют четкую огранку. Частицы образца $\text{ZnS:Cu,Cl}(159-3,2)$ имеют четкую огранку, различимы отдельные частицы, составные части достаточно больших агломератов размером (от 2 до 11 мкм). Размеры и форма кристаллов исследуемых порошков разнообразны, что является следствием различия в химической природе, кристаллохимического строения и технологий синтеза образцов

Результаты рН-метрического исследования кислотно-основных свойств электролюминофоров представлялись в виде зависимости рН водных суспензий от времени [3, 4, 5]. Из хода кривых $\text{pH} = f(t)$ следует, что образцы отличаются по кислотно-основному состоянию поверхности. Полученные зависимости показывают, что исходное кислотно-основное состояние поверхности электролюминофора имеет слабокислотный, нейтральный или слабословный характер ($6,5-8,0$) ед. рН. Для образцов серии 159 рН_{ис} меняется в пределах $6,9-7,4$ а для образцов серии 158 – ($6,5-8$) ед. рН. Таким образом, наиболее заметное влияние на кислотно-основное состояние поверхности люминофоров оказывает применяемый способ отмывки люминофора от поверхностного слоя сульфида меди. В спектрах распределения центров адсорбции (РЦА) можно выделить ряд полос с максимумами различной интенсивности [3, 4]. Это позволяет говорить о присутствии на поверхности образцов различных энергетических групп центров, которые могут быть охарактеризованы интервальным значением pK_a и влиянии их на интенсивность люминесценции изучаемых кристаллофосфоров.

Список литературы

1. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г. Модель активных кислотно-основных центров на поверхности цинк-сульфидных электролюминофоров // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, №11. С. 1170-1177.
2. Шахмалиева С.Ш. Синтез и физико-химические исследования электролюминесцентных материалов на основе сульфида цинка: дис. ... канд. хим. наук. Северо-Кавказский государственный технический университет. Ставрополь, 2001. 146 с.
3. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 184 с.
4. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов: автореф. дис ... докт. хим. наук. СПб., 1995. 20 с.
5. Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие / К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова, Т.С., Ю.С. Саркисов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 85 с.

References

1. Bahmet'ev V.V., Sychev M.M., Korsakov V.G. Model' aktivnyh kislotno-osnovnyh centrov na poverhnosti cink-sul'fidnyh `elektrolyuminoforov // Zhurnal prikladnoj himii. 2010. T. 83, No 11. S. 1170-1177.
2. Shahmalieva S.Sh. Sintez i fiziko-himicheskie issledovaniya `elektrolyuminescentnyh materialov na osnove sul'fida cinka: dis. ... kand. him. nauk. Severo-Kavkazskij gosudarstvennyj tehnikeskij universitet. Stavropol', 2001. 146 s.
3. Tanabe K. Tverdye kisloty i osnovaniya. M.: Mir, 1973. 184 s.
4. Nechiporenko A.P. Donorno-akceptornye svoystva poverhnosti oksidov i hal'kogenidov: avtoref. dis ... dokt. him. nauk. SPb., 1995. 20 s.
5. Teoriya i praktika rN-metricheskogo opredeleniya kislotno-osnovnyh svoystv poverhnosti tverdyh tel: uchebnoe posobie / K.V. Ikonnikova, L.F. Ikonnikova, T.S., Yu.S. Sarkisov. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2011. 85 s.

УДК 535.37; 541.49; 546.663

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ НА ОСНОВЕ НАЛИДСОВОЙ И ДЕГИДРАЦЕТОВОЙ КИСЛОТ

Понарин Никита Владимирович, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: nikitaponarin@gmail.com

Самсонова Любовь Гавриловна, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории органической электроники, Национальный исследовательский Томский государственный университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: slg@phys.tsu.ru

В работе исследованы спектральные и люминесцентные свойства комплексов европия и тербия с налидиксовой и дегидрацетовой кислотами в растворах этанола, тетрагидрофурана (ТГФ) и пленках поливинилкарбазола (PVC). Установлено, что излучающие уровни металлов эффективно заселяются через триплетные состояния лигандов. Показано, что времена затухания излучения ионов металлов зависят от молекулярной структуры лиганда: в комплексах на основе НК $\tau \sim 1$ мс, а на основе ДК – $\tau \sim 0.5$ мс. В пленках PVC времена затухания в два раза выше, чем в растворе ТГФ.

Ключевые слова: комплексы РЗЭ, тербий(III), европий(III), спектральные свойства, этанольные и тетрагидрофурановые растворы, PVC пленки, фотолюминесценция, тушение люминесценции

SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF THE Tb(III) AND Eu(III) ON THE BASE OF NALIDIXIC AND DEHYDROACETIC ACIDS

Nikita V. Ponarin, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: nikitaponarin@gmail.com

Lubov G. Samsonova, Ph.D., Senior Researcher of Organic Electronic Laboratory, National Research Tomsk State University, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: slg@phys.tsu.ru

Spectral and luminescence properties of the terbium(III) and europium(III) complexes on the base of nalidixic (NA) and dehydroacetic (DA) acids have been investigated in ethanol, tetrahydrofuran solutions and polyvinylcarbazole films. It was established that metal emitting levels have been populated effectively through the ligand triplet states. It was shown that emitting delay times of the metal ions depend on the ligand molecule structure. For the NA complexes τ is about 1 ms and for DA complexes τ is about 0,5 ms. In the PVC films delay times are twice more then in TGF solutions.

Key words: terbium(III), europium(III), complexes, spectral properties, ethanol and tetrahydrofuran solutions, polyvinylcarbazole films, photoluminescence, luminescence decay times

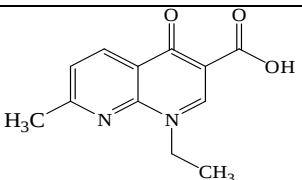
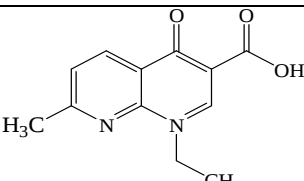
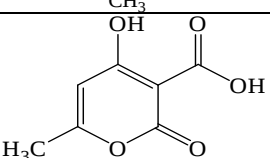
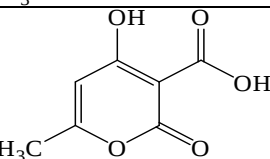
Благодаря уникальным характеристикам люминесцентного излучения координационных соединений лантанидов, они широко используются в качестве люминесцентных материалов различного назначения [1], светоизлучающих компонентов электролюминесцентных диодов (OLED) [2, 3], концентраторов солнечной энергии [4], молекулярных репортеров в биологии [5].

Наиболее привлекательны в этом плане комплексы с ионами европия(III) и тербия(III), излучающие с достаточно высокой эффективностью при удачно подобранных лигандах в красной (613 нм) и зеленой (546 нм) областях спектра, соответственно.

В настоящей работе исследованы спектральные свойства комплексов Eu(III) и Tb(III) с налидиксовой (шифр комплексов по тексту Z1 и Z2) и дегидрацетовой (шифр комплексов по тексту K1 и K2) кислотами. Налидиксовая (НК) и дегидрацетовая (ДК) кислоты являются биологически активными веществами: НК является лекарственным препаратом урологического ряда, а ДК используется как фунгицид и бактерицидное средство. Координационные соединения на основе НК и ДК могут представить интерес не только для материаловедения, но, в перспективе, решить проблему утилизации лекарств, утративших срок годности или снятых по тем или иным причинам с производства. Структурный состав комплексов и их обозначения по тексту представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав комплексов и их обозначения по тексту

Шифр	Состав	R
Z1	$\text{EuR}_3\text{nH}_2\text{O}$	
Z2	$\text{TbR}_3\text{nH}_2\text{O}$	
K2	$\text{TbR}_3\text{nH}_2\text{O}$	
K1	$\text{EuR}_3\text{nH}_2\text{O}$	

Известно, что комплексы европия и тербия с органическими лигандами эффективно излучают, когда триплетное состояние лиганда находится в резонансе или немного выше излучающего уровня лантанида, т.е. при тех условиях, когда возможен эффективный перенос энергии с лиганда на металл по каналу триплетных состояний. Триплетное состояние НК находится на 21000 см^{-1} [6], а ДК – на 21970 см^{-1} , а излучающие состояния Tb(III) и Eu(III) лежат в области 18300 и 16300 см^{-1} . Таким образом, возможно, ожидать интенсивное излучение металлов.

Спектральные свойства комплексов исследованы на флуориметре «Carry Eclipse» в режиме работы прибора «флуоресценция» и «фосфоресценция». Во втором режиме есть возможность измерения времени затухания люминесценции, что было выполнено в растворах и пленках поливинилкарбазола (PVC). На рис. 1 представлены спектры возбуждения люминесценции, характеризующие спектральную область поглощения света веществом и люминесценции ионов тербия и европия, представляющей набор из узких полос.

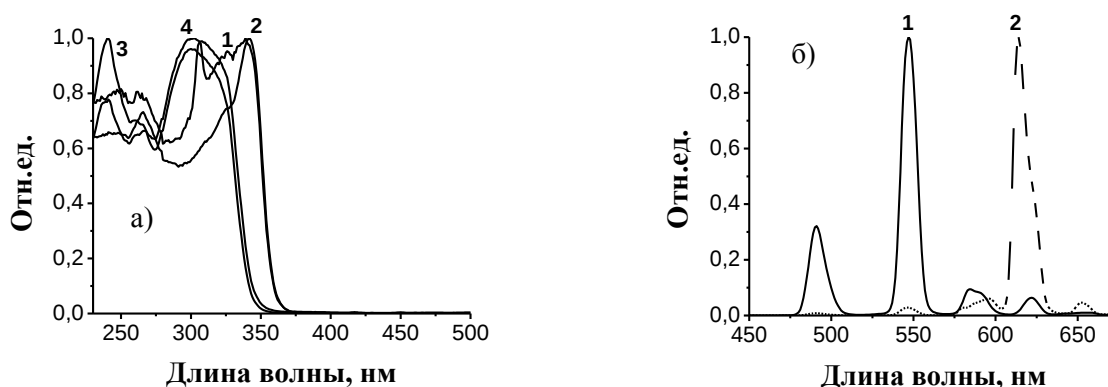


Рис. 1. а) Спектр возбуждения фосфоресценции соединений 1) Z1, 2) Z2, 3) K2, 4) K1; б) спектры люминесценции 1) K2 и Z2; 2) K1 и Z1

Спектральная область поглощения комплексов характеризуется поглощением его органической частью (лигандами). Для НК длинноволновая полоса поглощения лежит в области 330 нм , а ДК – 300 нм . Излучение Tb(III) представлено полосами с максимумами 490 , 546 , 585 , и 620 нм , а Eu(III) – 594 , 613 , 702 нм . Было установлено, что интенсивность излучения ионов металлов при регистрации в режиме «фосфоресценция» примерно в десять раз выше, чем при записи в режиме «флуоресценция». Это в общем не удивительно, поскольку по природе излучение этих ионов является фосфоресценцией.

Таблица 2

Времена затухания люминесценции комплексов

Шифр	Среда	Время жизни, мс
Z1	Этанол	1,03
Z2	Этанол	1,04
K1	ТГФ	0,50
	PVC	0,70
K2	ТГФ	0,44
	PVC	0,90

В растворах затухание люминесценции металлов носило моноэкспоненциальный характер. Рассчитанные по этим кривым времена затухания представлены в табл. 2. Для K1 и K2 люминесценция исследована не только в растворах, но и в пленках PVC. Этот полимер

выбран по причине того, что часто используется в OLED ячейках в качестве транспорта дырок и матрицы для люминофора. Из табл. 2 видно, что времена затухания люминесценции для обоих ионов весьма близки, однако очень зависят от природы лиганда и матрицы. Так, в комплексах на основе ДК времена затухания в два раза меньше, чем в комплексах на основе НК. С другой стороны, комплексы на основе ДК в пленках PVC показывают более долгоживущую люминесценцию – времена затухания больше почти в два раза, чем в растворе ТГФ.

Таким образом, показано, что комплексы на основе НК и ДК обладают интенсивной люминесценцией, обусловленной внутриорбитальными переходами в ионах металлов. Люминесценция «разгорается» не мгновенно после акта фотовозбуждения, а с задержкой в миллисекундной временной шкале. Времена затухания люминесценции зависят от молекулярной структуры лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России (задание №16.578.2014/к) на выполнение проектной части госзадания в сфере научной деятельности.

Список литературы

1. Quici S., Barigelletti F. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. Armelao L. // Coord. Chem. Rev. 2010. Vol. 2. P. 487–505
2. Junji Kido, Yoshi Okamoto Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. P. 2357–2368
3. Marina A. Katkova, Mikhail N. Bochkarev New Trends in Design of Electroluminescent Rare Earth Metallo-Complexes for OLEDs // Dalton Trans. 2010. Vol. 39. P. 6599–6612
4. Гранчак В.М., Сахно Т.В., Кучмий С.Я. Светоизлучающие материалы – активные компоненты люминесцентных солнечных концентраторов. // Теор. и экспер. химия. 2014. Т. 50. С. 1–20.
5. Reddy M.L., Diviya V., Pavithran R. Visible-light sensitized luminescent europium(III)- β -diketonate complexes: bioprobes for cellular imaging. // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. P. 15249–15262.
6. Бельтюкова С.В., Кравченко Т.Б., Полуэктов Н.С., Грицай Т.Л. Использование налidikсовой кислоты в люминесцентном анализе // ДАН Украинской ССР. 1983. № 12. С. 29–31

Rerences

7. Quici S., Barigelletti F. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. Armelao L. // Coord. Chem. Rev. 2010. Vol. 2. P. 487–505
8. Junji Kido, Yoshi Okamoto Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. P. 2357–2368
9. Marina A. Katkova, Mikhail N. Bochkarev New Trends in Design of Electroluminescent Rare Earth Metallo-Complexes for OLEDs // Dalton Trans. 2010. Vol. 39. P. 6599–6612
10. Гранчак В.М., Сахно Т.В., Кучмий С.Я. Светоизлучающие материалы – активные компоненты люминесцентных солнечных концентраторов. // Теор. и экспер. химия. 2014. Т. 50. С. 1–20.
11. Reddy M.L., Diviya V., Pavithran R. Visible-light sensitized luminescent europium(III)- β -diketonate complexes: bioprobes for cellular imaging. // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. P.15249–15262.
12. Бельтюкова С.В., Кравченко Т.Б., Полуэктов Н.С., Грицай Т.Л. Использование налidikсовой кислоты в люминесцентном анализе // ДАН Украинской ССР. 1983. No 12. С. 29–31

УДК 546.05

ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИАПАТИТА

Рассказова Людмила Алексеевна, аспирант кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: ly_2207@mail.ru

Коротченко Наталья Михайловна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: korotch@mail.ru

Жук Илья Вячеславович, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: zhukiv1993@mail.ru

Козик Владимир Васильевич, д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: vkozik@mail.ru

Паукштис Евгений Александрович, д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией кислотно-основного катализа Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, E-mail: pau@catalysis.ru

Разработка материалов на основе гидроксиапатита (ГА) является перспективным направлением в современном материаловедении. Известно, что ГА активно применяется в медицине в качестве как самостоятельного материала (керамика), так и составляющего (композиты) в биоматериалах для костных имплантатов. ГА также проявляет каталитические свойства и считается перспективным носителем катализаторов (Ru, Pt, Pd, Ni) реакции дегидрирования. С целью повышения адгезии ГА как носителя каталитического покрытия, актуальным является увеличение числа адсорбционных центров на его поверхности. Природный ГА, полученный термическим обжигом из костей животных, содержит ряд биологически активных ионов (CO_3^{2-} , F^- , SiO_4^{4-} , Na^+ , Mg^{2+} и др.), оказывающих влияние на такие важные функциональные свойства ГА, как растворимость, степень кристалличности, морфология и размер частиц, клеточная адгезия и др. В связи с этим интерес вызывает разработка способов синтеза ионзамещенных гидроксиапатитов, как путь получения материалов с заданными физико-химическими свойствами.

Цель работы заключалась в исследовании поверхностных свойств ГА, замещенного ионами Mg^{2+} и SiO_4^{4-} , синтезированного в микроволновом поле.

Фазовый состав образцов магнийзамещенного (MgGA) и кремнийзамещенного (SiGA) гидроксиапатитов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) с излучением $\text{CuK}_\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ в интервале $5\text{--}100^\circ(2\theta)$. ИК-спектры поглощения образцов (без дополнительной обработки) регистрировали в диапазоне $6000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Проведена идентификация адсорбционных центров ГА методом низкотемпературной ИК спектроскопии адсорбированного СО. Установлено, что все образцы представляют собой однофазные порошки гидроксиапатита. По результатам РФА и ИК спектроскопии ионы Mg^{2+} и SiO_4^{4-} предположительно встраиваются в структуру ГА, частично замещая ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} соответственно. Показано, что на поверхности образцов ГА, MgGA и SiGA имеются Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ), характеризующиеся частотами колебаний СО при $2150\text{--}2170 \text{ см}^{-1}$. Сила ЛКЦ в образцах ионзамещенных гидроксиапатитов убывает в следующем ряду: $\text{SiGA} > \text{MgGA} > \text{ГА}$.

Ключевые слова: кремнийзамещенный гидроксиапатит, магнийзамещенный гидроксиапатит, СВЧ-синтез, ИК спектроскопия, низкотемпературная адсорбция СО.

EFFECT OF ION SUBSTITUTION ON THE SURFACE PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE

Liudmila A. Rasskazova, postgraduate student of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ly_2207@mail.ru

Natalya M. Korotchenko, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: korotch@mail.ru

Zhuk V. Ilya, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: zhukiv1993@mail.ru

Vladimir V. Kozik, D.Sc., Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: vkozik@mail.ru

Evgeny A. Paukshtis, D.Sc., Professor, Head of Laboratory of Acid-Based Catalysis of Boreskov Institute of Catalysis, 5, Acad. Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia,
E-mail: pau@catalysis.ru

The development of materials based on hydroxyapatite (HA) is a promising route of modern materials science. It is known that HA is widely used in medicine as an independent material (ceramic) and constituent (composites) of biomaterials for bone implants. HA also exhibits a catalytic properties and it is a promising support of catalysts (Ru, Pt, Pd, Ni) of dehydrogenation reaction. Natural HA is obtained by calcination of animal bones, containing a number of biologically active ions (CO_3^{2-} , F^- , SiO_4^{4-} , Na^+ , Mg^{2+} , etc.) Ions substitutions influence such important functional properties of HA as solubility, crystallinity, morphology, and particle size, cell adhesion and others. The development of methods of ionsubstituted hydroxyapatite preparation is an interesting way to obtaining materials with the desired physical–chemical properties.

The aim of work is the study of surface properties of HA substituted with ions Mg^{2+} and SiO_4^{4-} , synthesized in a microwave field.

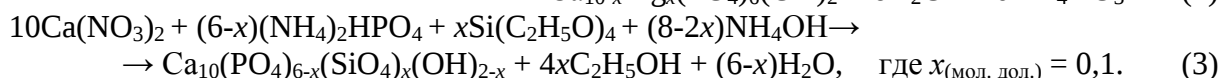
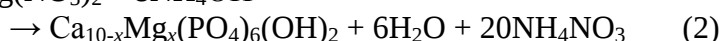
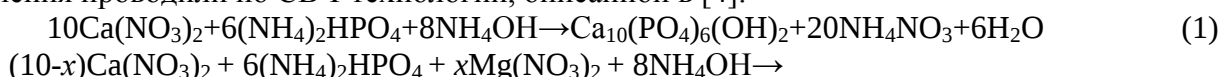
The phase composition of magnesium substituted (MgHA) and silicon substituted (SiHA) hydroxyapatites was studied by X-ray diffraction (XRD) with radiation $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ in the range of $5\text{--}100^\circ (2\theta)$. DRIFT spectra of prepared samples were recorded in the range $6000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Identification of the adsorption sites on the surface of HA was made by FTIR spectroscopy of adsorbed CO at low temperature. It was found that all samples are single phase hydroxyapatite powders. According to results of XRD and FTIR spectroscopy ions Mg^{2+} and SiO_4^{4-} apparently incorporated into the structure of the HA, partly replacing Ca^{2+} ions and PO_4^{3-} respectively. It is shown that the surface of the samples of HA, MgHA and SiHA has Lewis acid sites (LAS), characterized by the vibration frequencies of CO at $2150\text{--}2170 \text{ cm}^{-1}$. The strength of the LAS ionsubstituted hydroxyapatites decreases in the following order: SiHA > MgHA > HA.

Key words: silicon substituted hydroxyapatite, magnesium substituted hydroxyapatite, microwave synthesis, FTIR spectroscopy, low temperature CO adsorption.

Гидроксипатит как перспективный и многофункциональный материал имеет широкий спектр применений в различных областях науки, основными из которых являются медицина и катализ. Так, потребность в биоматериалах в мире постоянно возрастает, а темпы роста по отдельным сегментам рынка биоматериалов колеблются от 5–7 до 30 % ежегодно. По своим свойствам гидроксипатит ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), составляющий неорганическую часть костной ткани, обладает свойствами уникальной биосовместимости и способен активно выступать в роли источника ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} , участвующих в метаболизме кости [1]. Разработка способов синтеза ионзамещенных гидроксипатитов является весьма актуальным направлением при создании материалов для имплантатов и катализаторов [2, 3]. Введение в структуру таких ионов как SiO_4^{4-} , Mg^{2+} может приводить к улучшению биологических свойств ГА, а катионов Ni^{2+} и Co^{2+} – оказывать влияние на изменение каталитической активности порошков гидроксипатита.

Целью данной работы являлось исследование поверхностных свойств ГА, замещенного ионами Mg^{2+} и SiO_4^{4-} , синтезированного в микроволновом поле.

Жидкофазный синтез порошков MgГА, SiГА и незамещенного ГА как образца сравнения проводили по СВЧ-технологии, описанной в [4].



Рентгенофазовый анализ образцов ГА, MgГА и SiГА, выполненный на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000, показал наличие фазы гидроксипатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ с параметрами элементарной ячейки $a = b = 9,4223 \text{ \AA}$, $c = 6,8775 \text{ \AA}$; примесных фаз не

обнаружено. Можно отметить некоторое уширение пиков в образцах MgГА и SiГА , что говорит об уменьшении размеров кристаллитов.

В ИК спектрах всех образцов, измеренных на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu FTIR-8300, наблюдаются полосы валентных и деформационных колебаний фосфатных групп в области частот $580\text{--}650\text{ см}^{-1}$ и $960\text{--}1080\text{ см}^{-1}$, гидроксо-групп в области 3560 см^{-1} . Спектры SiГА также содержат полосы, отвечающие валентным колебаниям SiO_4^{4-} -групп при 1213 , 1190 , 1055 , 625 см^{-1} . Полосы, характерные связям Si-O-H , появляющиеся при наличии SiO_2 (3750 см^{-1}), не обнаружены.

Методом низкотемпературной адсорбции CO установлено наличие ЛКЦ на поверхности образцов ГА , MgГА , SiГА . Адсорбцию CO на предварительно прокаленных в вакууме при температуре 873 К в течение 1 часа таблетках образцов (толщина $6\text{--}12\text{ мг/см}^2$) проводили при температуре 77 К и давлении CO повышающемся от 0.1 до 10 мм.рт.ст. В ИК спектрах, обнаружены полосы поглощения в области $2150\text{--}2170\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям CO , адсорбированного на ЛКЦ образованными координационно-ненасыщенными ионами Ca^{2+} , причем сила ЛКЦ в образцах убывает в следующем ряду: $\text{SiГА} > \text{MgГА} > \text{ГА}$.

Полученные результаты позволяют рекомендовать предварительное модифицирование гидроксиапатита SiO_4^{4-} - и Mg^{2+} -ионами для получения композиционных катализаторов на его основе, что было продемонстрировано при нанесении пленкообразующих растворов – прекурсоров системы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$).

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (задание №11.801.2014/К).

Список литературы

1. Sadat-Shojai M. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures / M.Sadat-Shojai, M. T.Khorasani, E.Dinpanah-Khoshdargi, A.Jamshidi // ActaBiomaterialia. 2013. Vol. 9. P. 7591–7621.
2. Sudhakara M. Hydroxyapatite as a novel support for Ru in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone / M. Sudhakara, M. Lakshmi Kantama, V. SwarnaJayaa, R. Kishorea, K. V. Ramanujacharyb, A. Venugopala // Catalysis Communications. 2014. Vol. 50. P. 101–104.
3. Данильченко С.Н. Структура и свойства фосфатов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения / С.Н. Данильченко // Вестник СумДУ. Серия Физика, математика, механика. 2007. Т. 2. С. 103–110.
4. Патент 2507151 Российская Федерация. Способ получения кремниймодифицированного гидроксиапатита с использованием СВЧ-излучения./ Н.М. Коротченко, Л.А. Рассказова заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Томский государственный университет». опубли. 20.02.2014, Бюл. № 20 (II ч.). 2 с.

References

1. Sadat-Shojai M. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures / M.Sadat-Shojai, M. T.Khorasani, E.Dinpanah-Khoshdargi, A.Jamshidi // ActaBiomaterialia. 2013. Vol. 9. P. 7591–7621.
2. Sudhakara M. Hydroxyapatite as a novel support for Ru in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone / M. Sudhakara, M. Lakshmi Kantama, V. SwarnaJayaa, R. Kishorea, K. V. Ramanujacharyb, A. Venugopala // Catalysis Communications. 2014. Vol. 50. P. 101–104.
3. Danil'chenko S.N. Struktura i svoystva fosfatov kal'ciya s tochki zreniya biomineralogii i biomaterialovedeniya / S.N. Danil'chenko // Vestnik SumDU. Seriya Fizika, matematika, mehanika. 2007. T. 2. S. 103–110.
4. Patent 2507151 Rossijskaya Federaciya. Sposob polucheniya kremnijmodificirovannogo gidroksiapatita s ispol'zovaniem SVCh-izlucheniya./ N.M. Korotchenko, L.A. Rasskazova zayavitel' i patentoobladatel' GOU VPO «Tomskij gosudarstvennyj universitet». opubl. 20.02.2014, Byul. No 20 (II ch.). 2 s.

УДК 544.013

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Y – Sr – Fe – O ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1373 К НА ВОЗДУХЕ

Рудик Виктория Владиславовна, студент, Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Институт Естественных Наук, департамент «Химический факультет», 620002, Россия, г. Екатеринбург, Мира, 19, E-mail: vika_19_93@mail.ru

Урусова Анастасия Сергеевна, ассистент кафедры физической химии, Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Институт Естественных Наук, департамент «Химический факультет», 620002, Россия, г. Екатеринбург, Мира, 19, E-mail: Anastasia.Podzorova@urfu.ru

Черепанов Владимир Александрович, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии, Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Институт Естественных Наук, департамент «Химический факультет», 620002, Россия, г. Екатеринбург, Мира, 19, E-mail: v.a.cherepanov@urfu.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что сложные оксиды со структурой перовскита являются перспективными материалами для использования в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов окислительно-восстановительных реакций и дожигания выхлопных газов, кислородных мембран. Такое широкое применение указанных соединений обусловлено высокой стабильностью структуры перовскита, что позволяет в широких пределах варьировать состав по кислороду и проводить легирование катионами в А- и/или В-позициях решетки с минимальным изменением структуры и целенаправленным изменением требуемых целевых свойств. Физико-химические свойства оксидов, образующихся в системе Y – Sr – Fe – O, существенно зависят от их кристаллической структуры, на формирование которой, в свою очередь, заметное влияние оказывает содержание кислорода. Поэтому разработка методов синтеза, информация о функциональных свойствах и стабильности оксидов, образующихся в подобных системах при варьировании химического состава и внешних термодинамических условий, сведения о фазовых равновесиях систем, образующих изучаемые оксиды, является актуальной задачей, так как представляет собой физико-химическую основу получения и использования таких материалов.

Цель работы: в уточнении фазовых равновесий в системе Y – Sr – Fe – O при температуре 1373 К на воздухе.

Методы исследования: глицерин-нитратная технология, рентгенографический анализ, полнопрофильный анализ Ритвелда, окислительно-восстановительное титрование, высокотемпературная термогравиметрия.

Результаты: уточнены фазовые равновесия в системе Y – Sr – Fe – O и построен первичный разрез диаграммы состояния при 1373 К на воздухе; изучена кристаллическая структура соединений, образующихся в системе Y – Sr – Fe – O; получены зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов $Sr_{1-x}Y_xFeO_{3-\delta}$ от температуры на воздухе.

Ключевые слова: фазовые равновесия, перовскит, кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия, окислительно-восстановительное титрование.

PHASE EQUILIBRIA IN THE Y – Sr – Fe – O SYSTEM AT TEMPERATURE 1373 K IN AIR

Viktoria V. Rudik, student, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, Institute of Natural Sciences, Chemistry Department, 19, Mira street, Ekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: vika_19_93@mail.ru

Anastasia S. Urusova, Assistant of Department of Physical Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, Institute of Natural Sciences, Chemistry Department, 19, Mira street, Ekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: Anastasia.Podzorova@urfu.ru

Vladimir A. Cherepanov, D.Sc., Professor of Department of Physical Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, Institute of Natural Sciences, Chemistry Department, 19, Mira street, Ekaterinburg, 620002, Russia, E-mail: v.a.cherepanov@urfu.ru

Relevance of the work due to the fact that complex oxides with perovskite structure are promising materials for use as electrodes for high temperature fuel cells, catalysts for post-combustion exhaust gases and oxygen membranes. These compounds are widely used in various fields because they have a stable perovskite structure. Perovskite structure allows varying the composition of oxygen and cations in the А- and / or В positions of the lattice structure with minimal

change and focused target properties. Physico-chemical properties of the oxides formed in the Y – Sr – Fe – O system depend on their crystal structure. The oxygen content affects the formation of the crystalline structure. Therefore, the actual problem is to develop methods for the synthesis and study of the functional properties and stability of the oxides formed in such systems.

The main aim of the study: refinement phase equilibria in the Y – Sr – Fe – O system at 1373 K in air.

The methods used in the study: glycerol nitrate technique, X-ray analysis, Rietveld full-profile analysis, redox titration, high temperature thermogravimetry.

The results: phase equilibria in the Y – Sr – Fe – O system was refined and primary projection of isothermal-isobaric phase diagram for the Y – Sr – Fe – O system at 1373 K in air was built; the crystal structure of the compounds formed in the Y – Sr – Fe – O was studied; the temperature dependences of oxygen non-stoichiometry of complex oxides $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ in air were obtained.

Key words: phase equilibria, perovskite, crystal structure, oxygen nonstoichiometry, redox titration.

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий в системе Y – Sr – Fe – O и физико-химических свойств образующихся соединений. По результатам РФА, установлено, что в системе Y – Sr – Fe – O образуется 3 ряда твердых растворов $\text{SrY}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3\delta}$ с $0.1 \leq y \leq 0.2$ и $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.05 \leq x \leq 0.25$, $0.9 \leq x \leq 1$. Дифрактограммы однофазных твердых растворов на основе феррита стронция $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.05 \leq x \leq 0.25$ были проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственная группа $Pm3m$. Было показано, что с увеличением степени замещения стронция на иттрий в исследуемых оксидах наблюдается уменьшение параметра и объема элементарных ячеек, что связано с размерным эффектом (рис. 1) [1].

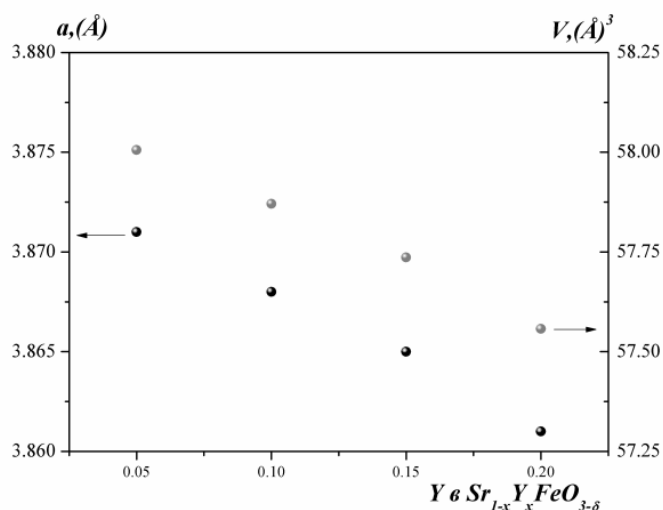


Рис. 1. Зависимость параметра и объема элементарных ячеек $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ от содержания иттрия

Сложные оксиды $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.9 \leq x \leq 1$ были описаны в рамках орторомбической структуры подобно незамещенному ферриту иттрия YFeO_3 (пр. гр. $Pnma$).

Твердые растворы на основе феррита стронция SrFeO_3 замещенные иттрием по В-подрешетке кристаллизуются в кубической ячейке (пр. гр. $Pm3m$).

Параметры элементарных ячеек исследуемых сложных оксидов представлены в таблице. Параметры твердых растворов $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.05 \leq x \leq 0.25$ неплохо согласуются с данными, представленными в работе [2].

Методом высокотемпературной термогравиметрии были получены зависимости кислородной нестехиометрии для $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.05 \leq x \leq 0.25$ в интервале температур 298–1373 K на воздухе.

Абсолютные значения содержания кислорода для $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.05 \leq x \leq 0.25$ определяли методом йодометрического титрования, на образцах медленно охлажденных до комнатной температуры.

Параметры элементарных ячеек сложных оксидов $Y_xSr_{1-x}FeO_{3-\delta}$, $SrY_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$

Состав	Пр. гр.	a , Å	b , Å	c , Å
$SrFeO_{3-\delta}$	$I4/mmm$	10.945		7.701
$Sr_{0.95}Y_{0.05}FeO_{3-\delta}$	$Pm3m$	3.871		
$Sr_{0.9}Y_{0.1}FeO_{3-\delta}$		3.868		
$Sr_{0.8}Y_{0.2}FeO_{3-\delta}$		3.861		
$SrY_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$		3.857		
$YFeO_{3-\delta}$	$Pnma$	5.586	7.595	5.276
$Sr_{0.1}Y_{0.9}FeO_{3-\delta}$		5.577	7.613	5.293

Установлено, что при постепенном замещении стронция на иттрий в сложных оксидах $Y_xSr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ с $0.05 \leq x \leq 0.25$ содержание кислорода монотонно увеличивается.

На данный момент исследования диаграмма состояния квазитройной системы Y – Sr – Fe – O при 1373 К была разбита на 8 фазовых полей.

По проделанной работе можно сделать следующие выводы:

1. уточнены фазовые равновесия в системе Y – Sr – Fe – O и построен первичный разрез диаграммы состояния при 1373 К на воздухе;
2. изучена кристаллическая структура соединений, образующихся в системе Sr – Y – Fe – O;
3. получены зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов $Sr_{1-x}Y_xFeO_{3-\delta}$ от температуры на воздухе.

Список литературы

1. Оллред А. Взаимосвязь электроотрицательности и строения элементов / А.Оллред, Е.В.Рохов // Журнал неорганической химии. 1958. Т. 5, № 6. С. 264.
2. Biendicho J.J. Synthesis and characterization of perovskite-type $Sr_xY_{1-x}FeO_{3-\delta}$ ($0.63 \leq x < 1.0$) and $Sr_{0.75}Y_{0.25}Fe_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($M = Cr, Mn, Ni$), ($y = 0.2, 0.33, 0.5$) / J.J. Biendicho, S. Shafeie, L. Frenck, D. Gavrilova, S. Bohme, A. M. Bettanini, P. Svedlindh, S. Hull b, Z. Zhao, S. Ya. Istomin, J. Grins, G. Svensson // J. Solid State Chem. 2013. Vol. 200. P. 30–38.

References

1. Ollred A. Vzaimosvyaz' `elektrootricatel'nosti i stroeniya `elementov / A.Ollred, E.V.Rohov // Zhurnal naorganicheskoy himii. 1958. T. 5, No 6. S. 264.
2. Biendicho J.J. Synthesis and characterization of perovskite-type $Sr_xY_{1-x}FeO_{3-\delta}$ ($0.63 \leq x < 1.0$) and $Sr_{0.75}Y_{0.25}Fe_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($M = Cr, Mn, Ni$), ($y = 0.2, 0.33, 0.5$) / J.J. Biendicho, S. Shafeie, L. Frenck, D. Gavrilova, S. Bohme, A. M. Bettanini, P. Svedlindh, S. Hull b, Z. Zhao, S. Ya. Istomin, J. Grins, G. Svensson // J. Solid State Chem. 2013. Vol. 200. P. 30–38.

УДК 535.37

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ 2,7-БИВИНИЛФЕНАНТРЕНА И 1,6- БИВИНИЛДИФЕНИЛА

Самсонова Любовь Гавриловна, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории органической электроники, Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: slg@phys.tsu.ru

Дегтяренко Константин Михайлович, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории органической электроники, Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: norma1954@yandex.ru

Палатова Антонина В., студентка, Национальный исследовательский Томский государственный университет, физический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Исследована люминесценция при фото- и электровозбуждении трех органических люминофоров, излучающих в сине-зеленой области спектра в растворах тетрагидрофурана (ТГФ) и пленках поливинилкарбазола (PVC). Показано, что на положение спектров излучения соединений оказывает существенно влияние сольватное окружение, концентрация, фазовое состояние.

Ключевые слова: органические люминофоры, фото- и электролюминесценция.

SPECTRAL AND ELECTROLUMINESCENCE PROPERTIES OF SOME 2,7-BIVINYLPHENANTRENE AND 1,6-BIVINYLDIPHENYL

Lubov G. Samsonova, Ph.D., Senior Researcher of Organic Electronic Laboratory, National Research Tomsk State University, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: slg@phys.tsu.ru

Konstantine M. Degtyarenko, Ph.D., Senior Researcher of Organic Electronic Laboratory, National Research Tomsk State University, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: norma1954@yandex.ru

Antonina V. Palatova, student, National Research Tomsk State University, Physics Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia

Исследована люминесценция при фото- и электровозбуждении трех органических люминофоров, излучающих в сине-зеленой области спектра в растворах тетрагидрофурана (ТГФ) и пленках поливинилкарбазола (PVC). Показано, что на положение спектров излучения соединений оказывает существенно влияние сольватное окружение, концентрация, фазовое состояние.

The luminescence of some organic compounds emitting in the blue-green spectral region have been investigated under photo- and electroexcitation in the tetrahydrofuran solutions and polyvinylcarbazole films. It was shown that a solvate environment, concentration and a phase state affect on the luminescence spectra.

Key words: organic luminophors, photo- and electroluminescence.

Со времени опубликования первой работы по люминесценции органического соединения в тонкопленочной структуре в поле приложенного напряжения прошло около 30 лет [1]. Эти первые работы дали огромный импульс созданию, исследованию и применению новых органических соединений для OLED (organic light emission diodes). Несмотря на то, что к настоящему времени уже создаются устройства на основе OLEDs, широко проводится синтез и исследование новых соединений. Поскольку при создании OLED важную роль играют оптические свойства материала, в настоящей работе исследованы спектральные свойства новых люминофоров, перспективных для применения в органической электронике [2].

Структурные формулы исследованных молекул приведены на рис.1. Спектральные свойства соединений исследованы в растворах тетрагидрофурана (табл. 1), пленках поливинилкарбазола (PVC).

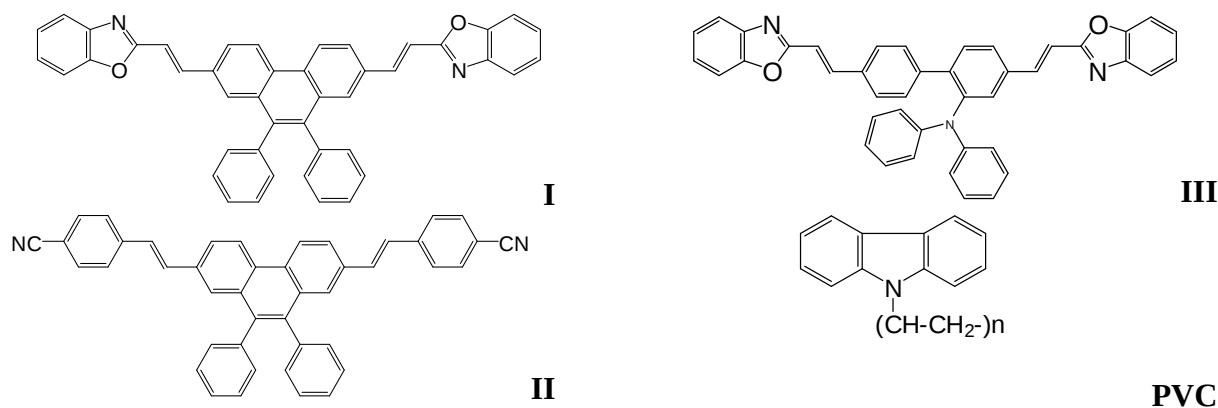


Рис. 1. Структурные формулы молекул

Показано, что соединения **I** и **II**, отличающиеся концевыми фрагментами, имеют очень схожие спектральные свойства (положение спектров и квантовый выход флуоресценции), что говорит о том, что основное и первое возбужденное состояния формируются молекулярными орбиталями, локализованными на центральном фрагменте молекул.

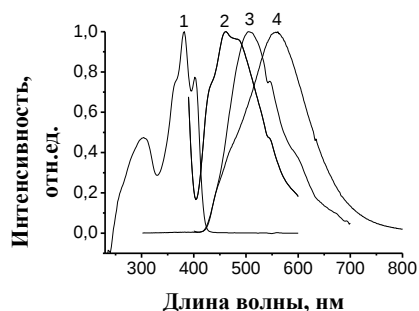
Таблица 1

Спектральные свойства соединений в растворах ТГФ

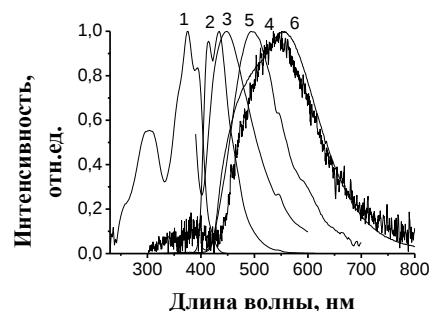
Соединения	$\lambda_{\text{полг}}$, нм	ϵ , М·см ⁻¹	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\Delta\nu_{\text{ст}}$, см ⁻¹	$\Phi_{\text{фл}}$
216(ТГФ) I	382	90200	414, 434	2600	0,61
252(ТГФ) II	376	90900	416, 438	3200	0,63
265(ТГФ) III	356	51400	534	9350	0,25

$\lambda_{\text{полг}}$, $\lambda_{\text{фл}}$ – максимумы длин волн поглощения и флуоресценции, ϵ – молярный коэффициент поглощения, $\Delta\nu_{\text{ст}}$ – стоксов сдвиг, $\Phi_{\text{фл}}$ – квантовый выход флуоресценции

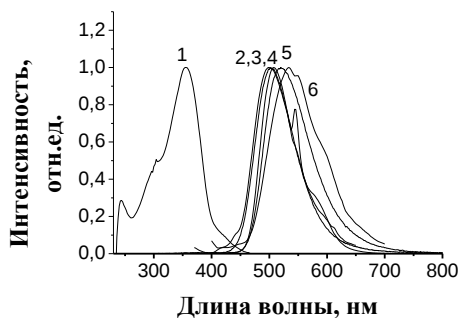
На рис. 2 приведены спектры поглощения соединений в ТГФ и флуоресценции растворов и пленок PVC, допированных люминофорами. Характерно, что при введении люминофоров в PVC спектры люминесценции испытывают красный сдвиг.



I



II



III

Рис.2 Спектры поглощения (1), флуоресценции в растворе ТГФ (2), в пленке PVC (3); фотолюминесценции (4) и электролюминесценции (5) соединений, полученных термовакuumным осаждением, электролюминесценции соединений в пленках PVC (6)

На основе люминофоров созданы многослойные образцы для изучения люминесценции в поле приложенного напряжения. Состав образцов и их свойства приведены в табл. 2.

Образцы готовились следующим образом. На стеклянную пластину с нанесенным слоем ИТО (оксиды индия и олова), служащим анодом, методом центрифугирования наносился слой PEDOT (1,3 масс.% водный раствор поли(3,4-этилдиокситиофен) – поли(стиролсульфонат)) толщиной 40 нм. Далее методом термовакuumного осаждения наносился слой TPD (N,N'-дифенил-N,N'бис-9,3-метилфенил)-1,1'-бифенил-4,4'диамин) толщиной 30 нм, служащий транспортом дырок. Далее люминофор наносился либо

термовакuumным осаждением, толщиной 50–60 нм, либо центрифугированием из раствора PVC (50–60 нм). Катодом служил слой из алюминия и серебра.

Спектральные и яркостные характеристики приготовленных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Электролюминесцентные свойства люминофоров

№ образца	Состав	Яркость, кд/м ² (при V = 8 В)	$\lambda_{\text{люм}}$, нм
1	ITO/PEDOT/TPD/I/CaAl	820	550
2	ITO/PEDOT/TPD/II/CaAl	809	550
3	ITO/PEDOT/TPD/II+PVC/CaAl	500	475
4	ITO/PEDOT/TPD/III/CaAl	2240	520
5	ITO/PEDOT/TPD/III+PVC/CaAl	230	502

Все люминофоры показали яркую люминесценцию в сине-зеленой области спектра. Наибольшая интенсивность свечения наблюдалась для образца №4 (более 2000 сд/м²). Все соединения имеют низкий пороговый уровень напряжения – 2–3 В, при котором образцы начинают излучать. Спектр электролюминесценции по отношению к фотолюминесценции в растворах и пленках PVC сдвинут в красную область более чем на 100 нм для соединений **I** и **II** и в голубую область на 30 нм для соединения **III**. Этот факт может говорить о возможном структурировании (упорядочении) **I** и **II** при термовакuumном осаждении вещества без потери излучательных свойств.

Таким образом, исследованные соединения обладают яркой люминесценцией как при фото-, так и при электровозбуждении и могут быть перспективны при создании органических светоизлучающих устройств.

Список литературы

1. C.W. Tang and S.A. VanSlyke // Appl.Phys. Lett. 1987. Vol. 51, No12. P. 913–915
2. Kopylova T. N. Spectral and Electroluminescent Properties of Divinylbiphenyl. / T. N. Kopylova, A. V. Kukhta, E. E. Kolesnik, I. N. Kukhta, K. M. Degtyarenko, N. S. Yeremina, R. M. Gadirov, L. G. Samsonova, G. B. Mayer, V. K. Olkhovik, N. A. Galinovskii, V. E. Agabekov. // Nanotechnologies in Russia. 2010, Vol. 5, No. 7–8. P. 543–548.

УДК 535.376/379. 621.3.032.3

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОСЕЛЕНИДА КАЛЬЦИЯ

Селезнев Сергей Анатольевич, аспирант, мл. науч. сотр. лаборатории «Халькогенидных люминофоров», ЗАО «НПФ «Люминофор», 355044, Россия, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 8,
E-mail: lumin@mail.stv.ru

Голота Анатолий Федорович, д-р хим. наук, профессор кафедры химии, Северо-Кавказский федеральный университет, Институт живых систем, 355009, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1,
E-mail: agolota@ncfu.ru

Проведен синтез соединений состава $\text{CaS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Eu,Sm}$ ($x = 0-1$). Изучено изменение светотехнических характеристик $\text{CaS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Eu,Sm}$ – люминофора в зависимости от количества введенного селена. Установлены спектральные характеристики ИК-стимулируемого излучения синтезированных люминесцентных композиций.

Ключевые слова: люминесценция, кристаллофосфор, твердофазный синтез, спектры, сульфоселенид кальция.

LUMINESCENCE OF PHOSPHORS ON BASE OF THE CALCIUM SULFOSELENIDE

Sergey A. Seleznev, postgraduate student of “North-Caucasus federal university”, Junior Researcher of Laboratory chalcogenide phosphors, “Luminophor” CJSC RPF, 8, Kulakov Avenue, Stavropol, 355044, Russia, E-mail: lumin@mail.stv.ru

Anatoly F. Golota, D.Sc., Professor of “North-Caucasian Federal University”, Institute of living systems, 1, Pushkin Street, 355009, Stavropol, Russia, E-mail: agolota@ncfu.ru

The synthesis of compounds of $\text{CaS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Eu,Sm}$ ($x = 0-1$). Studied the change of lighting characteristics $\text{CaS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Eu,Sm}$ - phosphor depending on the amount of injected selenium. Identified spectral characteristics of IR-stimulated emission of synthesized fluorescent compositions.

Key words: luminescence, phosphor, solid phase synthesis, spectra, sulfoselenides of calcium.

Люминофоры на основе халькогенидов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) известны с давних времен. Кристаллофосфоры на основе халькогенидов стронция, бария, кальция обладают разнообразными люминесцентными свойствами, в зависимости от природы активатора, внедренного в кристаллическую решетку и условий получения подобных соединений [1]. К их числу можно присовокупить соединения обладающие фото-, катодолюминесценцией, люминофоры, обладающие чувствительностью к воздействию инфракрасного (ИК) излучения [2]. Вся совокупность указанных веществ представляет собой соединения, в качестве основы для которых служит сульфидная матрица. Сульфиды ЩЗМ, обладающие свечением, изучены более или менее подробно. Однако, помимо сульфидов ЩЗМ, в качестве матриц для люминофоров возможно использовать селениды и сульфоселениды ЩЗМ. Заметим, что исследователи уделяют большее внимание сульфоселениду кальция, активированному различными редкоземельными элементами (РЗЭ) как одному из люминесцентных соединений, нашедших применение в светодиодной технике [3, 4].

Цель нашего исследования заключается в установлении закономерностей изменения спектральных и светотехнических характеристик люминофора состава $\text{CaS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Eu,Sm}$ ($x = 0-1$) при постепенной замене серы на селен в составе матрицы.

В литературе имеются сведения о люминофоре состава $\text{CaS}:\text{Eu,Sm}$, который известен как вспышечный люминофор, максимум спектра излучения которого расположен в области 650 нм. В то же время отсутствуют данные по аналогичному кристаллофосфору на основе селенида или сульфоселенида.

В ходе проведения работы, нами синтезирован ряд соединений состава $\text{CaS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Eu,Sm}$ ($x = 0-1$). Методика получения заявленных кристаллофосфоров представляет собой твердофазный высокотемпературный синтез компонентов шихты и сера/селен содержащего агента в инертной атмосфере. После прокаливания королек люминофора измельчали до порошкообразного состояния, просеивали и гомогенизировали для того, чтобы получить однородное распределение частиц во всем объеме пробы. В качестве образца сравнения использовали синтезированный по той же методике образец состава $\text{CaS}:\text{Eu,Sm}$.

В качестве контролируемых параметров полученных веществ приняли вид кривых спектров возбуждения и излучения, интенсивность вспышки, внешний вид порошка испытуемых соединений. Запись спектров возбуждения и излучения, а также измерение интенсивности вспышки образцов проводили на спектрофотометре Hitachi-850. Внешний вид порошка оценивали визуально.

Так, при постепенной замене серы на селен в матрице сульфида кальция, наблюдаются изменения спектральных характеристик исследуемой системы (рис. 1 и 2).

Согласно рис. 1 наблюдаются изменения в геометрии спектров возбуждения, по мере увеличения содержания селена в составе соединения. В частности, происходит уменьшение

ширины пика поглощения в области 450 нм. В то же время наблюдается смещение максимумов на кривых возбуждения в коротковолновую область в интервале 400–500 нм и, наоборот, в длинноволновую область в интервале 200–300 нм. Так, для CaS:Eu,Sm (рис. 1, кривая 1) характерно наличие двух пиков возбуждения с максимумами $\lambda_{\text{max}} = 255 \pm 5$ и 465 ± 5 нм, соответственно, а для CaSe:Eu,Sm (рис. 1, кривая 5) – $\lambda_{\text{max}} = 267 \pm 5$ и 428 ± 5 нм. Вместе с тем, отметим уменьшение ширины характерного «провала» кривой в интервале 300–400 нм при увеличении содержания селена в решетке кристалла, что указывает на большую чувствительность кристаллофосфоров на основе селенидной и сульфоселенидной матриц к возбуждающему излучению в области ближнего ультрафиолета.

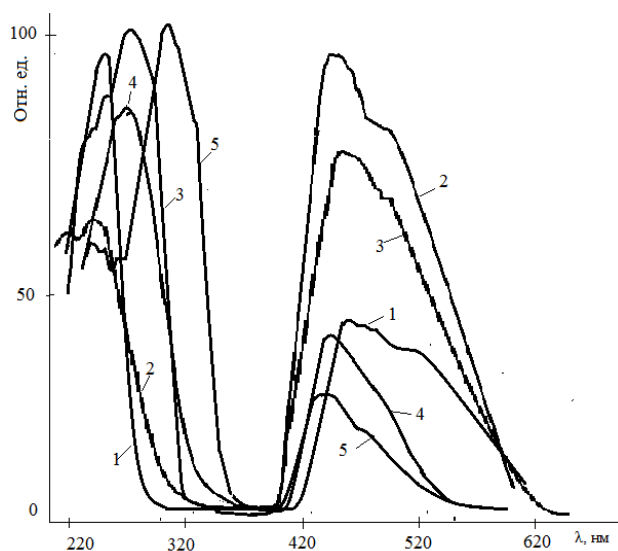


Рис. 1. Диаграммы возбуждения $\text{CaS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Eu,Sm}$, где x : 1) 1; 2) 0,75; 3) 0,5; 4) 0,25; 5) 0.

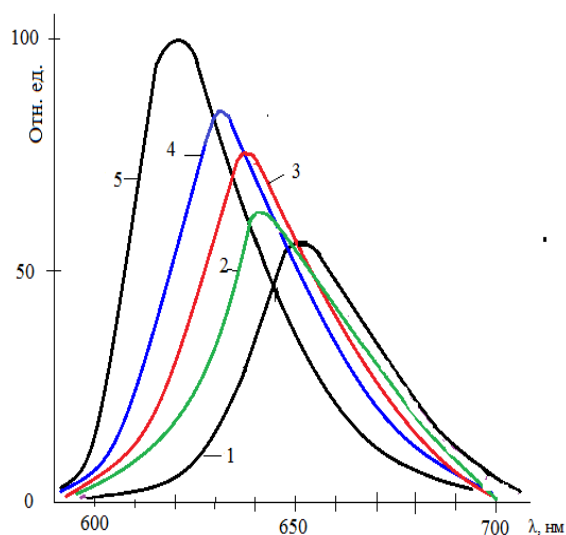


Рис. 2. Диаграммы излучения $\text{CaS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Eu,Sm}$, где x : 1) 1; 2) 0,75; 3) 0,5; 4) 0,25; 5) 0.

На рис. 2 показан сдвиг максимумов спектров излучения при повышении содержания селена в составе матрицы. Согласно представленным данным CaS:Eu,Sm (рис. 2, кривая 1) обладает красной люминесценцией с максимумом излучения $\lambda_{\text{max}} = 655 \pm 5$ нм, тогда как полная замена серы на селен приводит к сдвигу максимума спектра излучения в область $\lambda_{\text{max}} = 610 \pm 5$ нм, вследствие чего цвет свечения люминофора изменяется на ярко-оранжевый.

Вместе с тем, у образцов, в составе которых присутствует селен, наблюдается возрастание интенсивности фотостимулируемой люминесценции ~ в 1,5–2 раза в сравнении с аналогичным параметром определенным для сульфидного кристаллофосфора.

В результате выполнения настоящей работы нами установлена методика синтеза и определены люминесцентные характеристики соединений состава $\text{CaS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Eu,Sm}$ ($x = 0-1$). Показаны различия спектральных характеристик люминофоров ряда $\text{CaS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Eu,Sm}$ ($x = 0-1$) в зависимости от количества селена в составе люминесцентных композиций.

Список литературы

1. Казанкин О.Н., Марковский Л.Я. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.
2. William M. Yen, Shigeo Shionoya, Hajime Yamamoto. Phosphor handbook. London: CRC Press, 2006. P. 1056.
3. Hong Jeong Yu, Wonkeun Chung, Hyunchul Jung and others. Luminous properties of color tunable strontium thio-selenide phosphor for LEDs application. // Materials Letters. 2011. Vol. 65. P. 2690–2692.
4. Yoshiyuki Kojima, Takeshi Toyama. Effect of strontium and lithium ions on afterglow time of red-emitting $\text{CaS:Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ phosphor upon visible-light irradiation // Journal of alloys and compounds. 2008. Vol. P. 1–5.

References

1. Kazankin O.N., Markovskij L.Ya. Neorganicheskie lyuminofovy. L.: Himiya, 1975. 192 s.
2. William M. Yen, Shigeo Shionoya, Hajime Yamamoto. Phosphor handbook. London: CRC Press, 2006. P. 1056.
3. Hong Jeong Yu, Wonkeun Chung, Hyunchul Jung and others. Luminous properties of color tunable strontium thio-selenide phosphor for LEDs application. // Materials Letters. 2011. Vol. 65. P. 2690–2692.
4. Yoshiyuki Kojima, Takeshi Toyama. Effect of strontium and lithium ions on afterglow time of red-emitting CaS:Eu²⁺, Pr³⁺ phosphor upon visible-light irradiation // Journal of alloys and compounds. 2008. Vol. P. 1–5.

УДК 544.5

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА И ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Смирнова Валентина Владимировна, ассистент кафедры общей и неорганической химии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт физики высоких технологий, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: smirnovavv@tpu.ru

Ильин Александр Петрович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт физики высоких технологий, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: ilyin@tpu.ru

Бричков Антон Сергеевич, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. отдела Новые материалы ЭиХП, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: anton_br@rambler.ru

Заболотская Анастасия Владимировна, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. отдела Новые материалы ЭиХП, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: salon7878@mail.ru

Актуальность работы обусловлена поиском способов модифицирования поверхности известных неорганических материалов для придания им новых физико-химических свойств.

Цель работы: заключалась в установлении влияния ультразвука и постоянного электрического поля на природу и структуру функциональных групп на поверхности диоксида титана.

Методы исследования: дифференциальный термический анализ, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, газо-адсорбционный анализ.

Результаты: установлена корреляция природы функциональных групп на поверхности диоксида титана после обработки ультразвуком и постоянным электрическим полем с местоположением TiO₂ в межэлектродном пространстве.

Ключевые слова: диоксид титана, модифицирование поверхности, ультразвук, постоянное электрическое поле, дифференциальный термический анализ, инфракрасная спектроскопия.

THE ELECTRIC FIELD-AND-ULTRASONIC TREATMENT CASING OF TITANIUM DIOXIDE

Valentina V. Smirnova, Assistant of Department of General and Inorganic Chemistry, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of High Technology Physics, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: smirnovavv@tpu.ru

Alexander P. Ilyin, D.Sc., Professor of Department of General and Inorganic Chemistry, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of High Technology Physics, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ilyin@tpu.ru

Anton S. Brichkov, Ph.D., Senior Researcher of Department of New Materials for Electrotechnical and Chemical Industries, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: anton_br@rambler.ru

Anasnasiy V. Zabolotskaya, Ph.D., Senior Researcher of Department of New Materials Electrotechnical and Chemical Industries, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: salon7878@mail.ru

Relevance of the work due to a search for ways to modify the surface of known inorganic materials to give them new physical and chemical properties.

The main aim of the study determine the influence ultrasound and constant electric field on the nature and the structure of the functional groups on the surface of titanium dioxide

The methods used in the study: differential thermal analysis, infrared spectroscopy, x-ray diffraction analysis, gas adsorption analysis.

The results: correlation nature of functional groups on the surface of titanium dioxide after ultrasound and constant electric field with the location of TiO_2 in the interelectrode space.

Key words: titanium dioxide, surface modification, ultrasound, a constant electric field, differential thermal analysis, infrared spectroscopy.

Диоксид титана получали гидролизом TiCl_4 с последующей нейтрализацией гидроксидом натрия. Образовавшуюся суспензию промывали дистиллированной водой и прокаливали при 700°C в муфельной печи для формирования кристаллической полиморфной структуры состава анатаз-рутил [1].

Полученный TiO_2 помещали в дистиллированную воду и подвергали воздействию ультразвука (УЗ) в течение 10 минут до формирования устойчивой водной суспензии. Установлено, что после воздействия УЗ площадь удельной поверхности ($S_{\text{уд. (ВЕТ)}}$) TiO_2 составила $4\text{--}5 \text{ м}^2/\text{г}$, что с учетом относительной погрешности измерения $\Delta \pm 10\%$ свидетельствует о диспергировании агломератов TiO_2 в дистиллированной воде без их значительного разрушения.

Влияние постоянного электрического поля (ПЭП) на модифицирование поверхности TiO_2 изучали, пропуская через его водную суспензию постоянный электрический ток в течение 30 минут. За это время происходили следующие процессы: поляризация и ориентация (в поле электродов) агломератов и частиц TiO_2 , электролиз среды диспергирования и электрофоретическое разделение частиц диоксида титана сопровождающееся перезарядкой их поверхности. Образцы диоксида титана отбирали из трех частей межэлектродного пространства (в середине межэлектродного пространства – образец S_1 , анодной области – образец S_2 и катодной области – образец S_3) и подвергали физико-химическому анализу. Протекающие под действием ПЭП процессы поляризации, электролиза, электрофореза и перезарядки поверхности позволили получить образцы TiO_2 с различным содержанием функциональных групп различной природы. Результаты дифференциального термического анализа показали, что при нагревании образцов S_1 , S_2 и S_3 до 1200°C в атмосфере воздуха наблюдается плавное, без резко выраженных участков стабилизации, уменьшение массы всех образцов. Тем не менее, на термограмме каждого исследуемого образца можно выделить несколько температурных интервалов, в которых процесс десорбции протекал с ускорением (не линейно), результаты представлены в табл. 1.

Из представленного в табл. 1 расчета суммарного снижения массы образцов TiO_2 , активированных УЗ и ПЭП и взятых в разных частях межэлектродного пространства можно сделать заключение о том, что в зависимости от того, в какой части межэлектродного пространства находился образец он содержал на своей поверхности неодинаковое количество функциональных групп (и/или молекул адсорбированной воды), которые способны полностью десорбироваться при нагревании образцов до 1200°C .

Данные инфракрасной спектроскопии изучаемых образцов TiO_2 (табл. 2) также подтверждают факт изменения соотношения различных функциональных групп на поверхности в зависимости от места положения образца в электрохимической ячейке. Интенсивность максимумов полос поглощения возрастает от образца S_2 к S_3 : интенсивность полос поглощения образца $S_3 \sim$ в 1,7 раза больше, чем для образца S_2 (за исключением

полосы поглощения ν (ОН), интенсивность которой в целом не изменяется и остается высокой).

Таблица 1

Уменьшение массы (мас.% от массы исходной навески) образцов диоксида титана, обработанных УЗ и ПЭП в дистиллированной воде, в зависимости от температуры нагрева

Обозначение образца	Уменьшение массы исследуемых образцов (мас. % от массы исходной навески) в зависимости от температуры нагрева					Суммарное уменьшение массы, мас.%	Величина эндозффекта, Дж/г (t, °C)	
	20-200	200-400	400-600	600-800	800-1000		< 60 °C	< 200 °C
S ₁	0,56	0,49	0,43		0,12	1,6	98,8 (44 °C)	124,4 (181 °C)
S ₂	0,45	0,27	0,40		0,18	1,3	104,1 (34 °C)	96,2 (184 °C)
S ₃	0,64	0,75		0,24	0,17	1,8	93,0 (51 °C)	146,7 (180 °C)

Таблица 2

Максимумы полос поглощения (и их интенсивность) в ИК-спектрах образцов диоксида титана, обработанных УЗ и ПЭП в дистиллированной воде и взятых в разных частях межэлектродного пространства

	Обозначение образцов			Отнесение полос поглощения
	S_1 (середина межэлектродного пространства)	S_2 (анодная область)	S_3 (катодная область)	
Максимум полосы поглощения (см^{-1}) – интенсивность (%)	3734 – 9	3734 – 6	3730 – 10	ν (ОН)
	3465 – 26	3425 – 18	3472 – 28	
	3318 – 27	3341 – 18	3318 – 29	
	1626 – 15	1625 – 9	1635 – 18	δ (H_2O)
	1467 – 13	1462 – 8	1426 – 17	δ ($\equiv\text{Ti}-\text{O}(\text{H})-\text{Ti}\equiv$)
	1144 – 46	1136 – 32	1033 – 51	δ (TiOH)
	734 – 88	728 – 86	731 – 89	ν (TiO)
	664 – 90	686 – 87	687 – 90	
	549 – 88	536 – 86	652 – 90	

Наличие хорошо разрешенных, широких полос поглощения с высокой интенсивностью, относящихся к колебаниям ν (TiO) и ν (ОН), свидетельствует о наличии на поверхности диоксида титана достаточного количества функциональных групп, способных формировать положительно и отрицательно заряженные центры адсорбции. Увеличение интенсивности этих полос от образца S_2 к S_3 доказывает изменение количества различных по природе функциональных групп на поверхности диоксида титана в результате воздействия постоянного электрического поля.

Список литературы

1. Ханова Е. А. Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе / Е. А. Ханова, В. В. Коробочкин // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306, № 4. С. 86–91.

References

1. Hanova E. A. Issledovanie parametrov poristoy strukturyi dioksida titana, poluchennogo elektrokhimicheskim sintezom na peremennom toke / E. A. Hanova, V. V. Korobochkin // Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2003. T. 306, No 4. S. 86–91.

УДК 541(64:183.12)

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ С АМИННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Султанов Юсуф Магомед-Агаевич, д-р хим. наук, доцент кафедры химии, Дагестанский государственный технический университет, технологический факультет, 367015, Россия, Республика Дагестан, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 70, E-mail: yusultanov@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью улучшения свойств катализаторов для проведения процессов с высокой активностью и селективностью.

Цель работы заключалась в создании полимерных комплексных катализаторов с высокой каталитической активности и селективностью.

Методы исследования: ЭПР, атомно-адсорбционный анализ, хроматографический анализ.

Результаты: полученные модифицированные комплексные катализаторы проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с традиционными при одинаковом содержании в них металла. Таким образом, показана возможность увеличения каталитической активности полимерных комплексных катализаторов.

Ключевые слова: полиэтиленполиамины, полимеры, комплексные катализаторы, окисление углеводородов.

COMPLEX CATALYSTS MODIFIED POLYMER AMINE-FUNCTIONAL GROUP

Yusuf M. Sultanov, D.Sc., Associate Professor of department of chemistry, Dagestan State Technical University, Technological faculty, 70, Imam Shamil Avenue, Makhachkala, Dagestan Republic, 367015, Russia, E-mail: yusultanov@mail.ru

Relevance of the work is caused by need improvement properties of catalysts for carrying out processes with high activity and selectivity.

The main aim of the study consisted in creation of polymeric complex catalysts with high catalytic activity and selectivity of one.

Research methods: EPR, the nuclear and adsorptive analysis, chromatography analysis.

Results: the obtained modified complex catalysts show higher catalytic activity in comparison with traditional at the identical content of metal in them. Thus, possibility of increase in catalytic activity of polymeric complex catalysts have been shown.

Key words: polyethylenepolyamines, polymer, complex catalysts, oxidation of hydrocarbons.

Значительный интерес представляют полимерные комплексообразователи, которые содержат комплексообразующие функциональные группы, связанные химической связью непосредственно со сшитой полимерной матрицей. При введении функциональных групп в полимеризационные или поликонденсационные сшитые матрицы возрастает ее неоднородность. При этом могут возникать дополнительные поперечные связи, происходит деструкция полимерной матрицы, переупаковка макромолекулярных цепей. Неоднородность полимерных комплексообразователей приводит к уменьшению их механической и химической стойкости, ухудшает сорбционные характеристики, а также затрудняет их стандартизацию.

Полимеризация или поликонденсация мономеров, содержащих функциональные группы в самом структурном звене, позволяют получать более однородные сорбенты. В подавляющем большинстве случаев получения комплексообразующих сорбентов полимеризацией мономеров, содержащих функциональные группы, используются ди- или тривинильные соединения и сразу же образуются сшитые структуры. В связи с этим значительный интерес представляют методы синтеза сшитых полимерных комплексообразователей, предусматривающие получение на первой стадии линейных

полимеров с комплексообразующими функциональными группами и последующее их структурирование.

Одними из таких полимерных комплексообразователей являются комплексообразующие сорбенты на основе полиэтиленполиаминов (ПЭПА), содержащие в своей структуре функциональные группы – первичные, вторичные и третичные аминные группы.

В качестве объектов исследования были выбраны сшитые полимерные сорбенты на основе ПЭПА и олигомера эпихлоргидрина и аммиака (ЭХГА). Для получения олигомера ЭХГА 1 моль NH_4OH (12,5 % водный раствор) добавляли по каплям к 2 молям эпихлоргидрина.

Полимерные сорбенты получали смешиванием ПЭПА с соответствующим количеством ЭХГА и выдерживанием реакционной смеси при температуре 353 К в течение 3 часов и затем 2 часа при 373–378 К. Соотношение ПЭПА:ЭХГА в исходной смеси составляло 1:1, 1:1,3, 1:1,5, 1:2, 1:2,5 и 1:3. Наилучшими сорбционными характеристиками обладали сорбенты, полученные при соотношении 1:1,3. Максимальная сорбционная емкость по ионам меди составила 3,5 мг-экв/г.

Для синтеза модифицированных полимерных катализаторов с улучшенными каталитическими свойствами был разработан новый принцип получения полимерных комплексообразователей. Принцип предусматривает использование «памяти» полимерной композиции и заключается в конформационной настройке макромолекул несшитого полимера на выгодное для комплексообразования с металлом положение с последующей фиксацией образующихся оптимальных конформаций межмолекулярным сшиванием и удалением металла из сшитой системы [1].

Для синтеза полимерных катализаторов с улучшенными свойствами на основе ПЭПА и ЭХГА сульфат меди растворяли в воде. Для получения комплексов меди к ПЭПА добавляли раствор соли металла из расчета 1–6 мг-экв/г металла на 1 г ПЭПА. Затем полученные комплексы смешивали с соответствующим количеством олигомера и выдерживали при температуре 353 К в течение 3 часов и 2 часа при 373–378 К. Соотношение ПЭПА:ЭХГА в исходной смеси составляло 1:1, 1:1,3, 1:1,5, 1:2, 1:2,5 и 1:3. Ионы металла десорбировали из сшитой композиции обработкой 1 М раствором HCl . Полное удаление ионов металла контролировалось методом ЭПР.

Был получен ряд полимерных катализаторов с улучшенными свойствами на основе ПЭПА и ЭХГА. Для сравнения получали также ненастроенные сорбенты по аналогичной методике, но без введения металла.

В качестве модельной реакции была выбрана реакция окисления этилбензола. Выбор этилбензола определялся тем, что кинетические закономерности и механизм окисления этилбензола в присутствии гомогенных катализаторов довольно тщательно исследованы и описаны [2, 3]. Продуктами реакции являются гидропероксид этилбензола, ацетофенон и метилфенилкарбинол, выхода которых достаточно легко контролируются хроматографическим методом. Анализ продуктов реакции облегчается также ввиду легкости отделения катализатора от них. Для выполнения поставленной цели была изучена каталитическая активность настроенных и ненастроенных комплексов меди с ПЭПА в реакции жидкофазного окисления этилбензола. Соотношение ПЭПА и ЭХГА составляло 1:1,5.

На рис.1 приведены данные по конверсии этилбензола в результате реакции окисления этилбензола в присутствии настроенных и ненастроенных катализаторов.

Из рис. 1 видно, что при использовании в реакции окисления этилбензола в качестве катализаторов настроенных комплексов меди происходит увеличение глубины конверсии этилбензола по сравнению ненастроенными комплексами при одинаковом содержании в них меди. Следует подчеркнуть, что эти оба катализатора абсолютно

одинаковы, т.е. у них одна природа полимерной матрицы, один и тот же состав, одинаково количество металла, отличаются они лишь предисторией и она существенно влияет на каталитические свойства и позволяет регулировать их.

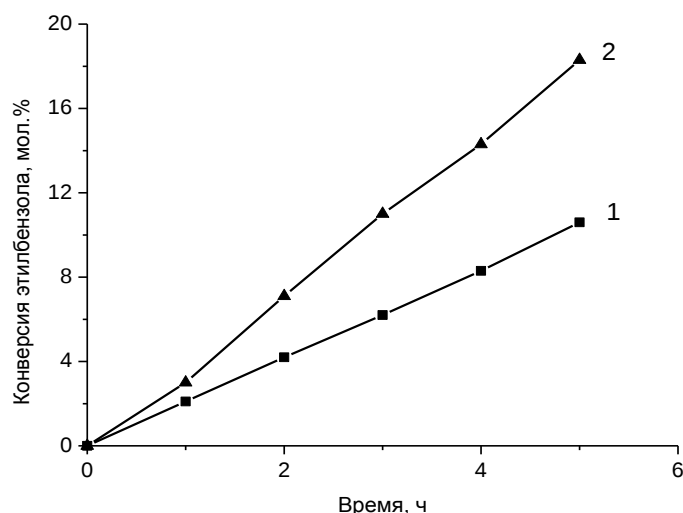


Рис. 1. Окисление этилбензола в присутствии ненастроенных (1) и настроенных на медь (2) комплексов меди с ПЭПА (содержание меди 1,7 мг-экв/г)

Селективность по гидропероксиду также выше в случае применения настроенных комплексов по сравнению с ненастроенными, при одинаковом содержании в них меди. Это свидетельствует о том, что при использовании надстроенных комплексов в фазе катализатора образуются более однородные активные центры, имеющие состав и структуру, обуславливающие более высокую каталитическую активность. Кроме того, это показывает, что настройка позволяет изменять и регулировать строение активных центров, а, следовательно, каталитическую активность полимерных комплексных катализаторов.

Комплексы легко отделяются от продуктов реакции обычным фильтрованием и могут использоваться повторно. Исследования показали, что каталитические свойства комплексов практически не меняются после 15–20-кратного использования.

Таким образом, показано, что полученные модифицированные комплексные катализаторы проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с традиционными при одинаковом содержании в них металла.

Список литературы

1. Кабанов В.А., Молочников Л.С., Ильичев С.А., Султанов Ю.М. и др. Исследование комплексов меди (II) с настроенными полимерными сорбентами методом ЭПР. // Высокомолекулярные соединения, А. 1986. Т.28, №11. С. 2459–2464.
2. Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола (модельная реакция). М.: Наука, 1984. 376 с.
3. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.

References

1. Kabanov V.A., Molochnikov L.S., Il'ichev S.A., Sultanov Yu.M. i dr. Issledovanie kompleksov medi (P) s nastroennymi polimernymi sorbentami metodom 'EPR. // Vysokomolekulyarnye soedineniya, A. 1986. T.28, No 11. S. 2459–2464.
2. 'Emanu'el' N.M., Gal D. Okislenie 'etilbenzola (model'naya reakciya). M.: Nauka, 1984. 376 s.
3. 'Emanu'el' N.M., Denisov E.T., Majzus Z.K. Cepnye reakcii okisleniya uglevodorodov v zhidkoj faze. M.: Nauka, 1965. 375 s.

УДК 544.478+546.05

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НАНЕСЕННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Сущенко Екатерина Дмитриевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: konfetty13@mail.com

Харламова Тамара Сергеевна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: kharlamova83@gmail.com

Актуальность работы. Пропилен и стирол – важнейшие мономеры в полимерной промышленности. Пропилен и стирол получают дегидрированием на $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{K}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ катализаторах, соответственно. Однако, реакция дегидрирования предельных углеводородов имеет ряд недостатков. В связи с этим реакция окислительного дегидрирования рассматривается как альтернативный метод получения пропилена и стирола, при этом нанесенные ванадиевые катализаторы считаются наиболее перспективными [1].

Цель работы: изучение структурных особенностей оксида ванадия, нанесенного на поверхность различных носителей, и его каталитических свойств в реакции окислительного дегидрирования.

Методы исследования: образцы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, температурно-программированного восстановления, РФА, ИК, КР, ЭСДО; каталитическая активность образцов была изучена на каталитической установке с on-line хроматографическим анализом продуктов.

Результаты: показано, что взаимодействие оксида ванадия и носителя с образованием на поверхности полимерных ванадиевых форм приводит к увеличению каталитической активности, при этом селективность окислительного превращения пропана в пропилен зависит от силы и перераспределения электронной плотности связей V–O-носитель в образованных на поверхности носителя структурах VO_x .

Ключевые слова: оксид ванадия, окислительное дегидрирование

OXIDATIVE HYDROCARBON DEHYDROGENATION ON SUPPORTED VANADIUM OXIDE CATALYSTS

Ekaterina D. Sushchenko, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: konfetty13@mail.com

Tamara S. Kharlamova, Ph.D., Associate Professor of Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: kharlamova83@gmail.com

Relevance of the work. Propylene and styrene is important monomers in polymeric industry. Propylene and styrene produced by the dehydrogenation on the $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{K}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ catalysts, respectively. However, this process has many disadvantages. Therefore, the oxidative dehydrogenation (ODH) was suggested as an alternative way to produce propylene and styrene, with catalysts based on supported vanadium oxide showing promising results for the ODH of hydrocarbons [1].

The main aim of the work is to study the structural peculiarities and catalytic properties in ODH reactions of vanadium species on the surface of different support.

The methods used in the study: the samples were characterized by low temperature N_2 adsorption, XRD, IR and Raman spectroscopy, UV-Vis DRS and H_2 -TPR; catalytic properties of the samples in ODH reactions was determined using flow catalytic unit with online chromatographic analysis of the products.

The results: the interaction of vanadium oxide with the support to form polymerized surface vanadium oxide species was shown to result in increase of catalyst activity. The selectivity was shown to depend on the strength and electron density change of V–O-support bond in the formed surface vanadium oxide species.

Key words: vanadium oxide, oxidative dehydrogenation

VO_x/SiO_2 , VO_x/TiO_2 , $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, VO_x/AlC catalysts (Table 1) were synthesized by wetness impregnation using aqueous solution of NH_4VO_3 . SiO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and carbon-modified $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AlC) were used as catalyst supports. The nominal V_2O_5 content was 12 or 3,5 %wt. to ensure 0,2–0,25 monolayer coverage.

Table 1

Sample characteristics

Sample	V ₂ O ₅ , wt. %	V ₂ O ₅ , monolayer	SSA, m ² /g	D _{XRD} , nm
VO _x /Al ₂ O ₃	12	0,25	183	8
VO _x /AlC	12	0,21	211	41
VO _x /SiO ₂	12	0,2	289	19
VO _x /TiO ₂ (12)	12	>>1	10	38
VO _x /TiO ₂ (3,5)	3,5	0,24	59	—

According to XRD data, VO_x/Al₂O₃, VO_x/SiO₂, VO_x/TiO₂(12) samples are composed of phases of the support (γ -Al₂O₃, amorphous SiO₂ or anatase) and V₂O₅. The VO_x/AlC contains graphite phase along with γ -Al₂O₃ and V₂O₅. Only anatase phase was detected in VO_x/TiO₂(3,5). V₂O₅ was well crystallized in both VO_x/TiO₂ and VO_x/AlC with the mean crystallite size of ~40 nm. VO_x/SiO₂ and VO_x/Al₂O₃ samples contained V₂O₅ phase in dispersed state.

According to Raman spectroscopy data, VO_x/AlC, VO_x/SiO₂, VO_x/TiO₂(12) catalysts contained crystalline V₂O₅, whereas VO_x/TiO₂(3) did not contain one according to XRD data. The absence of V–O bands in the spectrum of VO_x/TiO₂(3,5) indicated the presence of vanadium oxide mainly in the form of polymerized surface vanadium oxide species. However, in contrast to XRD data, there were no bands typical for crystalline V₂O₅ at 145, 196, 284, 404, 481, 550, 701, 994 cm⁻¹ in the spectrum of VO_x/Al₂O₃, but only shifted peaks at 124, 187, 266, 379, 457, 538, 680, 978 cm⁻¹ and new ones at 497, 620 cm⁻¹. This indicated the possible interaction of vanadium oxide with Al₂O₃ to form some surface vanadium oxide species.

According to UV-vis DRS, ligand-to-metal charge transfer bands of V⁵⁺ are present in the spectra of all samples, which are overlapped with those of support in the case of VO_x/TiO₂ and VO_x/Al₂O₃. The spectra of initial VO_x/SiO₂, VO_x/TiO₂(12) and VO_x/AlC indicates the presence of V⁵⁺ in dispersed V₂O₅, with the spectra of VO_x/SiO₂, VO_x/TiO₂(12%) remaining practically unchanged before and after the catalyst testing. The spectra of VO_x/Al₂O₃ and VO_x/TiO₂(3,5), in their turn, indicates the presence of V⁵⁺ in the form of polymerized surface vanadium oxide species. However, the presence of amorphous V₂O₅ phase is possible in VO_x/Al₂O₃ as well. The spectrum of VO_x/AlC was similar to that of VO_x/Al₂O₃ after the catalyst testing, indicating the interaction of VO_x with the support.

According to H₂-TPR data, VO_x/TiO₂(12) reduction is characterized by two peaks of H₂ consumption, namely, weak peak at 360–530 °C corresponding to reduction of polymerized vanadium oxide species as well as intense peak above 550 °C corresponding to reduction of bulk V₂O₅. The TPR profile of VO_x/TiO₂(3,5) is characterized by the H₂ consumption from 400 to up to 700 °C with maxima at 516 and 580 °C, which seems to be caused by the reduction of polymerized surface vanadium oxide species. The VO_x/SiO₂ profile contains weak peak at 200–450 °C attributed to amorphous vanadium oxide species, and intense peak above 450 °C attributed to dispersed V₂O₅ crystalline particles. The TPR profiles of VO_x/AlC and VO_x/Al₂O₃ are characterized by only one peak of H₂ consumption with maximum at 595 °C and 536 °C, respectively. The narrow instansive peak in the VO_x/AlC profile is caused by the reduction of V₂O₅ crystalline particles, while wide peak in the VO_x/Al₂O₃ profile is caused by the reduction of polymerized surface vanadium oxide species as well as dispersed V₂O₅ particles of low crystallinity. Interestingly, the TPR profiles of VO_x/AlC and VO_x/Al₂O₃ after the catalyst testing are similar and characterized by a wide peak with maximum at 590 °C. This, in accordance with Raman and UV-vis DRS data, also indicates the interaction of VO_x with Al₂O₃ to form polymerized surface vanadium oxide species.

According to the catalytic data (Fig. 1), VO_x/TiO₂(3,5) showed the highest catalytic activity, but the main product of the propane conversion was CO_x. VO_x/Al₂O₃ showed propane conversion comparable to that of VO_x/TiO₂(3,5), but the highest selectivity towards propene among samples studied. The VO_x/AlC and VO_x/TiO₂(12) showed lower activity, with the selectivity towards

propene being, respectively, comparable and lower to that of $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. The VO_x/SiO_2 showed low activity and selectivity towards pronene.

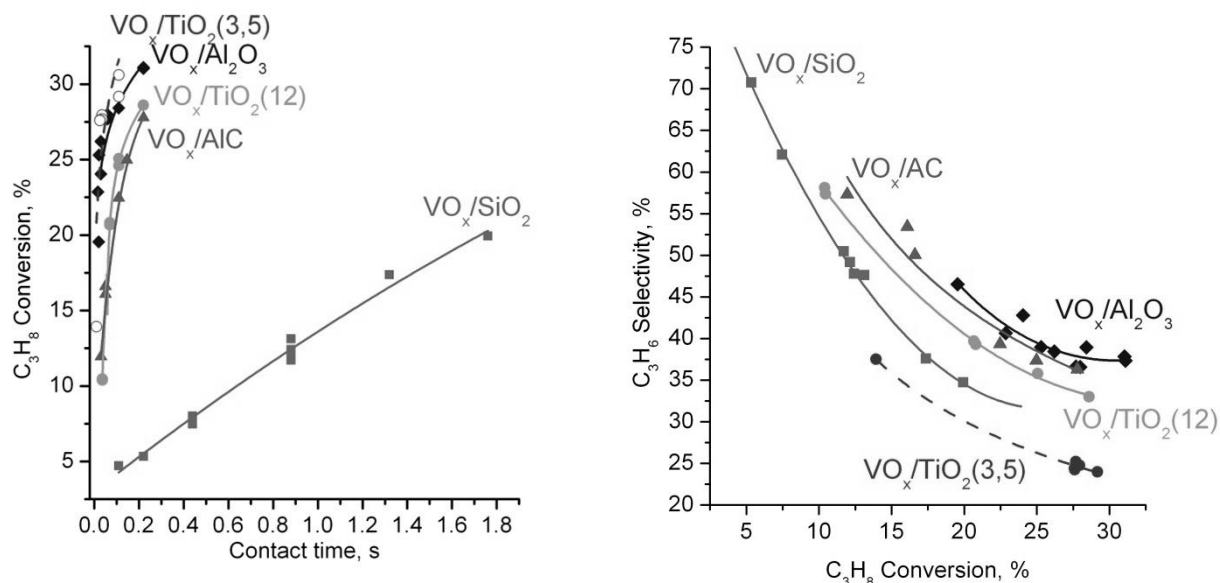


Fig. 1. Results of the catalytic property examination

Therefore, different forms of vanadium oxide can be formed on the catalyst surface depending on the nature of the support used. The interaction of VO_x with the support to form polymerized surface vanadium oxide species in $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{VO}_x/\text{TiO}_2(3,5)$ results in the increase of catalyst activity, while selectivity depends on the strength and electron density change of V–O–support bond in the formed surface vanadium oxide species.

References

1. Buyevskaya O.V. Oxidative functionalization of ethane and propane / O.V. Buyevskaya, M. Baerns // Catalysis. 2002. Vol. 16. P. 155–197.

УДК 543.544.45

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ.

Фаустова Жанна Владимировна, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: zh_malisheva@sibmail.com

Слизов Юрий Геннадьевич, канд. хим. наук, декан химического факультета, Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: decan@xf.tsu.ru

Гавриленко Михаил Алексеевич, канд. хим. наук, доцент кафедры ТОВПМ, Томский политехнический университет, химико-технологический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: dce@mail.ru

Актуальность работы обусловлена малочисленностью данных по исследованию условий формирования структуры получаемых сорбентов.

Цель работы заключалась в разработке методики получения мезопористых сорбентов со слоем силикагеля по золь-гель технологии синтеза тонких пленок и изучение влияния параметров синтеза на структуру полученных сорбентов.

Методы исследования: термический анализ, растровая электронная микроскопия, адсорбционная порометрия, газовая хроматография.

Результаты: отработана методика получения мезопористых сорбентов со слоем силикагеля на поверхности Хроматон N-AW с необходимой удельной поверхностью и с заданным распределением пор по размерам.

Relevance of work is caused by small number of the conditions of formation of structure of the received sorbents given on research.

Ключевые слова: сорбент, мезопористый оксид кремния, синтез, хроматография.

INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS ON THE STRUCTURE OF MESOPOROUS SILICA GEL

Zhanna V. Faustova, postgraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: zh_malisheva@sibmail.com

Yuriy G. Slizhov, Ph.D., Dean of the department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: decan@xf.tsu.ru

Mikhail A. Gavrilenko, Ph. D., Associate Professor of the department of TOSPM Chemistry, Tomsk Polytechnic University, Chemical-technological Department, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: dce@mail.ru

The main aim of the study is development of a technique of receiving mesoporous sorbents with a silica gel layer on zol-gel of technology of synthesis of thin films and studying of influence of parameters of synthesis on structure of the received sorbents.

The methods used in the study: thermal analysis, scanning electron microscopy, adsorption porometry, gas chromatography.

The results: the technique of obtaining mesoporous sorbents with a silica gel layer on a surface Chromaton N-AW with a necessary specific surface and a specified pore size distribution.

Key words: sorbent, mesoporous silica, synthesis, chromatography

Мезопористый оксид кремния широко применяется для получения разнообразных адсорбентов и катализаторов [1], при этом, особый интерес вызывают сорбционные свойства, а также возможность его использования в твердофазной экстракции и хроматографии. Достаточно жесткая структура неорганической матрицы, доступные поры для проникновения объемных молекул органических веществ, а также возможность прививки органических слоев модификатора, позволяют варьировать избирательность и сорбционную емкость.

В данной работе изучено влияние условий синтеза на формирование структуры мезопористых слоев оксида кремния с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС) и водно-спиртовых растворителей.

Слои мезопористого силикагеля получали на поверхности диатомитового носителя (хроматон N-AW) при разных соотношениях воды, спирта и ТЭОС, а также различных условиях охлаждения на завершающей стадии синтеза.

Морфологию поверхности изучали с помощью растрового электронного микроскопа «Hitachi TM-3000» для исследования формы и размеров, а также, распределения частиц, синтезируемого кремнезёма (рис. 1). Удельную поверхность, объем пор и распределение их по размерам характеризовали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К с помощью газо-адсорбционного анализатора «TriStar II (3020)».

Анализ полученных характеристик сорбентов показал, что все они обладают мезопористой структурой и содержат небольшое количество микропор. При мольном соотношении количества воды к спирту (30:10) силикагель формируется в виде тонких, имеющих ячеистую структуру, пленок, содержащую множество сгибов и складок (рис. 1, а).

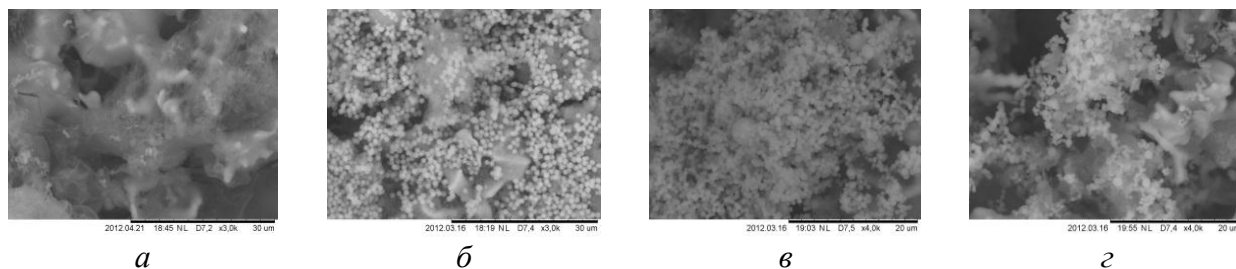


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов, (а, б) полученные, при разном соотношении воды, (в, г) – при разном количестве ТЭОС

Распределение оксида кремния по поверхности хроматона N-AW достаточно равномерное. При увеличении количества воды (45:10) силикагель формируется в виде круглых гранул с размером 500–700 нм. (рис. 1, б). При этом происходит увеличение удельной поверхности и существенное увеличение объема пор. Данный образец имеет более узкое распределение пор по размерам, с преобладанием пор диаметром 4 нм. Таким образом, монодисперсные микросферы силикагеля образуются при уменьшении концентрации этанола в растворе, поскольку этанол препятствует взаимодействию ТЭОС с водой на стадии гидролиза. При 2х-кратном увеличении количества ТЭОС, происходит уменьшение удельной поверхности и размеров частиц (400–500 нм), наблюдается более узкое распределение пор по размерам, и увеличение объема пор.

Процесс охлаждения сорбентов, также оказывает существенное влияние на пористую структуру конечного продукта (табл.).

Структурные характеристики исследуемых образцов

№ образца	$S_{уд}$ (БЭТ), m^2/g (относит. погрешность $\Delta \pm 10\%$)	Средний размер пор, нм	Суммарный объем пор, cm^3/g	Способ охлаждения
1	32	16	0,05	В дистиллированной воде при 0°C
2	65	12	0,09	В жидком азоте
3	96	4-5	0,06	На воздухе
4	195	5	0,19	Постепенное, в муфельной печи

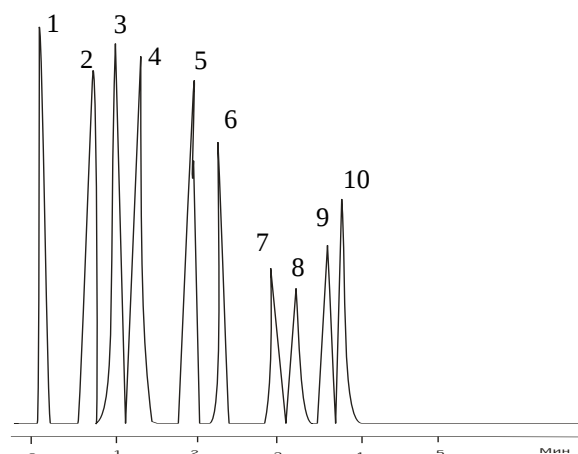


Рис. 2. Хроматограмма разделения смеси легких углеводородов на сорбенте с удельной поверхностью $S_{уд} = 195 m^2/g$: 1 – метан, 2 – ацетилен, 3 – этилен, 4 – этан, 5 – пропилен, 6 – пропан, 7 – бутен-1, 8 – бутан, 9 – пентен-1, 10 – пентан

При резком охлаждении образцов в воде при 0 °С и в жидком азоте формируются более крупные мезопоры и наблюдается уменьшение удельной поверхности. При постепенном охлаждении образца в муфельной печи объемная сетка гидрогеля сжимается вследствие действия капиллярных сил и образуется материал с более мелкими порами 5 нм и узким их распределением по диаметрам. Значительно возрастает удельная поверхность.

На полученных сорбентах легко осуществляется газохроматографическое элюирование олефиновых и насыщенных углеводородов (рис. 2), а также спиртов, альдегидов, кетонов. Порядок выхода компонентов совпадает с последовательностью значений теплот адсорбции, которые для н-алканов линейно растут с увеличением числа атомов углерода в молекулах. Компоненты смеси, включающие алканы и алкены, выходят из колонки в порядке, отвечающем ростом их температур конденсации.

Таким образом, регулируя соотношения компонентов реакции, условия синтеза и процесс охлаждения образцов, можно получить сорбенты мезопористого силикагеля с требуемой морфологией и необходимой удельной поверхностью, для хроматографического разделения исследуемых веществ.

Список литературы

1. Huijuan Zhang Facile Synthesis of Monodisperse Microspheres and Gigantic Hollow Shells of Mesoporous Silica in Mixed Water-Ethanol Solvents / Huijuan Zhang, Jun Wu, Longping Zhou, Dayong Zhang, Limin Qi // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 1107–1113.

References

1. Huijuan Zhang Facile Synthesis of Monodisperse Microspheres and Gigantic Hollow Shells of Mesoporous Silica in Mixed Water-Ethanol Solvents / Huijuan Zhang, Jun Wu, Longping Zhou, Dayong Zhang, Limin Qi // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 1107–1113.

УДК 544.635:546.302'42'21

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_2Ni_{1-y}Mg_yMoO_6$

Филонова Елена Александровна, доцент кафедры физической химии, Институт Естественных Наук ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», 620083, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, E-mail: elena.filonova@urfu.ru

Скутина Любовь Сергеевна, учащаяся 1 года магистратуры кафедры физической химии Институт Естественных Наук ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», 620083, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, E-mail: Lubov.Skutina@yandex.ru

Медведев Дмитрий Андреевич, ст. науч. сотр., Институт Высоко-температурной Электрохимии УрО РАН, 620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22/ ул. Академическая, 20, E-mail: dmitrymedv@mail.ru

Актуальность работы обусловлена поиском новых анодных материалов для твёрдооксидных топливных элементов с электролитом на основе Sr, Mg-допированного галлата лантана, работающих в среднем интервале температур. Традиционные Ni/YSZ аноды деградируют в CO_2 и являются неустойчивыми к отравлению серой, так как уже малые количества H_2S в анодном канале приводят к химической деградации не только электролитной части, но и металлической.

Цель работы заключалась в оптимизации физико-химических свойств двойного перовскита Ba_2NiMoO_6 путем замещения никеля на магний: отработка условий получения, изучение кристаллической структуры при различных температурах, термического расширения, термодинамической активности, химической совместимости с материалами электролитов, микроструктуры керамики и электропроводности образцов.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, метод полнопрофильного анализа Ритвелда, высокотемпературная рентгенография, нейтронная порошковая дифракция, дилатометрический метод,

термогравиметрический метод, электронная микроскопия, программа Get Data Graph Digitizer, метод контактных отжигов, четырёхзондовый метод измерения электропроводности.

Результаты: изучение устойчивости сложного оксида $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ в восстановительной среде показало, что данный образец может эксплуатироваться как анодный материал для ТОТЭ до 1166 К. Установлено, что материал состава $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ является перспективным анодным материалом только для твёрдооксидных топливных элементов с электролитами $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{1,67}\text{W}_{0,33}\text{O}_{5,5}$. Обнаружено, что в ряду $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$ при допировании магнием по подрешетке никеля наблюдается переход из кубической в тетрагональную перовскитоподобную структуру при $y = 0,25$. Установлено, что сложные оксиды $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$ ($x = 0,0; 0,25$) обладают полупроводниковым типом проводимости, а понижение парциального давления кислорода вызывает резкое увеличение проводимости. Обнаружено, что допирование магнием по подрешетке никеля повышает значения КТР.

Ключевые слова: твёрдооксидные топливные элементы, анодные материалы, фазовые переходы, термическое расширение, термодинамическая устойчивость, электропроводность.

CRYSTAL STRUCTURE AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$ SOLID SOLUTIONS

Elena A. Filonova, Associate Professor of the Chair of Physical Chemistry, Institute of Natural Sciences, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, 51, Lenina Avenue, Yekaterinburg, 620083, Russia, E-mail: elena.filonova@urfu.ru

Lubov S. Skutina, undergraduate student of the Chair of Physical Chemistry, Institute of Natural Sciences, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, 51, Lenina Avenue, Yekaterinburg, 620083, Russia, E-mail: Lubov.Skutina@yandex.ru

Dmitrii A. Medvedev, Senior Researcher, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, 22, S. Kovalevskoy Street/ 20, Akademicheskaya Street, Yekaterinburg, 620137, Russia, E-mail: dmitrymedv@mail.ru

Relevance of the work is the searching of the new anode materials for the solid oxide fuel cells working in the middle-range temperatures.

The main aim of the study was optimization of physico-chemical properties of $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ double perovskite by means of Ni-substitution on Mg: searching of synthesis conditions, crystal structure study, thermal expansion, thermodynamic stability, chemical compatibility, ceramics microstructure and electro conductivity.

The methods used in the study: XRD analysis, high-temperature X-Ray analysis, Rietveld method, neutron powder diffraction, dilatometry, thermogravimetry, electronic microscopy, Get Data Graph Digitizer program, equilibrium annealings, four-probe technique of electro conductivity measurements.

The results: study of $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ thermodynamic stability showed that this sample in reducing conditions is stable below 1166 K. environment showed that this sample can be operated as anode material for TOTE to 1166 K. It was established that $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ is perspective anode material only for solid oxide fuel elements with $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_2\text{In}_{1,67}\text{W}_{0,33}\text{O}_{5,5}$ electrolytes. It was revealed that nickel substitution on magnesium in $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$ caused the transition from cubic to tetragonal structure at $y=0,25$. It was established that $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$ ($x = 0,0; 0,25$) oxides possess semiconductor type of conductivity, besides decrease of partial pressure of oxygen caused sharp increase in conductivity. It was shown that nickel substitution on magnesium in $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$ increased LCTE values.

Key words: solid-oxide fuel cells, anode materials, phase transitions, thermal expansion, thermodynamic stability, electroconductivity.

Чрезвычайно высокое значение электропроводности для двойного перовскита $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6$ [1] и термодинамическая неустойчивость данного оксида в окислительных условиях поставили задачу по синтезу соединений, обладающих одновременно как достаточно высоким значением проводимости, так и устойчивостью как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах. Синтез образцов $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$ ($y = 0,0; 0,25; 0,5; 1,0$) был выполнен методом пиролиза полимерно-солевых композиций с последующими ступенчатыми 24-часовыми отжигами на воздухе в температурном интервале 1073–1373 К. РФА показал, что сложные оксиды $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{MoO}_6$ при 300 К обладают кубической перовскитоподобной структурой, тогда как $\text{Ba}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{MoO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6$ – тетрагональной. Рассчитаны концентрационные зависимости параметров и объёма элементарной ячейки $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$. Данные показывают, что параметры и объём

элементарных ячеек $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$ увеличиваются по мере увеличения замещения никеля на магний, что объясняется размерным эффектом: согласно [2] ионные радиусы $\text{Ni}^{2+}_{\text{VI}}$ и $\text{Mg}^{2+}_{\text{VI}}$ составляют, соответственно, 0,69 и 0,72 Å. Данные по величине параметров элементарной ячейки $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ хорошо согласуются с литературными значениями [3]. С целью уточнения параметров кристаллической структуры $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ был выполнен нейтронографический анализ оксида при 300 К. Результаты, полученные двумя дифракционными методами, хорошо согласуются между собой. В отличие от работы [1], в которых структура $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6$ описана как триклинная и моноклинная, соответственно, структура $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6$ в настоящей работе может быть описана на базе тетрагональной ячейки. Различие в структурах, может быть объяснено различием в термодинамических условиях синтеза образцов.

Для изучения влияния температуры на кристаллическую структуру проведены высокотемпературные исследования $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ на воздухе методом порошковой рентгеновской дифракции в интервале температур $298 \leq T, \text{K} \leq 523$. Анализ рентгенограмм, полученных на воздухе при температурах 373, 403, 433, 463, 493, 523 К, позволил установить, что при всех выбранных температурах сложный оксид $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ обладает кубической перовскитоподобной структурой. Представлены температурные зависимости параметра a и объема элементарной ячейки $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$.

Для исследования термических и электрических свойств, для оценки микроструктуры образцов $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$ ($y = 0,0; 0,25; 0,5$) были сформированы пластины методом прокатки с последующим спеканием при 1473 К. Показано, что относительная плотность спечённой керамики составила не менее 76 %. По данным электронной растровой микроскопии построены гистограммы распределения зёрен по размерам, а также определен средний размер зерен.

Для успешной эксплуатации топливного элемента необходимо соответствие в термическом расширении материалов электродов и электролита. Чтобы оценить возможность применения изучаемых сложных оксидов $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$ в качестве анода, совместимого с материалами, традиционно используемыми в качестве электролитов, было проведено изучение термического расширения образцов. Полученные из дилатометрических измерений значения ЛКТР для $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ хорошо согласуются с данными высокотемпературной рентгенографии и с [3]. Анализируя полученные значения ЛКТР для $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$ ($y = 0,0; 0,25; 0,5$) и для материалов, традиционно используемых в качестве электролитов для ТОТЭ, можно сделать вывод, что изучаемые оксиды по термическим свойствам являются вполне приемлемыми материалами для их использования в качестве анодных с любым из электролитов. Однако, изучение химической совместимости образца $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ с традиционными электролитами $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{2,85}$, $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$, а также с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{1,67}\text{W}_{0,33}\text{O}_{5,5}$ показало, что оксид $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ не взаимодействует при температурах вплоть до 1373 К только с электролитами $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{1,67}\text{W}_{0,33}\text{O}_{5,5}$.

В целях изучения устойчивости оксида $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ в восстановительной среде был проведён отжиг образца в смеси 50 % H_2/N_2 в интервале температур 298–1373 К. Из полученной экспериментальной температурной зависимости изменения массы образца видно, что при $T > 1048$ К образец начинает терять массу, а при $T = 1165$ К начинается разложение оксида, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Результаты изучения устойчивости $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ в целом согласуются с данными [3], но в этой работе не отмечено присутствие рефлексов металлического никеля, возможно из-за отличающегося состава восстановительной смеси (5% H_2/N_2).

Для эффективной электрической связанности материала электрода с токоотводами необходима высокая электронная проводимость потенциального анодного материала. Из полученных в интервале температур 773–1073 К на воздухе температурных зависимостях

проводимости $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{MoO}_6$ видно, что при повышении температуры наблюдается рост электропроводности. Максимальные значения проводимости на воздухе для $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{MoO}_6$ составили $1,1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $2,48 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1073 К, соответственно. После линеаризации графиков в координатах $\lg(\sigma T) - 1000/T$ были рассчитаны величины энергии активации для $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{MoO}_6$, которые составили 1,21 и 1,38 эВ, соответственно. Из полученной при 1073 К экспериментальной кривой $\lg(\sigma T) = f(\lg P_{\text{O}_2})$ для $\text{Ba}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{MoO}_6$ видно, что происходит возрастание электропроводности материала до $0,12 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при низких парциальных давлениях кислорода, что обусловлено восстановлением ионов Mo^{VI} , сопровождаемое ростом носителей заряда.

Таким образом, по результатам работы были сделаны следующие выводы: образец $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ может эксплуатироваться как анодный материал для ТОТЭ только до 1166 К и с электролитами $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{1,67}\text{W}_{0,33}\text{O}_{5,5}$; установлено, что $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$ ($x = 0.0; 0.25$) обладают полупроводниковым типом проводимости, а понижение парциального давления кислорода вызывает увеличение проводимости; обнаружено, что допирование магнием по подрешётке никеля повышает значения ЛКТР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 11-03-00282-а.

Список литературы

1. Howell T. A_2MgMoO_6 ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$) for use as sulfur tolerant anodes / T. Howell, C. Kuhnell, T. Reitz // J. Power Sources. 2013. Vol. 231. P. 279–284.
2. Shannon R. D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // J. Acta Cryst. 1969. Vol. 25. P. 925–946.
3. Zhang Q. Electrochemical performance of double-perovskite Ba_2MMoO_6 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) anode materials for solid-oxide fuel cells / Q. Zhang, T. Wei, Y.-H. Huang // J. Power Sources. 2012. Vol. 198. P. 59–65.

УДК 546.723-31

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III) ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА(III) С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Халипова Ольга Сергеевна, инженер-исследователь отдела «Новые материалы для электротехнической и химической промышленности», Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: Chalipova@mail.ru

Гутник Виктор Александрович, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: gutnik_viktor950705@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска новых, экологически безопасных, экономичных и простых способов получения Fe_2O_3 в тонкопленочном и дисперсном состояниях, широко используемого в настоящее время в катализе, микроэлектронике и медицине.

Цель работы: заключалась в установлении условий получения пленок оксида железа(III) из пленкообразующего раствора на основе хлорида железа(III) с салициловой кислотой и изучении их свойств.

Методы исследования: ПМР и фотонная корреляционная спектроскопии, микрорентгеноспектральный, термический и рентгенофазовый анализы, вискозиметрия, эллипсометрия.

Результаты: Установлено, что салициловая кислота, входя в состав пленкообразующего раствора на основе хлорида железа(III) в результате комплексообразования с последним способствует формированию в растворе соединения $\text{FeC}_6\text{H}_4\text{OSOOC}_l$ и повышает его пленкообразующую способность.

Процесс созревания раствора составляет не более 7 суток со дня его приготовления. Пленки α -Fe₂O₃ формируются после термической обработки пленкообразующего раствора при 600 °С в течение 1 часа и их толщина не превышает 50 Å.

Ключевые слова: пленкообразующий раствор, оксид железа(III), пленка

PREPARATION IRON(III) OXIDE FROM FILM-FORMING SOLUTION BASED ON IRON(III) CHLORIDE WITH SALICYLIC ACIDE

Olga S. Khalipova, Research Engineer of department “New materials for the electrical and chemical industry”, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: Chalipova@mail.ru

Viktor A. Gutnik, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: gutnik_viktor950705@mail.ru

Relevance of the work was caused by necessity to search for new, environmentally friendly, economical and simple methods of synthesis Fe₂O₃ thin film and powders, which are widely used now in catalysis, microelectronics and medicine.

The main aim of the study was to determine conditions of preparation ferric(III) oxide films from film-forming solution, based on iron chloride(III) with salicylic acid, and to study their properties.

The methods used in the study: PMR and photon correlation spectroscopy, Energy-dispersive X-ray spectroscopy, thermal and X-Ray analysis, viscosimetry, ellipsometry.

The results: It was found, that salicylic acid combining with iron chloride in film forming solution, as a result of complexation, promotes formation FeC₆H₄OCOOC_l in solution and increases its film forming ability. The maturation process of solution does not exceed 7 days from the date of its preparation. Fe₂O₃ films are formed after thermal processing of film forming solution at 600 °С for an hour and their thickness is not more than 50 Å.

Key words: film forming solution, iron(III) oxide, film

В настоящее время оксид железа(III) в наноразмерном состоянии (тонкопленочном и дисперсном) широко используется при изготовлении магнитоуправляемых датчиков; сорбентов, носителей лекарственных средств, катализаторов, сенсоров, диэлектрических и защитных покрытий [1–5]. С возрастающей потребностью общества в таких материалах возрастают не только требования, предъявляемые к их функциональным характеристикам, но и требования, предъявляемые к технологиям их получения. Особое внимание уделяется разработке новых способов получения порошков и пленок Fe₂O₃, относящихся к растворным методам синтеза, которые не требуют использования дорогостоящего оборудования, значительных энергетических и материальных затрат и являются экологически безопасными.

Целью данной работы являлось установление условий получения пленок оксида железа(III) из пленкообразующего раствора на основе хлорида железа(III) с салициловой кислотой и изучение их свойств.

Пленкообразующий раствор (ПОР) готовили на основе 96 масс. % этилового спирта, гексагидрата хлорида железа(III) и салициловой кислоты в соотношении металл : лиганд равным 1 : 1. Состав ПОР устанавливали методами ПМР спектроскопии и количественным микрорентгеноспектральным анализом. Микрорентгеноспектральный анализ высушенного при 60 °С ПОР проводили с использованием рентгеновского микроанализатора «Camebax Microbeam» при ускоряющем напряжении 20 кЭв. ПМР спектроскопические исследования раствора – на стационарном спектрометре «ТЕСЛА - BS»-497 с рабочей частотой 100 МГц. Для сравнения снимали спектры спиртового раствора салициловой кислоты. Пленкообразующую способность ПОР оценивали методом вискозиметрии. Вязкость раствора измеряли, применяя капиллярные вискозиметры типа ВПЖ–2. Размер частиц в ПОР определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии, проводя исследования на приборе «Photocor Software» при 25 °С. Термический анализ высушенного при 60 °С ПОР проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 C Jupiter. Состав продуктов

термической деструкции исследуемого раствора устанавливали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600.

Пленки Fe_2O_3 на кремниевых подложках получали из ПОР методом центрифугирования при скорости вращения центрифуги 4000 обр./мин. На стеклянных подложках – методом вытягивания. Полученные образцы сушили в сушильном шкафу 1 час при температуре 60 °С и затем отжигали 1 час в муфельной печи при 600 °С. Толщину и показатель преломления полученных образцов оценивали с использованием лазерного эллипсометра ЛЭФ – 3М.

В ходе работы было установлено, что между хлоридом железа(III) и лигандом (салициловой кислотой) в ПОР протекает реакция комплексообразования. Это подтверждается результатами ПМР спектроскопических исследований (табл.).

Отсутствие химических сдвигов протонов в областях карбонильной и фенольной групп лиганда в ПМР спектре ПОР (табл.) свидетельствует о бидентантном характере взаимодействия салициловой кислоты с хлоридом железа(III). Результаты термогравиметрии и микрорентгеноспектрального анализа подтверждают бидентантность лиганда и указывают на образование в ПОР гидратированного хлорида салицилата железа(III) ($\text{FeC}_6\text{H}_4\text{OSOOC}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1-10$). Методом фотонной корреляционной спектроскопии установили, что размер данных частиц в ПОР составляет ~10 нм, что свидетельствует о том, что раствор является коллоидным.

Для получения качественных равномерных пленок оксида железа(III) пленкообразующий раствор должен характеризоваться стабильным значением вязкости. Методом вискозиметрии было определено, что вязкость исследуемого раствора стабилизируется на 5–7 сутки со дня его приготовления и сохраняет свое значение постоянным в течение 50 суток.

Сопоставление химических сдвигов протонов в растворе $\text{C}_6\text{H}_4\text{ONHCOOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и ПОР $\text{FeCl}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{ONHCOOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Группы	Колебание групп, м.д.	
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{ONHCOOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ПОР $\text{FeCl}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{ONHCOOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
–CH – (1, 2)	6,83–7,48	6,51–7,55
–OH (3)	7,80–7,88	–
–COOH	8,20–8,30	–

Оксид железа(III), согласно результатам термического и рентгенофазового анализов, образуется из ПОР хлорида железа(III) с салициловой кислоты при температуре 600 °С.

В ходе работы было установлено, что пленки Fe_2O_3 , полученные из ПОР $\text{FeCl}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{ONHCOOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с последующим отжигом в течение 1 часа при 600 °С, на стеклянных подложках характеризуются толщиной ~46 Å и показателем преломления 1,871, а на кремниевых подложках – ~24 Å и 2,603, соответственно.

Таким образом, в работе для получения пленок оксида железа(III) был впервые предложен состав спиртового ПОР на основе хлорида железа(III) с салициловой кислотой. Было установлено, что необходимыми условиями получения пленок Fe_2O_3 из раствора являются созревание ПОР в течение 5–7 суток и его стадийная термическая обработка на поверхности подложки: высушивание 1 ч при 60 °С; отжиг 1 ч при 600 °С.

Список литературы

1. Mahadik M.A. Photocatalytic oxidation of Rhodamine B with ferric oxide thin films under solar illumination / M.A. Mahadik, S.S. Shinde, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale // Materials Research Bulletin. 2013. Vol. 48. P. 4058–4065.
2. Xiaobo Wang. Fe_2O_3 particles as superior catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 / Xiaobo Wang, Keting Gui // Journal of Environmental Sciences. 2013. Vol. 25, Is 12. P. 2469–2475.
3. Lunt R.A. Dielectric response of Fe_2O_3 crystals and thin films / R.A. Lunt, A.J. Jackson, A. Walsh // Chemical Physics Letters. 2013. Vol. 586. P. 67–69.

4. Ubale A.U. Size dependent physical properties of nanostructured α -Fe₂O₃ thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction method for antibacterial application / A.U. Ubale, M.R. Belkhedkar // Journal of Materials Science and Technology. 2015. Vol. 31, Is. 1. P. 1–9.
5. Krivoschapkin P.V. Mesoporous Fe–alumina films prepared via sol–gel route / P.V. Krivoschapkin, V.I. Mikhaylov, E.F. Krivoschapkina, V.I. Zaikovskii, M.S. Melgunov, V.V. Stalugin // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. Vol. 204. P. 276–281.

УДК 544.777

САМООРГАНИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ, А ТАКЖЕ ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЯХ С ПАВ

Ханнанов Артур Айдарович, аспирант кафедры неорганической химии, Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, E-mail: arthann@gmail.com

Кутырева Марианна Петровна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, E-mail mkutyteva@mail.ru

Гатаулина Альфия Ринатовна, канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии, Казанский федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

Улахович Николай Алексеевич, д-р хим. наук, профессор кафедры неорганической химии, Казанский федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

Захарова Люция Яруловна, д-р хим. наук, профессор, Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазанЦ РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8, E-mail lucia@iorc.ru

Габдрахманов Динар Рашидович, канд. хим. наук, науч. сотр., Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова 20088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

Актуальность работы обусловлена тем, что смешанные супрамолекулярные системы, на основе ядра с постоянным составом, и оболочки, с динамическим составом, позволяют компенсировать недостатки друг друга. Такими объектами являются бинарные системы полимер/ПАВ. Самоорганизация бинарных систем гиперразветвленный полимер (ГРП)/ПАВ практически не изучалась, что представляет интерес для фундаментальной науки. Практическим приложением данных исследований является разработка композитных составов для адресной доставки целевых субстратов. Системы адресной доставки на основе бинарных систем ГРП/ПАВ позволяют варьировать свойства системы, не изменяя химической структуры, обеспечить лучшее проникновение через мембраны, повысить растворимость и увеличить время жизни целевого компонента. Цель работы: заключалась в изучении процессов самосборки и солюбилизации в бинарных системах ГРП/ПАВ с последующим созданием систем адресной доставки на их основе.

Методы исследования: динамическое светорассеяние, тензиометрия, кондуктометрия, pH метрия, УФ/ВИД спектrophотометрия

Результаты: созданы самоорганизующиеся системы на основе бинарных смесей сверхразветвленных полиэфирополиолов разных генераций с неионными ПАВ. Солюбилизация гиперразветвленных полиэфирополиолов определяется размерами и разветвленностью гидрофобной части ПАВ. инкапсуляция доксорубина поликислотами определяется природой и степенью функционализации полимера и не зависит от ПАВ. в системах где не образуются смешанные мицеллы полимер/ПАВ максимальная инкапсуляция происходит при размере частиц 100 ± 15 нм.

SELF-ASSEMBLY IN SOLUTION HYPERBRANCHED POLYMERS AND THEIR DERIVATIVES, AS WELL AS THEIR BINARY SYSTEMS WITH SURFACTANTS

Arthur A. Khannanov, postgraduate student of Department of inorganic chemistry, A.M. Butlerov Chemistry Institute, Kazan Federal University, 18, Kremlyovskaya Street, Kazan, 420008, Russian Federation, E-mail: arthann@gmail.com

Marianna P. Kuttyreva, Ph.D., Associate Professor of Department of inorganic chemistry, A.M. Butlerov Chemistry Institute, Kazan Federal University, 18, Kremlyovskaya Street, Kazan, 420008, Russian Federation, E-mail: mkutyreva@mail.ru

Alfiya R. Gataulina, Ph.D., Department of inorganic chemistry, A.M. Butlerov Chemistry Institute, Kazan Federal University, 18, Kremlyovskaya Street, Kazan, 420008, Russian Federation

Nikolay A. Ulakhovich, D.Sc., Professor of Department of inorganic chemistry, A.M. Butlerov Chemistry Institute, Kazan Federal University, 18, Kremlyovskaya Street, Kazan, 420008, Russian Federation.

Luciya Ya. Zakharova, D.Sc, Professor A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 8, Arbuzov Street, Kazan 420088, Russian Federation, E-mail: lucia@iopc.ru

Dinar R. Gabdrakhmanov, Ph.D, A. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 8, Arbuzov Street, Kazan 420088, Russian Federation

Relevance of the work is caused by the fact that mixed supramolecular systems based on the core with constant composition and the shell with the dynamic composition, compensate each other's limitations. Binary systems hyperbranched polymer (HBP)/surfactant are an example of this kind of systems. Self-organization of these binary systems have not been investigated before. The characterization of these systems is an interesting goal according to the fundamental science. The purpose of this research is to develop a composite structure for the substrates' targeted delivery. Targeted delivery system based on the binary systems HBP/surfactant allows to vary the properties of the system without changing chemical structure. The application of binary systems provides better penetration via the membrane, increases the solubility and the substrates' lifetime.

Research methods: dynamic light scattering, tensiometry, conductivity, pH meters, UV/VIS spectrophotometry
The Results: self-assembling systems based on binary mixtures of the hyperbranched polyols of different generations with non-ionic surfactants were created. Solubilization of hyperbranched polyols determined by the sizes and degree of branching of the surfactant's hydrophobic part. Doxorubicin's encapsulation into polyacids is determined by the nature and degree of polymer's functionalization and surfactant does not influence on it. In the systems which do not form mixed micelles, encapsulation maximum occurs when the particle size reaches $100 \text{ nm} \pm 15$

Эффект самоорганизации полимеров имеет большой практический интерес при получении материалов, обладающих различным составом, формой, структурой и свойствами. При этом, самоорганизация нетоксичных, биodeградируемых немодифицированных гиперразветвленных полиэфирополиолов (ГРПО) в водных растворах практически не изучена. Это особенно важно при разработке на основе ГРПО самоорганизующихся систем биомедицинского назначения, в том числе систем доставки лекарственных препаратов.

Изучена самоорганизация и солубилизация ГРПО ВНх второй (Н20), третьей (Н30) и четвертой (Н40) генераций, их карбоксилатных производных (ГРПЭПК) в бинарных системах с ПАВ (Tween-20, Brij-35, Triton X-100). Установлено что, в бинарных системах ВНх/ПАВ (Brij-35, Triton X-100, Tween-20) процессы солубилизации гиперразветвленных полиэфирополиолов разных генераций определяются гидрофобными взаимодействиями и размерной комплементарностью гидрофобной части ПАВ.

В качестве целевых субстратов для инкапсулирования были выбраны модельный краситель Orange OT (OT) и антираковый препарат доксорубицин (DOX). Образование смешанных мицелл в процессе самоагрегации в бинарных системах ГРПО/ПАВ (Triton X-100) обеспечивает поэтапную и более эффективную солубилизацию модельного красителя Orange OT (рис. 1а), с одновременным изменением морфологии совместных агрегатов (рис. 1б).

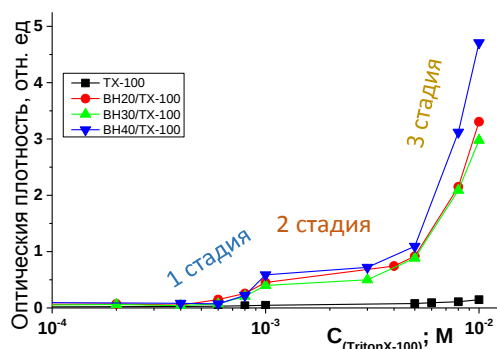


Рис. 1а. Зависимость оптической плотности Orange OT при $\lambda=505$ нм в присутствии Triton X-100 и в присутствии бинарных систем ВНх/ТХ-100

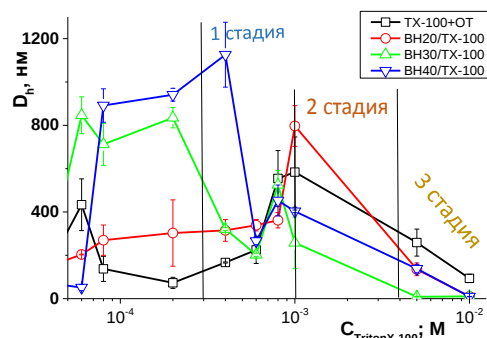


Рис. 1б. Зависимость гидродинамического диаметра агрегатов (D_h) в бинарных системах ВНх/Тритон X-100 в присутствии Orange OT от концентрации Тритон X-100

Методом спектрофотометрии установлено что, независимо от степени функционализации, гиперразветвленные полиэфиополиокислоты третьей генерации (ГРПЭПК) связывают DOX. Данные динамического светорассеяния показывают, что максимальное связывание DOX от 60 до 80 % наблюдается в системах с 12 и 24 кислотными фрагментами. Максимум связывания наблюдается при размере совместных агрегатов около 100 нм.

Для систем с ГРПЭПК/Brij-35 максимальная степень связывания DOX составила 80 %, независимо от степени функционализации. При этом во всех системах происходит увеличение индекса полидисперсности. Выявлено, что связывание доксорубина осуществляется именно поликислотами. ПАВ отвечает за последующую солубилизацию сложного агрегата ГРПЭПК/DOX. Полученные системы устойчивы долгое время.

Для бинарных смесей с ГРПЭПК/Triton X-100 наблюдается уменьшение связывания доксорубина поликислотой, содержащей 28 кислотных групп до 10%. Для систем с ГРПЭПК, содержащими 12 и 24 кислотных групп наблюдается два этапа инкапсуляции DOX. В областях низкой концентрации поликислоты доксорубин связывается с полимером и сложный агрегат самоорганизуется с ПАВ. При повышении концентрации поликислоты полидисперсность системы возрастает и образуются агрегаты нескольких типов. При этом система, содержащая поликислоту с 12 кислотными фрагментами, стабилизируется при увеличении концентрации ГРПЭПК, а с 24 нет.

Таким образом, созданы самоорганизующиеся системы на основе бинарных смесей сверхразветвленных полиэфиополиолов и их производных разных генераций с неионными ПАВ. Доказано, что с ростом размера гидрофобной части молекулы, солубилизационная емкость бинарных систем Boltorn Hx/ПАВ уменьшается [1].

This work was funded by the subsidy allocated Kazan Federal University for the state assignment in the sphere of scientific activities (No 4.727.2014K).

Список литературы

1. Kuttyreva M. P. Self-organization and solubilization in binary systems based on hyperbranched polyesters polyols / M. P.Kuttyreva, K A. A.hannanov, L. Y.Zakharova, N. A.Ulakhovich, G. A.Kuttyrev, D. R.Gabdrakhmanov // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. T. 468. С. 40-48.

УДК 546:539.216.2

СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА, ВОДЫ И КИСЛОТЫ В БУТАНОЛЕ

Шамсутдинова Анастасия Нафисовна, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: selenet_1408@mail.ru

Жаркова Валентина Викторовна, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

Бричков Антон Сергеевич, канд. техн. наук, науч. сотр., Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: anton_br@rambler.ru

Козик Владимир Васильевич, д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: vkozik@mail.ru

Получение тонкопленочных материалов на основе диоксида титана, модифицированного оксидами кремния и d-металлов, на стекловолокнистых материалах приобретают актуальность в связи с бурным развитием в катализе направления микрореакторов. Цель работы заключалась в получении титан содержащих пленкообразующих растворов со стабильными реологическими характеристиками с использованием разбавленных растворов соляной кислоты в бутаноле. Пленкообразующие растворы (ПОР) исследовали методом жидкофазной ЯМР ^1H спектроскопии. Стабильность растворов во времени изучали потенциометрическим методом с использованием потенциала в качестве характеристической величины. Установлено, что добавление в бутанол соляной кислоты до концентрации 1 мМ приводит к появлению на спектрах ЯМР ^1H дуплетного сигнала OH-группы, что может свидетельствовать образованию иона лиония $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+$. Установлено, что на стабильность реологических характеристик ПОР оказывает влияние время выдерживания растворов бутанола, воды и кислоты перед добавлением тетрабутоксититана (ТБТ).

Ключевые слова: золь-гель, тетрабутоксититан, ЯМР ^1H , потенциометрия

STABILITY OF COATING SOLUTIONS BASED ON TITANIUM TETRABUTOXIDE, WATER AND ACID IN BUTANOL

Anastasia N. Shamsutdinova, postgraduate of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: selenet_1408@mail.ru

Valentina V. Zharkova, postgraduate of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

Anton S. Brichkov, Ph.D., Researcher, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: anton_br@rambler.ru

Vladimir V. Kozik, D.Sc., Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: vkozik@mail.ru

Preparation of thin-film materials based on titanium dioxide, modified silica and d-metals, glass-fiber materials to become important due to the rapid development in the areas of catalysis microreactors. Objective was to obtain a titanium-containing film forming solutions with stable rheological characteristics by using dilute hydrochloric acid in butanol. Film-forming solutions (ERP) was investigated by liquid-phase ^1H NMR spectroscopy. The stability of solutions in time studied by potentiometric method using potential as an intrinsic value. It was found that the addition of hydrochloric acid to butanol concentration of 1 mM leads to the appearance of ^1H NMR spectra of the doublet signal OH groups, which may indicate the formation of ion Lyon $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+$. Found that the stability of the rheological properties of the pore solution soak time effect butanol, water and acid prior to addition of titanium tetrabutoxide.

Key words: sol-gel, titanium tetrabutoxide, NMR ^1H , potentiometry

Газочувствительные, фотокаталитические, оптические свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе диоксида титана, их магнитная восприимчивость, а также каталитическая активность в последние годы интенсивно исследуются учеными всего мира [1–3]. Особенность золь-гель синтеза титансодержащих материалов из пленкообразующих растворов (ПОР) связана с необходимостью одновременного контроля количества воды во всех возможных ее формах как продукта реакции конденсации, так и в составе кристаллогидрата соли металла, если таковая входит в систему. Традиционно, для приготовления ПОР используется исходный раствор соляной кислоты в воде, однако описанные выше ограничения требуют работать с высокими концентрациями растворов кислоты и его микроколичествами. Это может приводить к ошибке в ходе эксперимента. С целью снижения вероятности ошибки приготовления и повышения стабильности ПОР, представляется актуальным разработка способов получения титан содержащих пленкообразующих растворов со стабильными реологическими характеристиками с использованием разбавленных растворов соляной кислоты в бутаноле. Именно процессы, протекающие при смешении исходных реагентов (бутанола, воды и кислоты и др.) при приготовлении ПОР, могут приводить к нестабильным реологическим характеристикам ПОР и физико-химическим свойствам тонкопленочных и дисперсных материалов.

Спектры ЯМР ^1H пленкообразующих растворов снимали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV 300 фирмы «Bruker». Стабильность неводных растворов во времени исследовали потенциометрическим методом с использованием потенциала в качестве характеристической величины. Измерение потенциала (E) растворов проводили на рН-метре «ИТАН». В качестве электрода сравнения при измерениях в неводных растворах был использован хлорсеребряный электрод в растворе HCl.

Установлено, что добавление в бутанол соляной кислоты до концентрации 1 мМ приводит к появлению на спектрах ЯМР ^1H дуплетного сигнала OH-группы. В данном случае это может свидетельствовать образованию иона лиония $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+$. Полученные результаты согласуются с литературными данными [4].

Исследованы процессы, протекающие в растворе, и найдены технологический интервал времени, когда система проявляет стабильные реологические свойства. На рис. 1 приведены зависимости изменения электродного потенциала растворов бутанола, воды и кислоты от времени.

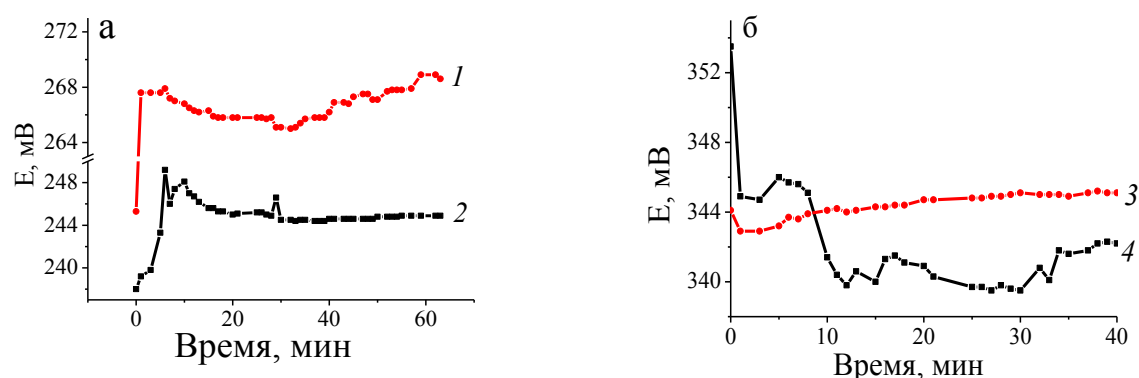


Рис. 1. Влияние концентрации кислоты на процесс установления равновесия в системах бутанол–вода–кислота. Бутанол, H_2O (780 мМ), HCl – от концентрации соляной кислоты, мМ: 1 – 2,25; 2 – 1; 3 – 60; 4 – 50

Установлено, что на стабильность реологических характеристик ПОР оказывает влияние время выдерживания растворов бутанола, воды и кислоты перед добавлением ТБТ. Увеличение в растворах концентрации соляной кислоты от 1 мМ до 60 мМ увеличивает

стабильность ПОР и приводит к меньшим колебаниям потенциала и быстрому установлению равновесия (рис. 1).

Выводы

Полученные результаты позволили получить ПОР со стабильными реологическими характеристиками. Растворы с концентрацией соляной кислоты 60 мМ проявляют стабильные реологические характеристики более чем на 70 часов.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 11.801.2014/К

Список литературы

1. Бричкова В.Ю. / В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков, Л.А. Егорова, А.В. Заболотская, В.К. Иванов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2011. № 11. С. 139–142.
2. В.В. Козик, В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков [и др.] // Доклады академии наук. 2012. Т.445. № 5. С.535–538.
3. Бричков А.С. // Вестник КузГТУ. 2013. № 4. С.100–103.
4. Кузьмин О.В. Использование ^1H ЯМР-спектроскопии в процессе создания водок // Вестник ДонНУЕТ. 2014. № 1(61). С 169–183

References

1. Brichkova V.Yu. / V.Yu. Brichkova, A.S. Brichkov, L.A. Egorova, A.V. Zabolotskaya, V.K. Ivanov // Izv. vuzov. Himiya i himicheskaya tehnologiya. 2011. No 11. S. 139–142.
2. V.V. Kozik, V.Yu. Brichkova, A.S. Brichkov [i dr.] // Doklady akademii nauk. 2012. T.445. № 5. S.535–538.
3. Brichkov A.S. // Vestnik KuzGTU. 2013. No 4. S.100–103.
4. Kuz'min O.V. Ispol'zovanie ^1N YaMR-spektroskopii v processe sozdaniya vodok // Vestnik DonNUET. 2014. No 1(61). S 169–183

УДК 546:539.216.2

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Шамсутдинова Анастасия Нафисовна, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: selenet_1408@mail.ru

Бричков Антон Сергеевич, канд. техн. наук, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: anton_br@rambler.ru

Харская Ольга Анатольевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: selenet@sibmail.com

Ларина Татьяна Викторовна, канд. физ.-мат. наук, Институт Катализа им. Г.К. Борескова, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, E-mail: larina@catalysis.ru

Паукштис Евгений Александрович, д-р хим. наук, профессор, Институт Катализа им. Г.К. Борескова, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
E-mail: pau@catalysis.ru

Козик Владимир Васильевич, д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: vkozik@mail.ru

Диоксид титана (TiO_2) проявляет активность как фотокатализатор при ультрафиолетовом облучении [1]. При этом применение TiO_2 в виде тонких пленок расширяет возможности использования этого материала в катализе.

Цель данной работы заключалась в получении золь-гель методом агрегативно-устойчивых коллоидных растворов на основе тетрабутоксититана (ТБТ) и хлорида марганца, и исследование оптических характеристик тонких пленок на их основе. Пленкообразующие растворы (ПОР) были получены методом золь-гель синтеза. Контроль стабильности синтезированных ПОР изучали методом вискозиметрии. В качестве подложек для нанесения тонких пленок использовали стекловолокнистую ткань. Спектры поглощения тонких пленок TiO_2 измеряли методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). В ходе работы выбраны оптимальные соотношения компонентов ПОР, при которых растворы остаются устойчивыми в течение месяца. Рассмотрено, влияние концентрации хлорида марганца и тетраэтоксисилана (ТЭОС) на стабильность ПОР. На основе анализа спектров поглощения определили ширину запрещенной зоны не модифицированной пленки TiO_2 – 3,17 эВ. Выявлено, что повышение концентрации SiO_2 модифицирующих в покрытии способствует уменьшению ширины запрещенной зоны в диапазоне энергий от 3,17 до 2,93 эВ.

Ключевые слова: диоксид титана, тетрабутоксититан золь-гель синтез, вискозиметрия, спектры поглощения, ширина запрещенной зоны

SYNTHESIS AND STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF THIN-FILM MATERIALS BASED ON CONTAINING TITANIUM SOLUTION

Anastasia N. Shamsutdinova, postgraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: selenet_1408@mail.ru

Anton S. Brichkov, Ph.D., National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: anton_br@rambler.ru

Olga A. Kharskaya, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: selenet@sibmail.com

Tatyana V. Larina, Ph.D., Boreskov Institute of Catalysis, 5, Akademika Lavrentieva Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: larina@catalysis.ru

Evgenii A. Paukshtis, D.Sc., Professor, Boreskov Institute of Catalysis, 5, Akademika Lavrentieva Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: pau@catalysis.ru

Vladimir V. Kozik, D.Sc., Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: vkozik@mail.ru

Titanium dioxide (TiO_2) has the ability to exhibit chemical activity under ultraviolet irradiation, which facilitates its use for the creation of catalysts active in the visible portion of the spectrum. The use of TiO_2 as thin film extends the field of this material application. The aim of this work was to develop a sol-gel method to preparation of aggregation-stable colloidal solutions based on tetrabutoxytitanium (TBT) and manganese chloride, and the study of the optical characteristics of thin-film materials. Film-forming solutions (FFS) were prepared by sol-gel synthesis. Stability of synthesized FFS was measured by means of viscometry. The spectra of TiO_2 thin films was measured by spectroscopy diffusion reflection (UV-Vis DRS). It has been established, the effect of manganese salts and tetraethoxy silicate TEOS on the stability of the FFS. Based on the analysis of the spectra band gap of TiO_2 particles, and the effect of additives SiO_2 and MnO was determined

Key words: titanium dioxide, tetrabutoxide, sol-gel synthesis, viscometry, absorption spectra, band gap

Диоксид титана (TiO_2) благодаря своей фотокаталитической активности является перспективным материалом для создания фотокатализаторов. TiO_2 – характерный представитель широкозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны 2,8–3,2 эВ, проявляющий свою каталитическую активность при воздействии ультрафиолетового света с длиной волны менее 400 нм [1]. Для получения катализаторов на основе TiO_2 , проявляющих свою химическую активность в видимой части спектра, представляется актуальным исследование влияния добавок р- и d-элементов для расширения спектра поглощения в видимую часть солнечного света. Известно, что введение модифицирующих добавок в состав материалов на основе TiO_2 способствует трансформации его электронной структуры и приводит к поглощению света в видимом диапазоне [1].

Наиболее перспективным методом получения тонких пленок TiO_2 является метод золь-гель синтеза, позволяющий варьировать в ходе синтеза соотношения пленкообразующего вещества, воды, растворителя и модифицирующих добавок [2]. Сложный состав ПОР

требует контроля их вязкости с момента приготовления раствора до образования мутного осадка, что является показателем непригодности раствора для приготовления тонких пленок.

В ходе эксперимента методом золь-гель синтеза была приготовлена серия ПОР для получения тонких пленок TiO_2 и $x\text{TiO}_2 - y\text{SiO}_2 - z\text{MnO}$ (где x, y, z – мольные проценты) на основе бутанола, воды, соляной кислоты (HCl), тетрабутоксититана, тетраэтоксисилана и хлорида марганца ($\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Контроль количественного содержания компонентов вели в соответствии с их оптимальным соотношением. Вязкость растворов исследовали с помощью стеклянного вискозиметра типа ВПЖ-2. Изучение влияния кислотности среды на стабильность пленкообразующих растворов во времени показало, что увеличение в них концентрации HCl от 1 до 50 мМ приводит к повышению их стабильности от часа до нескольких дней. Показано, что введение соли марганца способствует повышению вязкости ПОР, но при этом их устойчивость сохраняется в течение недели.

В наше время появились актуальные направления использования стекловолоконных тканей (СВТ) в качестве катализаторов [3]. Полученные стабильные составы ПОР были нанесены на поверхность СВТ методом пропитки. Формирование оксидных пленок проводили в два этапа температурной обработки: сушка при 80 °С в течение 2 часов и отжиг при 600 °С в течение часа.

Спектры поглощения тонких пленок TiO_2 изучали методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы Shimadzu относительно стандарта BaSO_4 в диапазоне длин волн 190-900 нм. Полученные спектры поглощения были преобразованы в координатах $h\nu$ от $(\alpha h\nu)^n$, где $n=1/2$. Путем экстраполяции линейного участка графика на ось энергий были рассчитана ширина запрещенной зоны для всех исследуемых образцов. Установлено, что нанесение титансодержащего покрытия на поверхность СВМ способствует уменьшению ширины запрещенной зоны до 3,17 эВ. При этом введение кремниевой добавки в состав пленок TiO_2 , как немодифицированных, так и модифицированных марганцем, сопровождается уменьшением значения ширины запрещенной зоны до 2,93 эВ. Данные о влиянии состава ПОР на оптические свойства тонких пленок $x\text{TiO}_2 - y\text{SiO}_2 - z\text{MnO}$ представлены в табл.

Влияние состава пленкообразующих золь на оптические свойства тонких пленок $x\text{TiO}_2 - y\text{SiO}_2 - z\text{MnO}$

Состав образцов			Ширина запрещенной зоны, эВ
Стекловолоконный материал			3,31
TiO_2 , мол. %	SiO_2 , мол. %	MnO , мол. %	
100	0	0	3,17
90	10	0	3,16
80	20	0	3,15
70	30	0	3,10
95	0	5	3,19
85	10	5	3,06
75	20	5	2,88
65	30	5	2,86
55	0	45	3,39
45	10	45	2,99
35	20	45	2,97
25	30	45	2,93

Полученные результаты могут быть использованы для получения катализаторов на основе стекловолоконных материалов, промотированных составом TiO_2 и/или $x\text{TiO}_2 - y\text{SiO}_2 - z\text{MnO}$ с заданными свойствами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (задание номер 11.801.2014/К).

Список литературы

1. Зайнулина В.М. Электронная структура, оптические и фотокаталитические свойства анатаза, допированного ванадием и углеродом / В.М. Зайнулина, В.П. Жуков, В.Н. Красильников [и др.] // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. С. 253–261
2. Бричкова В.Ю. Исследование процессов формирования систем двойных оксидов кремния и d-металлов / В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков, Л.А. Егорова, А.В. Заболотская, В.К. Иванов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2011. № 11. С. 139–142.
3. Glazneva T.S. Structure and composition of the surface layer of Zr-containing fiberglass materials / T.S. Glazneva, V.V. Kaichev, E.A. Paukshtis // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. No 358. P. 1053–1058

References

1. Zaynulina V.M. Elektronnaya struktura, opticheskie i fotokataliticheskie svoystva anataza, dopirovannogo vanadium i uglerodom / V.M. Zaynulina, V.P. Zhukov, V.N. Krasnikov [i dr.] // Fizika tverdogo tela. 2010. T. 52. S. 253–261
2. Brichkova V.YU. Issledovanie protsessov formirovaniya system dvoynyh oksidov kremniya i d-metallov / V.YU. Brichkova., A.S. Brichkov, L.A. Egorova, // Izvestie vuzov. Himiy i himicheskaya tehnologiya. 2011. No 11. S. 139–142.
3. Glazneva T.S. Structure and composition of the surface layer of Zr-containing fiberglass materials / T.S. Glazneva, V.V. Kaichev, E.A. Paukshtis // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. No 358. P. 1053–1058

УДК 677.027.513.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЗАГУЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО КРАХМАЛА ПРИ НАБИВКИ ТКАНЕЙ

Шарипов Музафар Самандарович, канд. техн. наук, доцент кафедры химии, Бухарский государственный университет, факультет естественных наук, 200117, Узбекистан, г. Бухара, ул. М. Икбала, 11, E-mail: msSharipov@bk.ru

Шадиева Шоира Шухратовна, магистрант кафедры химии, Бухарский государственный университет, факультет естественных наук, 200117, Узбекистан, г. Бухара, ул. М. Икбала, 11, E-mail: ximiya@mail.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что полимерные материалы все более широко применяются в народном хозяйстве, в том числе в текстильной промышленности при процессе печатании хлопчатобумажных тканей. Разработка водорастворимых загустителей обладающих специфическими свойствами: вязкостные характеристики, текучесть, пластичность, тиксотропное и сорбционное способности, адгезия к волокнам, бактериоцидность имеют важное значение в развитии химии и технологии загущающих материалов. На современном этапе, в текстильной промышленности в процессе печатания в качестве загустки ежегодно используется большое количества привозных компонентов, которые сильно сказывается на себестоимости получаемых хлопчатобумажных тканей. В связи с этим актуальной задачей является разработка технологии получения высокоэффективных загустителей на основе местных водорастворимых сырьевых ресурсов, применяемых в процессе набивки хлопчатобумажной ткани. В этом аспекте несомненный интерес представляют окисленный крахмал (ОК), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и гидролизованной полиакрилонитрила (ГИПАН).

Цель работы: заключалась в разработке технологии получения высокоэффективных загустителей на основе водорастворимых природных и синтетических полимеров содержащие функционально активные группы, а также их применение в качестве загусток при набивке хлопчатобумажной ткани.

Методы исследования: методы определения физико-химические прочностные и качественных свойства набивных тканей согласно соответствующих ГОСТов.

Результаты: разработана состав загустителей на основе природных и синтетических полимеров, полученных из местных сырьевых ресурсов, пригодных для использования при набивке тканей. Исследовано технические свойства загустки и физико-химическое прочностные и качественные свойства набивных тканей.

Ключевые слова: окисленный крахмал, полиакрилонитрил, карбоксиметилцеллюлоза, загуститель, краситель, состав, ткань, качество.

USING COMPOSITE MATERIALS THICKENING BASED ON OXIDIZED STARCH AT TEXTILE PRINTING

Muzafar S. Sharipov, Ph.D., Associate Professor of Department of Chemistry, Bukhara State University, Faculty of Natural Sciences, 11, M.Iqbal Street, Bukhara, 200117, Uzbekistan, E-mail: mssharpov@bk.ru
Shoira Sh. Shadiyeva, undergraduate student of Department of Chemistry, Bukhara State University, Faculty of Natural Sciences, 11, M.Iqbal Street, Bukhara, 200117, Uzbekistan, E-mail: ximiya@mail.ru

Relevance of the work. Polymeric materials are more and more widely applied in a national economy, including in the textile industry at process printing of cotton fabrics. Development of water-soluble thickeners possessing specific properties: rheological characteristics, fluidity, plasticity, thixotropic and sorption abilities, adhesion to fibers, bactericidal have great value in development of chemistry and technology thickening materials. At the present stage, in the textile industry during printing as thickener it is annually used big amounts of imported components which strongly affect the cost price of received cotton fabrics. In this connection an actual problem is development of technology of reception of highly effective thickeners on the basis of the local water-soluble source of raw materials applied during stuffing of a cotton fabric. In this aspect doubtless interest represent the oxidized starch (OS), sodium salt carboxymethylcellulose (NaCMC) and hydrolyzed polyacrylonitrile (HYPAN).

The main aim of the study: to development of technology of reception of highly effective thickeners on the basis of water-soluble natural and synthetic polymers containing functionally active groups, and also their application as загусток at stuffing a cotton fabric.

The methods used in the study: method of investigation of physical-chemical hardness and quality properties of a printed fabric agreeing with GOSTs.

The results: the contain of thickener based on natural and synthetic polymers, obtained from domestic raw resources, for usage at the process of fabric printing. Technical properties of thickener and physical-chemical hardness and quality properties of fabrics are investigated.

Key words: oxidized starch, polyacrylonitril, carboxymethylcellulose, thickener, dye, contain, fabric, quality.

На отечественных текстильных предприятиях из-за отсутствия собственного ассортимента используются либо дорогие импортные модифицированные крахмалы, либо более доступный и дешевый нативный крахмал, что отрицательно сказывается на качестве печати. Кроме того, приготовление загусток из немодифицированного крахмала требует длительной термической обработки, что сопряжено со значительными энергозатратами. В зарубежной текстильной промышленности нативный крахмал не применяется в качестве загустки. Предлагаются как загустители различные марки модифицированных крахмалов: сольвитоза (Нидерланды), сольвитексы, эмпринты СЕ ("EmSt", Германия), присуланы ("СНТ", Германия) и т.д. [1–3].

Вот уже несколько лет на кафедре «Общая химия» проводятся лабораторные исследования по разработке технологии получения высокоэффективных загущающих композиций для текстильной промышленности и получен государственный грант Республики Узбекистан по фундаментальным исследованиям предусмотренных в период 2011-2014 гг. Применение предлагаемой полимерной системы на основе окисленного нами крахмала в качестве загустки направлено на повышение колористических свойств ткани и улучшению грифа при печати с активными красителями. В ходе испытаний было приготовлено более 1 т загустки на основе разработанной композиции, использованной при печати с активными красителями [4].

Составы разработанной и традиционно-применяемой в производстве загусток приведены в табл. 1. Остальные компоненты приготовления печатной краски проводили по известной методике [5].

Как показали результаты исследований, правильно выбранной загуститель и другие составляющие полимерной системы придают печатной краске достаточную вязкость, яркость и прочность окраски, пластичность, а также другие свойства (табл. 2 и табл. 3).

Набивка тканей проводилась по технологическому режиму текстильного предприятия, в котором испытано разработанный загуститель. Результаты производственных испытаний представлены в табл. 2.

Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что наиболее прочная окраска к физико-химическим воздействиям достигаются при использовании печатного загустителя, на основе ОК, ГИПАН и NaKMЦ.

Таблица 1

Составы загустителей для набивки хлопчатобумажных тканей

Предлагаемая загустка, г/кг		Применяемые загустки в производстве, г/кг			
Окисленный крахмал	60	Альгинат натрия	25	Крахмал	90
КМЦ	2,0	Бикарбонат натрия	10	Силикат натрия	3
ГИПАН	1,2	Мочевина	100	Лудиголь	10
Унифлок	1	Вода	до 1кг	Вода	до 1кг
Мочевина	100				
Лудиголь	10				
Вода	до 1кг				

Таблица 2

Качественные характеристики набивных тканей с активными красителями

Загустка, краситель	Светлота L (концентрация красителя 40 г/кг)	Смываемость загустителя, %	Показатель мягкости, %
Альгинат СМТ («СНТ», Германия)			
Активный красный 6С	43,4	97	96
Ремазоль морской Р-36	42,8	94	95
Ремазоль бирюзовый G	42,5	91	93
Загустка на основе окисленного крахмала, ГИПАН и NaKMЦ			
Активный красный 6С	39,7	92	94
Ремазоль морской Р-36	38,6	90	91
Ремазоль бирюзовый G	40,1	89	88

Таблица 3

Изменение прочностных показателей набивной ткани от типа загустителя

Применяемые загустители при набивке тканей	Класс красителя	Прочностные показатели			
		Анализ к мылу	Анализ к поту	Трению	К стирке
Традиционно применяемы загустители	Холодный	5/4	5/4	5/4	5/3
	Активный	5/4	5/4	5/5	5/5
Новая разработанная загущающая система	Холодный	5/4	5/4	5/4	5/4
	Активный	5/4	5/4	5/4	5/4

Установлено, что разработанные составы полимерной композиции способствует улучшению печатно-технических и реологических свойств загустителя для активных и диазокрасителей. Выяснено, что при использовании предложенной полимерной системы в качестве загустки повышаются прочностные показатели ткани.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы: Рецептура загустки на основе окисленного крахмала, ПАА и КМЦ аналогична по составу и принципам приготовления альгинатной загустки, используемой на фабрике. При печатании предлагаемой загусткой по прочности к мокрым и сухим трениям, а также к стирке находится одинаковом уровне альгинатным загусткам. Техничко-экономические показатели от внедрения разработанной загустки на основе окисленного крахмала, ГИПАН и NaKMЦ свидетельствуют об экономической целесообразности применении данной разработки.

Список литературы

1. Ragheb A.A., El-Sayiad H.S., Hebeish A. Preparation and characterization of carboxymethyl starch (CMS) products and their utilization in textile printing. Starch/Stärke. 1997. Vol. 49. P.238–245.
2. Морыганов А. П., Захаров А. Г., Живетин В. В. Перспективные полимерные материалы для химико-текстильного производства // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI. № 1. С. 58–66.
3. Некрасова В.В. Разработка новых загущающих систем на основе эфиров целлюлозы и крахмала для текстильной печати: автореферат дисс... канд. техн. наук. Иваново, 2010. 15 с.
4. Шарипов М.С., Яриев О.М., Равшанов К.А. Степень фиксации активных красителей при печатании с композиционным загустителем на основе окисленного крахмала // Композиционные материалы. Ташкент. 2007. № 3. С. 93–95.
4. Белокурова, О.А., Щеглова, Т.Л. Перспективные технологии, материалы и оборудование для текстильной печати: учеб. пособие / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2008. 72 с.

References

1. Ragheb A.A., El-Sayiad H.S., Hebeish A. Preparation and characterization of carboxymethyl starch (CMS) products and their utilization in textile printing. Starch/Stärke. 1997. Vol. 49. P.238–245.
2. Moryganov A. P., Zaharov A. G., Zhivetin V. V. Perspektivnye polimernye materialy dlya himiko-tekstil'nogo proizvodstva // Rossijskij himicheskij zhurnal. 2002. T. XLVI. No 1. S. 58–66.
3. Nekrasova V.V. Razrabotka novyh zaguschayuschih sistem na osnove `efirov cellyulozy i krahmala dlya tekstil'noj pechati: avtorefat diss... kand. tehn. nauk. Ivanovo, 2010. 15 s.4. Sharipov M.S., Yariev O.M., Ravshanov K.A. Stepen' fiksacii aktivnyh krasitelej pri pechatanii s kompozicionnym zagustitelem na osnove okislennogo krahmala // Kompozicionnye materialy. Tashkent. 2007. No 3. S. 93–95.
4. Belokurova, O.A., Scheglova, T.L. Perspektivnye tehnologii, materialy i oborudovanie dlya tekstil'noj pechati: ucheb. posobie / Ivan. gos. him.-tehnol. un-t. Ivanovo. 2008. 72 s.

УДК 541.183:546.261.577.112.0883

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАОЛИНИТА И ЕГО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ

Шапкин Николай Павлович, д-р хим. наук, профессор кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, 690000, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, E-mail: npshapkin@gmail.com

Матвейкин Матвей Юрьевич, студент Школы естественных наук, Дальневосточный федеральный университет, 690000, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, E-mail: matveykin.my@dvfu.ru

Разов Валерий Иванович, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры теоретической и ядерной физики, Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, 690000, г. Владивосток, ул. Суханова, 8, E-mail: razov.vi@dvfu.ru

Майоров Виталий Юрьевич, канд. хим. наук, науч. сотр., Институт химии ДВО РАН, Лаборатория сорбционных процессов, 690000, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, E-mail: 024205@inbox.ru

Хальченко Ирина Григорьевна, старший преподаватель кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, 690000, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27, E-mail: khalch@mail.ru

Актуальность работы: в настоящее время одним из наиболее эффективных методов при получении новых типов присадок к машинным маслам, наполнителей полимерных материалов, для создания органо-неорганических композитов становится модификация поверхности слоистых силикатов с помощью различных реагентов, элементоорганических соединений, полимеров.

Цель работы: исследование каолинита и его модифицированных форм с помощью физико-химических методов. Методы исследования: состав и структура материалов были изучены с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, позитронно-аннигиляционной спектроскопии. Величина и структура поверхности были изучены с помощью физической адсорбции азота (БЭТ, Лэнгмюр), растровой электронной микроскопии.

Результаты: при кислотной обработке образцов глины Сухоложского месторождения происходит эксфолиация на наноуровне, что приводит к повышению их адсорбционной способности.

Ключевые слова: каолинит, кислотная модификация, адсорбция, обжиг, глина.

STUDY OF PHYSIC-CHEMICAL PROPERTIES OF KAOLINITE AND ITS MODIFIED FORMS

Nikolay P. Shapkin, D.Sc., Professor of Department of General, Inorganic and Elementoorganic Chemistry, Far Eastern Federal University, School of Natural Sciences, 27, Oktyabrskaya Street, Vladivostok, 690000, Russia, E-mail: npshapkin@gmail.com

Matvey Y. Matveykin, student of the School of Natural Sciences, Far Eastern Federal University, 27, Oktyabrskaya Street, Vladivostok, 690000, Russia, E-mail: matveykin.my@dvfu.ru

Valeriy I. Razov, Ph.D., Associate Professor of the Department of Theoretical and Nuclear Physics, Far Eastern Federal University, School of Natural Sciences, 8, Sukhanova Street, Vladivostok, 690000, Russia, E-mail: razov.vi@dvfu.ru

Vitaliy Y. Mayorov, Ph.D., Researcher, Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Laboratory of sorption processes, 159, Centennial Prospect, Vladivostok, 690000, Russia, E-mail: 024205@inbox.ru

Irina G. Khalchenko, Senior Lecturer of Department of General, Inorganic and Elementoorganic Chemistry, Far Eastern Federal University, School of Natural Sciences, 27, street, Vladivostok, 690000, Russia, E-mail: khalch@mail.ru

Relevance of the work: nowadays one of the most effective methods for obtaining new types of additives for engine oils, fillers of polymer materials to create organic-inorganic composites becomes a modification of the surface of layered silicates using various reagents, organometallic compounds, polymers.

The main aim of the study: to investigate the kaolinite and its modified forms by physico-chemical methods.

The methods used in the study: the composition and the structure of materials were studied using X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, positron annihilation spectroscopy. The size and surface structure were studied by nitrogen physisorption, scanning electron microscopy.

The results: in the acid treatment of the samples of clay of Sukhoi Log deposit an exfoliation at the nanoscale occurs, which leads to the increase in the adsorption capacity.

Key words: kaolinite, acid modification, adsorption, roasting, clay.

В настоящее время одним из наиболее эффективных методов при получении новых типов присадок к машинным маслам [1], наполнителей полимерных материалов [2, 3], для создания органно-неорганических композитов [4, 5] становится модификация поверхности слоистых силикатов с помощью различных реагентов [6], элементоорганических соединений [7], полимеров [8].

Каолиниты относятся к классу слоистых силикатов, в структуре которых имеются два слоя, структура 1:1. Наличие ионов Fe^{+3} в октаэдрических позициях структуры приводит к низкотемпературному эндоэффекту (600 °C), соответствующего дегидроксидации минерала.

В работах Бельчинской Л. М., Козлова К. А. была показана зависимость величины адсорбции от степени обработки кислотой каолинита, при этом суммарный объем пор менялся независимо от степени воздействия [9, 10]. Поэтому целью данной работы явилось систематическое исследование каолинита и его кислотно-модифицированных форм с помощью физико-химических методов.

В качестве образца была выбрана глина Богдановского Сихоложского месторождения (Сибирь). Состав глины был определен с помощью рентгенофазового анализа: $\text{Al}_2\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_9$ (60 %) и SiO_2 (40 %).

Элементный анализ исходного вермикулита и его модифицированных форм проводили с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного дифрактометра «EDX-800-HS» (фирмы «Shimadzu»). Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав образцов глины (исходной и после прокаливания)

Образец	Содержание элементов, %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO
Глина исходная	39,0	56,1	1,97	1,59	0,80	0,2
Глина, прокаленная при 600–700 °С	37,3	58,2	1,83	1,57	0,65	0,2

Исходную глину предварительно прокалили при температуре, равной 700 °С, так как после прокаливания значительно облегчаются процессы фильтрации. В этой связи были исследованы процессы модификации и характеристики исходной и прокаленной глины. Известно, что при обжиге происходит агломерация и агрегация, в большей степени, за счет ионов Al⁺³ которые вступают во взаимодействие, образуя новые связи: Al–O–Si. Это также подтверждается, как данными определения удельной поверхности образцов по адсорбции азота, так и данными порометрии, представленными в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика образцов глины

Образец	Удельная поверхность (Лэнгмюр), м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Глина природная	65,9	0,091	8–9
Глина, обожженная при 700 °С	49,0	0,095	11–12

Данные растровой электронной микроскопии подтверждают спекание на наноуровне, которое отсутствует на микроуровне. При этом характер ИК-спектров изменяется. Изменение внутреннего объема подтверждается данными адсорбции красителей, представленными в табл. 3.

Таблица 3

Данные адсорбции красителей

Образец	Максимальная сорбция красителей, мг/г		Плотность, г/см ³
	бриллиантовый зеленый	бромфеноловый синий	
Исходная глина	41,6	14,7	2,24
Прокаленная глина	8,3	0	2,25

Максимальная величина сорбции красителей падает непропорционально изменению величины удельной поверхности (табл. 2, 3).

Было исследовано влияние концентрации соляной кислоты (6, 12, 36 %) на образцы исходной и прокаленной глины. При обжиге происходит агломерация наночастиц (переход в муллит), и это заметно влияет на скорость и глубину проникновения кислоты после обжига. Для природной глины содержание SiO₂ незначительно повышается, при этом наблюдается уменьшение содержания Al₂O₃ с увеличением концентрации кислоты, что подтверждается литературными данными [11]. В то же время, извлечение алюминия (55 %) из исходной глины резко увеличивается с увеличением концентрации кислоты, а содержание оксида кремния возрастает почти пропорционально (48 %).

Обработка кислотой любой концентрации приводит, согласно данным ИК-спектроскопии, к разрушению кристаллической части каолинита. Данные РФА показывают наличие кварца, содержание которого резко возрастает в случае образца исходной глины при увеличении концентрации кислоты. При адсорбции индикаторов разной природы было показано, что обработка кислотой, независимо от концентрации, приводит к отсутствию адсорбции кислотного (бромфенолового синего) красителя и к различной величине

адсорбции основного (бриллиантового зеленого) красителя в зависимости от концентрации кислоты при обработке.

Как показали исследования модифицированных образцов глины Сухоложского месторождения, при обработке кислотой происходит эксфолиация на наноуровне, что приводит к повышению адсорбционной способности, как исходной, так и прокаленной, образцов глины. Это также подтверждается данными измерения величины удельной поверхности, величин удельного объема пор всех образцов глины.

Модифицированные образцы глины были исследованы также с помощью позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Полученные результаты убедительно свидетельствуют о том, что при кислотной обработке значительную роль играет наноструктура микрокристаллитов глины. В природной глине границы зерен на наноуровне более отчетливо выражены, в то время как для прокаленной глины этого нет. Для прокаленной глины кислотная обработка меняет средний размер частиц в 6,3 раза, тогда как для природной глины – в 1,6 раза.

Таким образом, образцы прокаленной глины более значительно подвергаются воздействию кислоты, при этом изменения $S_{уд.}$, $V_{уд.}$ пропорциональны степени воздействия, в отличие от образцов природной глины.

Проведены трибоиспытания полученных модифицированных каолинитов. Коэффициент трения присадок на их основе ниже коэффициента трения присадок на основе кислотно-модифицированного вермикулита в 2,7 раза, а на основе вермикулита, модифицированного полифенилсилоксаном – в 5 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Министерства образования и науки РФ №4.1517.2014/К.

Список литературы

1. Шапкин Н. П. Органомодифицированные алюмосиликаты как геомодификаторы трения / Н. П. Шапкин, Л. Б. Леонтьев, В. В. Короченцев, А. Л. Шкуратов // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. № 10. С. 1570–1576.
2. Голубева О. Ю. Нанокompозиты на основе полиимидных термопластов и магниево-силикатных наночастиц со структурой монтмориллонита / О. Ю. Голубева, В. Е. Юдин, А. Л. Диденко, В. М. Светличный, В. В. Гусаров // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 1. С. 106–110.
3. Голубева О. Ю. Гибридные наноструктуры на основе слоистых силикатов и азотсодержащих органических соединений / О. Ю. Голубева, О. С. Доманова, В. Л. Уголков, В. В. Гусаров // Журнал органической химии. 2007. Т. 77. № 2. С. 246–251.
4. Le Baron P. C. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview / P. C. Le Baron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia. // Appl. Clay. Sci. 1999. Vol. 15. P. 11–29.
5. Biswas M. Recent progress in synthesis and avaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites / M. Biswas, S. Sinha Ray // Adv. Polym. Sci. 2001. Vol. 155. P. 167–221.
6. Шапкин Н. П. Исследование сорбционных свойств модифицированного слоистого силиката / Н. П. Шапкин, В. Ю. Майоров, Л. Б. Леонтьев, А. Л. Шкуратов, В. Я. Шапкина, И. Г. Хальченко // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 6. С. 798–804.
7. Шапкин Н. П. Исследование строения модифицированных вермикулитов различными физико-химическими методами // Н. П. Шапкин, И. Г. Хальченко, В. И. Разов, В. В. Короченцев // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 9. С. 10–18.
8. Sinha Ray S. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world / S. Sinha Ray, M. Bousmina // Progress Mater. Sci. 2005. Vol. 50. P. 962–1079.
9. Стрельникова О. Ю. Адсорбция формальдегида из водного раствора на природных и модифицированных минеральных сорбентах / О. Ю. Стрельникова, Л. И. Бельчинская, Н. А. Ходосова // Научные ведомости. Сер. Естеств. науки. 2011. Т. 16. № 15 (110). С. 103–108.
10. Бельчинская Л. И. Изучение структурных и адсорбционных характеристик при активации и модификации природных силикатов / Л. И. Бельчинская, К. А. Козлов, А. Б. Бондаренко, Г. А. Петухова, М. Л. Губкина // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2007. Т. 7 № 4. С. 571–576.
11. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. Киев, Из-во АН УССР. 1975. 380 с.

References

1. Shapkin N. P. Organomodificirovannye alyumosilikaty kak geomodifikatory treniya / N. P. Shapkin, L. B. Leont'ev, V. V. Korochencev, A. L. Shkuratov // Zhurnal prikladnoj himii. 2012. T. 85. No 10. S. 1570–1576.
2. Golubeva O. Yu. Nanokompozity na osnove poliimidnyh termoplastov i magnievo-silikatnyh nanochastic so strukturoj montmorillonita / O. Yu. Golubeva, V. E. Yudin, A.L. Didenko, V.M. Svetlichnyj, V.V. Gusarov // Zhurnal prikladnoj himii. 2007. T. 80. No 1. S. 106–110.
3. Golubeva O. Yu. Gibridnye nanostruktury na osnove sloistyh silikatov i azotsoderzhaschih organicheskikh soedinenij / O. Yu. Golubeva, O. S. Domanova, V.L. Ugolkov, V.V. Gusarov // Zhurnal organicheskoy himii. 2007. T. 77. No 2. S. 246–251.
4. Le Baron P. C. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview / P. C. Le Baron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia. // Appl. Clay. Sci. 1999. Vol. 15. P. 11–29.
5. Biswas M. Recent progress in synthesis and avaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites / M. Biswas, S. Sinha Ray // Adv. Polym. Sci. 2001. Vol. 155. P. 167–221.
6. Shapkin N.P. Issledovanie sorbcionnyh svojstv modificirovannogo sloistogo silikata / N.P. Shapkin, V.Yu. Majorov, L.B. Leont'ev, A.L. Shkuratov, V.Ya. Shapkina, I.G. Hal'chenko // Kolloidnyj zhurnal. 2014. T. 76. No 6. S. 798–804.
7. Shapkin N.P. Issledovanie stroeniya modificirovannyh vermikulitov razlichnymi fiziko-himicheskimi metodami // N.P. Shapkin, I.G. Hal'chenko, V.I. Razov, V.V. Korochencev // Himicheskaya promyshlennost' segodnya. 2014. No 9. S. 10–18.
8. Sinha Ray S. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world / S. Sinha Ray, M. Bousmina // Progress Mater. Sci. 2005. Vol. 50. P. 962–1079.
9. Strel'nikova O.Yu. Adsorbciya formal'degida iz vodnogo rastvora na prirodnyh i modificirovannyh mineral'nyh sorbentah / O. Yu. Strel'nikova, L. I. Bel'chinskaya, N. A. Hodosova // Nauchnye vedomosti. Ser. Estestv. nauki. 2011. T. 16. No 15 (110). S. 103–108.
10. Bel'chinskaya L.I. Izuchenie strukturnyh i adsorbcionnyh harakteristik pri aktivacii i modifikacii prirodnyh silikatov / L. I. Bel'chinskaya, K. A. Kozlov, A. B. Bondarenko, G. A. Petuhova, M. L. Gubkina // Sorbc. i hromatogr. processy. 2007. T. 7 No 4. S. 571–576.
11. Tarasevich Yu.I. Adsorbciya na glinistyh mineralah / Yu. I. Tarasevich, F. D. Ovcharenko. Kiev, Iz-vo AN USSR. 1975. 380 s.

УДК 544.723.2:544.23

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ В ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ СРЕДАХ

Шевченко Владимир Григорьевич, д-р хим. наук, заведующий лабораторией физико-химии дисперсных систем, Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

Чупова Ирина Анатольевна, науч. сотр. лаборатории физико-химии дисперсных систем, Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, E-mail: chupova@ihim.uran.ru

Актуальность работы обусловлена широким спектром применения алюминиевых сплавов в различных областях промышленности и необходимостью получения сведений об устойчивости и активности сплавов в различных окислительных средах. Цель работы заключалась в получении экспериментальных данных о кинетике процессов, протекающих на поверхности порошков алюминиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами (барий, кальций) в результате их взаимодействия с кислородом воздуха, с модельной газовой смесью (10 % CO, 15 % O₂, 75 % N₂), с водой. Исследования проводились с использованием методов высокотемпературной дериватографии, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, РФЭС, рентгенофазового, газохроматографического и химического анализов. Скорость реакции взаимодействия ультрадисперсных порошков сплавов с водой изучали волюмометрическим методом по объему выделяющегося водорода, удельная поверхность определялась методом тепловой десорбции аргона. Экспериментально установлено наличие значительной сегрегации бария и кальция на поверхности алюминиевых порошков. Содержание бария и кальция на поверхности частиц почти на два порядка превышает их содержание в объеме.

Легирование алюминия Ba и Ca увеличивает полноту и скорость окисления дисперсных сплавов алюминия как в воздушной, так и в газовой среде. Неоднородность структуры металлического ядра порошка и продуктов взаимодействия на поверхности способствуют нарушению сплошности барьерного слоя и повышению реакционной активности исследуемых металлических систем. В процессе нагрева исследуемых систем в модельной газовой смеси в сплавах Al-ЩЗМ параллельно с процессом окисления CO, наблюдается и взаимодействие с кислородом за счет образования дефектов в оксидной оболочке. В химический акт вовлекаются, как металлическая составляющая частицы, так и сложная по составу оксидная пленка. Такой характер функционирования исследуемых порошков определяет их свойства в сложных сопряженных процессах окисления CO до CO₂. Реакционная активность изменяется в широких пределах в зависимости от легирующего элемента, его содержания, структуры поверхности и величины удельной поверхности порошка сплава. Применение исследованных каталитических систем в реакции окисления оксида углерода(II) позволяет значительно снизить содержание CO в исходной модельной газовой смеси. Высокая поверхностная и химическая активность бария и кальция позволяет активизировать процесс окисления в воде порошков на основе алюминия, наличие щелочной среды приводит к разрушению оксидной пленки и ускорению выделения водорода, а также к повышению полноты протекания процесса, практически до полного окисления металла.

Ключевые слова: порошки алюминия, щелочноземельные металлы, воздух, вода, реакционная активность, легирование.

INFLUENCE OF MODIFYING OF ALUMINIUM ALLOYS SHCHELOCHNOZEMELNY METALS ON THEIR STABILITY IN GAS AND LIQUID ENVIRONMENTS

Vladimir G. Shevchenko, D.Sc., Professor, Head of the Laboratory of Physical Chemistry of Dispersed Systems, Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 91, Street Pervomayskaya, Ekaterinburg, 620990, Russia, E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

Irina A. Chupova, Researcher, Laboratory of physico-chemistry of dispersed systems, Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 91, Street Pervomayskaya, Ekaterinburg, 620990, Russia, E-mail: chupova@ihim.uran.ru

Relevance of the work is due to a wide range of applications of aluminum alloys in various fields of industry and the need to obtain information about the stability and activity of various alloys in oxidizing environments. Objective was to obtain experimental data on the kinetics of the processes occurring on the surface of the aluminum alloy powders with alkaline earth metals (barium, calcium) due to their interaction with oxygen, with a model of the gas mixture (10 % CO, 15 % O₂, 75 % N₂), with water. The studies were conducted using the methods of high-derivatography, electron microscopy, infrared spectroscopy, XPS, XRD, gas chromatography and chemical analyzes. The speed of the reaction of ultrafine powders with water alloys studied volumetric method in terms of generated hydrogen, the specific surface area was determined by thermal desorption of argon. Experimentally established the existence of a significant segregation of barium and calcium on the surface of aluminum powder. Contents of barium and calcium to the particle surface by almost two orders of magnitude greater than the volume of their contents. Alloying aluminum Ba and Ca increases the completeness and speed of the oxidation of aluminum alloys dispersed in air or in a gaseous environment. The heterogeneity of the structure of the metallic core and powder products of the interaction on the surface contribute to discontinuity of the barrier layer and increase the reactivity of metallic systems studied. During heating in the model systems studied in the gas mixture SCHZM alloys Al-parallel with the oxidation of CO observed interaction with oxygen due to the formation of defects in the oxide shell. In an act of chemical involved, as a metal component particles and complex composition oxide film. This character of the functioning of the investigated powders determines their properties in complex conjugate the oxidation of CO to CO₂. Reaction activity varies widely depending on the alloying element, its content and the surface structure of the specific surface of the alloy powder. Use of the catalyst systems investigated in the oxidation reaction of carbon oxide(II) can significantly reduce the content of CO in the initial gas mixture model. The high surface reactivity and barium and calcium leads to the activation of the oxidation process in the water-based powders, aluminum, an alkaline medium leads to the destruction of the oxide film and accelerate release of hydrogen and to improve the completeness of the process to almost completely oxidize the metal.

Key words: powders of aluminum, alkaline earth metals, air, water, the reaction activity alloying.

Алюминий и его сплавы широко применяются в целом ряде отраслей промышленности. В связи с развитием нанотехнологий, расширяются возможности получения материалов с заданными свойствами. Порошки алюминия, обладая высокими энергетическими характеристиками горения, эффективно используются в различных

энергетических конденсированных системах [1]. Алюминий также применяется в водородной энергетике, являясь безопасным и эффективным источником получения водорода при взаимодействии с водой [2, 3]. Синтезированные сплавы системы Al-ЩЗМ могут применяться в качестве каталитически активных систем и носителей катализаторов в реакции глубокого окисления оксида углерода(II).

Данная работа посвящена исследованию химической устойчивости и активности порошков сплавов на основе алюминия, легированных ЩЗМ (Са и Ва), в условиях их окисления в воздушной среде и в модельной газовой смеси (10 % CO, 15 % O₂, 75 % N₂). Проведена экспериментальная оценка влияния модифицирующих добавок ЩЗМ на кинетику взаимодействия сплавов алюминия с водой.

Исследования проводились с использованием методов дериватографии, электронной микроскопии, масспектрометрии, рентгенофазового анализа, ИК-спектрометрии. Аттестация поверхности частиц порошка проводилась методом РФЭС, удельную поверхность определяли методом тепловой десорбции аргона. Скорость реакции взаимодействия ультрадисперсных сплавов с водой изучали волюмометрическим методом по объему выделяющегося водорода.

Алюминий является химически активным металлом [4], но на воздухе быстро покрывается тонкой и плотной пленкой оксида, которая предотвращает его дальнейшее окисление, как в воздушной, так и в водной среде. Наличие барьерного слоя оксида приводит к тому, что дальнейшее течение реакции определяется уже не собственно химической реакцией, а является функцией свойств и состава продуктов окисления.

Известно, что вода является окислителем для целого ряда металлов. Реакция окисления водой алюминия представляется особенно важной в целях получения чистого водорода и тепловой энергии, однако прочная оксидная пленка создает диффузионные ограничения в процессе окисления. Одним из наиболее перспективных направлений управления реакционной способностью дисперсного алюминия, является легирование его металлами, способными изменить как свойства металлического ядра частиц порошка, так и свойства его поверхности. При изучении устойчивости порошков алюминия и их сплавов с щелочноземельными элементами в условиях окислительной среды (воздух, модельная газовая смесь, вода), установлены физико-химические параметры, определяющие реакционную активность поверхности частиц дисперсных сплавов.

Экспериментально установлено наличие значительной сегрегации бария и кальция на поверхности алюминиевых порошков. Содержание бария и кальция на поверхности частиц почти на два порядка превышает их содержание в объеме. Высокая поверхностная и химическая активность бария и кальция позволяют активизировать процесс окисления легированных порошков алюминия как на воздухе, так и в воде. Наличие щелочной среды приводит к разрушению оксидной пленки и ускорению выделения водорода, а также к повышению полноты протекания процесса, практически до полного окисления металла. Экспериментальным путем авторами установлены пределы количественного содержания добавки, оказывающие влияние на получения положительного технического результата.

С целью создания эффективных катализаторов очистки выхлопных газов автотранспорта и газовых выбросов промышленных предприятий от оксида углерода(II) путем его избирательного окисления, исследованы свойства порошков системы Al-ЩЗМ в реакции глубокого окисления оксида углерода(II). Исследования показали, что реакционная активность дисперсных алюминиевых сплавов изменяется в широких пределах в зависимости от легирующего элемента, его содержания и величины удельной поверхности порошка сплава. Установлено влияние поверхностной активности легирующего элемента (Са, Ва) на конверсию CO. Было показано, что неравновесный характер обменов (массо- и электроно-) между оксидной пленкой и ядром частиц сплавов, процессы сегрегации легирующих металлов, межчастичные взаимодействия формируют структуру с повышенной

поверхностной энергией и реакционной способностью в сорбции и катализе. Во взаимодействие вовлекаются, как металлическая составляющая частицы, так и сложная по составу оксидная пленка, параллельно с окислением СО идет и процесс окисления самого металла. Полученные экспериментальные данные говорят о возможности использования алюминиевых сплавов, легированных кальцием и барием, в качестве носителей более стабильных и эффективных катализаторов, содержащих металлы платиновой группы. Перспективными являются результаты по использованию исследованных сплавов в водородной энергетике.

Список литературы

1. Цуцуран В.И. Военно-технический анализ и перспективы развития ракетных топлив. / Цуцуран В.И., Петрухин П.В., Гусев С.А. М.: МО РФ, 1999. 201с.
2. Иванов В.Г. Макрокинетика окисления ультрадисперсного алюминия в жидкой фазе/ Иванов В.Г., Сафронов М.Н., Гаврилюк О.В. // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 2. С. 57–61.
3. Долгих Т.Н. Исследование образования водорода при взаимодействии сплавов алюминия с водой. / Долгих Т.Н., Трошенкин Б.А. // Проблемы машиностроения. 1983. Вып. 20. С. 70–72.
4. Кнунянц И.Л. Химия. Большой энциклопедический словарь / Гл. ред. Кнунянц И.Л. М.: Большая Российская энциклопедия, 2000. 792 с.

References

1. Cucuran V.I. Voennotehnicheskij analiz i perspektivy razvitiya raketnyh topliv. / Cucuran V.I., Petruhin P.V., Gusev S.A. M.: MO RF, 1999. 201s.
2. Ivanov V.G. Makrokinetika okisleniya ul'tradispersnogo alyuminiya v zhidkoj faze/ Ivanov V.G., Safronov M.N., Gavriljuk O.V. // Fizika goreniya i vzryva. 2001. T. 37. No 2. S. 57–61.
3. Dolgih T.N. Issledovanie obrazovaniya vodoroda pri vzaimodejstvii splavov alyuminiya s vodoj. / Dolgih T.N., Troshen'kin B.A. // Problemy mashinostroeniya. 1983. Vyp. 20. S. 70–72.
4. Knunyanc I.L. Himiya. Bol'shoj `enciklopedicheskij slovar' / Gl. red. Knunyanc I.L. M.: Bol'shaya Rossijskaya `enciklopediya, 2000. 792 s.

УДК 53.091

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ПОСЛЕДУЮЩИЙ СИНТЕЗ ТЕПЛОВЫМ ВЗРЫВОМ ПОРОШКОВОЙ СИСТЕМЫ ТИТАН – НИКЕЛЬ

Шкода Ольга Александровна, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. отдела структурной макрокинетики, Томский Научный Центр, СО РАН, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 10/3,
E-mail: caryll@english.tsc.ru

Проведено экспериментальное исследование влияния режимов предварительной механической активации (МА) на синтез в режиме теплового взрыва для порошковой смеси титан – никель. Цель работы – изучить влияние внутреннего строения порошковой смеси на условия синтеза продукта. Изучено внешнее и внутреннее строение агломератов, гранулометрический состав порошковой смеси после различного времени МА, температурные характеристики последующего теплового взрыва и синтезированный продукт. Выявлены периодические изменения порошковой смеси, возникающие в механоактиваторе, которые оказывают воздействие на характеристики последующего теплового взрыва.

Ключевые слова: механическая активация, титан, никель, структура, синтез, тепловой взрыв.

THE INFLUENCE OF REGULATIONS OF MECHANICAL ACTIVATION ON SYNTHESIS BY THERMAL EXPLOSION OF POWDER SYSTEM TITANIUM – NICKEL

Olga A. Shkoda, Ph.D., Senior staff scientist, department for structural macrokinetics, Tomsk Science Centre, Tomsk Division, Russian Academy Sciences, 10/3, Akademicheskii Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: caryll@english.tsc.ru

The paper presents an experimental study of the influence of the regulations of preliminary mechanical activation (MA) on synthesis of powder mixture of titanium – nickel with use thermal explosion. The study objective is to investigate the powder mixture structure influence on different parameters of synthesis. The external and internal structure of the agglomerates, grain-size composition of the powder mixture after different time of MA, temperature characteristics of the subsequent thermal explosion and the synthesized product were studied. The periodic changes of the powder mixture having place during MA makes an impact on the characteristics of the subsequent thermal explosion.

Key words: mechanical activation, titanium, nickel, structure, synthesis, thermal explosion

Использование предварительной МА получило использование, как этап перед проведением СВС [1] и для управления процессом, с целью получения нужного синтезированного продукта. Изменяя условия МА можно воздействовать на структуру порошковой смеси, тем самым, влиять на режимы (жидкофазный, твердофазный) последующего горения и продукты синтеза [2, 3]. Во время МА происходит целый спектр явлений, который оказывает разнообразное и часто одновременное влияние на механоактивируемую порошковую смесь. [4, 5].

МА порошковой смеси титана и никеля стехиометрического состава TiNi проводили в планетарной мельнице М-3 с энергонапряженностью 45 г в среде аргона и дискретным набором времени 30 с. МА +5 мин. охлаждение на воздухе (режим 1) и в высоконапряженной планетарной мельнице МПВ с энергонапряженностью 60 г, водяным охлаждением барабанов, воздушной средой МА и непрерывным активированием (режим 2). После МА проводили СВС в режиме теплового взрыва на экспериментальной установке постоянного объема в среде аргона. Измерение температур осуществляли в центре образца хромель-алюмелевой термопарой. Из термограмм определяли характеристические температуры теплового взрыва, такие как критическая и максимальная температуры взрыва. Структуру и состав исследуемых порошковых смесей исследовали методами растровой электронной микроскопии (Philips SEM515), оптической металлографии (Axiovert200M) и рентгенофазового анализа (Дрон-Ум).

Для обоих режимов изменения характеристических температур носят качественно похожий характер. Значения критических температур имеют общую тенденцию к снижению с колебанием значений при 4–6 мин. МА для режима 1 и 3–5 мин. МА для режима 2. Похожий скачок значений наблюдается и в максимальных температурах. Скачкообразные температурные изменения при некоторых значениях МА не зависят от среды активации, энергонапряженности мельницы, варианта получения суммарного времени МА. Эти факторы оказывают влияние на детали общего поведения системы, но само скачкообразное изменение при определенном времени МА остается.

Изучение структуры порошков показало, что уже после первых минут активации частицы, как титана, так и никеля потеряли свою первоначальную, исходную форму. Свежеобразованные поверхности частиц очень активны и они начинают слипаться друг с другом, образуя слоистые агломераты. Было проведено исследование изменений размеров агломератов для обоих режимов при различном времени МА. В более энергонапряженной мельнице при непрерывном активировании процесс агломерирования происходит интенсивнее. Периодические изменения в размерах агломератов показывают, что процессы агломерирования и разбивания сформированных слоистых агломератов, чередуясь,

происходят на всем протяжении МА. При режиме 2 такие периоды короче по времени из-за более высокой энергонапряженности мельницы. Высокое содержание мелкой фракции в порошковой смеси дает более высокую температуру горения. Исследование структуры агломератов, сформированных при различном времени МА показало, что толщины слоев порошков меняются так же неравномерно при увеличении времени МА. В процессе МА смеси титана и никеля происходит изменение состава активируемой смеси из-за налипания порошковой смеси, богатой титаном, на стенки мелющих тел и его периодическое последующее возвращение в активируемую смесь при более длительной МА. Исследование структур агломератов, сформированных при различных режимах МА, показало, что толщины слоев агломератов меняются так же неравномерно при увеличении времени МА вне зависимости от режима МА. И основной скачок изменений толщин приходится также на 3–4 мин. МА. Изменения, происходящие в этом интервале МА, оказывают влияние и на процессы, происходящие при последующем тепловом взрыве, которые проявляются при изменениях характеристических температур и в количестве фаз в составе синтезированного продукта [5]. Таким образом, в ходе МА, происходит постоянное, непрерывное изменение слоистых образований, и формирование сложной внутренней структуры слоистых агломератов с меняющимся масштабом гетерогенности. Описанные изменения в структуре смеси порошков в процессе МА оказывает существенное влияние на скорость химического превращения механоактивированных смесей в процессе последующего СВС.

Выводы: Проведение МА в более энергонапряженной мельнице, при непрерывном активировании в воздушной среде приводит к формированию более плотных слоистых агломератов.

Морфологическое, гранулометрическое и микроструктурное исследования порошковой смеси выявили периодичность изменений при формировании слоистых агломератов порошковой смеси.

Сравнительный анализ влияния двух режимов МА, в которых варьировались несколько параметров, показал наличие временного интервала МА (3–5 мин.), в котором происходят заметные изменения в характеристических температурах теплового взрыва, толщинах слоев слоистых агломератов, гранулометрическом составе. Такие изменения связаны с изменением соотношения титана и никеля в механоактивированной смеси, которое происходит из-за периодического налипания части порошковой смеси на мелющие тела и стенки барабана и его возвращением в активируемую смесь. Этот процесс не зависит от условий МА: энергонапряженности мельницы, среды активации, способа набора времени МА и наличия предварительной футеровки.

Список литературы

1. Концепция развития СВС как области научно – технического прогресса. / Под ред. Мержанова А.Г. Черноголовка: Территория, 2003. 368 с.
2. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС–системах I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С.51–68.
3. Итин В.И., Манасевич Е.В. Влияние механоактивации на закономерности СВ синтеза в системе титан – никель // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 5. С.48–51.
4. Shkoda O.A., Raskolenko L. G., Thermal Explosion in Mechanically Activated Ti–Ni Powders: Relationship between Process Parameters and Product Composition // Int. J.of SHS. 2010. Vol. 19. No. 2. P.128–134.
5. Касацкий Н.Г., Шкода О.А., Особенности влияния механической обработки порошковой смеси Ti–Ni на последующий тепловой взрыв.//Физика и химия обработки материалов. 2012. № 5. С.71–75.

References

1. Koncepciya razvitiya SVS kak oblasti nauchno - tehničeskogo progressa. / Pod red. Merzhanova A.G. Chernogolovka: Territoriya, 2003. 368 s.

2. Korchagin M.A., Grigor'eva T.F. Tverdogaznyj rezhim gorenija v mehanicheski aktivirovannyh SVS-sistemah I. Vlijanie prodolzhitel'nosti mehanicheskoj aktivacii na harakteristiki processa i sostav produktov gorenija // Fizika gorenija i vzryva. 2003. T. 39. No 1. С.51–68.
3. Itin V.I., Manasevich E.V. Vlijanie mehanoaktivacii na zakonomernosti CV sinteza v sisteme titan - nikel' // Fizika gorenija i vzryva. 1997. T. 33. No 5. S.48–51.
4. Shkoda O.A., Raskolenko L. G., Thermal Explosion in Mechanically Activated Ti–Ni Powders: Relationship between Process Parameters and Product Composition // Int. J.of SHS. 2010. Vol. 19. No. 2. P.128–134.
5. Kasackij N.G., Shkoda O.A., Osobennosti vlijanija mehanicheskoj obrabotki poroshkovej smesi Ti–Ni na posleduyuschij teplovoj vzryv. //Fizika i himiya obrabotki materialov. 2012. No 5. С.71–75.

УДК 53.091

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ДИНАМИКИ РЕАКЦИОННОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Шкода Ольга Александровна, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. отдела структурной макрокинетики, Томский Научный Центр, СО РАН, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 10/3, E-mail: caryll@english.tsc.ru

Лапшин Олег Валентинович, д-р физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. отдела структурной макрокинетики, Томский Научный Центр СО РАН, 634055, Томск, пр. Академический, 10/3, E-mail: ovlap@mail.ru

Предварительная механическая обработка порошковых смесей является широко используемым способом для стимулирования последующих реакций синтеза различных материалов. Целью работы было найти причины изменений динамики реакционной порошковой смеси во время механической обработки перед самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. В работе проведено экспериментальное исследование явлений, возникающих в процессе механической обработки порошковой смеси никеля и титана. Найдено, что время механообработки оказывает заметное влияние на физико-химические и структурные превращения измельчаемой порошковой смеси, что оказывает воздействие на последующие характеристики синтеза. Во время механической обработки в порошковой смеси формируются слоистые агломераты, состав и структура которых меняется на протяжении всего времени обработки. Методом обратной задачи получена оценка кинетической константы, которая характеризует скорость роста межфазной поверхности в агломератах в процессе механической обработки порошковой смеси. Проведены теоретические расчеты толщины слоев и величины межфазной поверхности в агломерате.

Ключевые слова: механическая обработка, агломерат, порошок, структура, межфазная поверхность, титан, никель.

THE STUDY OF STRUCTURAL DYNAMICS OF THE REACTING POWDER MIXTURE DURING MECHANICAL TREATMENT

Olga A. Shkoda, Ph.D., Senior Researcher, Department for structural macrokinetics, Tomsk Science Centre, Tomsk Division, Russian Academy Sciences, 10/3, Akademichesk Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: caryll@english.tsc.ru

Oleg V. Lapshin, D.Sc., Senior Researcher, Department for structural macrokinetics, Tomsk Science Centre, Tomsk Division, Russian Academy Sciences, 10/3, Akademichesk Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: caryll@english.tsc.ru

Preliminary mechanical treatment of powder mixtures is widely used method for stimulating the subsequent reactions for the synthesis of various materials. The aim of this work was to find the causes of changes in the dynamics of the reacting powder mixture during mechanical treatment before self propagation high-temperature synthesis. The paper presents an experimental study of phenomena arising during mechanical treatment of power mixture of nickel and titanium. It was found that the treatment time has a significant influence on the physico-chemical and structural transformations of the milled powder mixture, which affects on characteristics of the synthesis. The layered agglomerates were formed during the treatment of powder mixture and composition and structure of the agglomerates

had changes throughout the treatment time. The estimation of kinetic constants and the growth rate of the interfacial surface of the agglomerates were found with use method of the inverse problem. Theoretical calculations of the thickness of the layers and the magnitude of the interfacial surface of the agglomerate were carrying out.

Key words: mechanical treatment, agglomerate, powder, structure, interfacial surface, titanium, nickel.

В настоящее время большая часть исследований в этой области посвящена изучению процесса синтеза и состава в предварительно механообработанных порошковых системах [1–5]. Намного меньше работ уделяют внимание исследованию особенностей, возникающих в реакционной смеси непосредственно во время механической обработки (МО).

В работах [6–9] показано, что структуры исходных порошков сильно меняются, образуются слоистые агломераты различного размера, от нескольких нанометров до миллиметров. Происходит постоянное разламывание исходных порошков, агломерированных частиц и одновременное соединение свежесформированными поверхностями в новый слоистый агломерат. Процесс разбивания и образования новых агломератов во время МО осуществляется постоянно. В настоящей работе исследуются закономерности формирования внутреннего строения образованных во время МО слоистых агломератов в порошковой системе Ti – Ni.

В работе использовали порошки титана ПТЭМ1 и никеля марки ПНЭ1, порошковую смесь состава Ti – Ni 55,06 масс.% (стехиометрия TiNi). Механическую обработку проводили в планетарной мельнице М-3 с энергонапряженностью 45 г.в среде аргона. Структуру и состав исследуемых порошковых смесей и продуктов синтеза исследовали методами растровой электронной микроскопии (Philips SEM515) и оптической металлографии (Axiovert200M).

На рис. 1 приведены фотографии сечения агломератов после 2 мин. МО. Слои светлого цвета принадлежат никелю, более темного – титану.

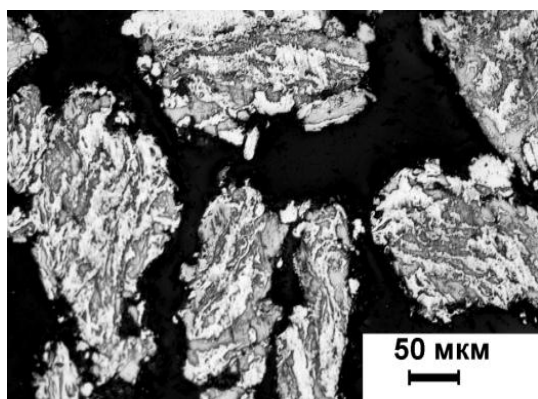


Рис.1. Микрофотография сечения слоистых агломератов, сформированных после 2 мин механической обработки

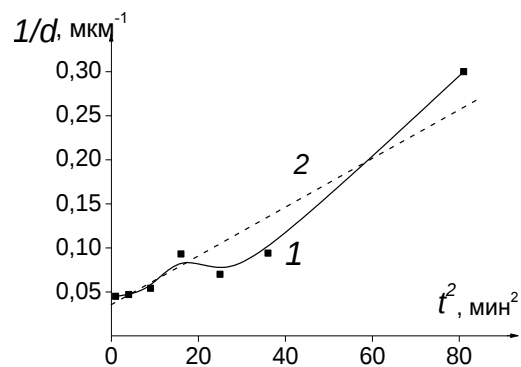


Рис.2. Экспериментальная зависимость толщины слоя в слоистом агломерате от параметра t^2 (кривая 1), а также ее линейная аппроксимация (линия 2)

Толщина слоев в агломерате, как и размер самого агломерата, меняются на протяжении всего времени МО: они утончаются, и создают более развитую межфазную поверхность в агломерате. Но изменения носят не равномерный характер. На временах от 1 до 4 мин. МО происходит уменьшение слоев как Ti, так и Ni, от 4 до 5 – толщины возрастают, и после 5 мин. МО вновь наблюдается уменьшение толщин. Такие же неравномерные изменения происходят и в размерах агломератов. Как установлено в [7], во время МО происходит постоянное изменение состава порошковой смеси из-за налипания частиц (преимущественно титана) на стенки барабанов и мелющие тела и его последующего возвращения в порошковую смесь, что оказывает влияние на внутреннюю структуру слоистых агломератов и толщину слоев. А структура слоистых агломератов влияет на процессы последующего

синтеза и состав синтезированного продукта. Важным аспектом в экспериментальных исследованиях является знание эффективных кинетических констант, позволяющих с помощью разработанных математических моделей получать предварительные прогностические оценки.

В работе получены теоретические зависимости размера толщины слоев и величины удельной межфазной поверхности в агломерате от времени МО. С увеличением времени МО происходит уменьшение ширины слоев в слоистой структуре агломератов. При этом межфазная поверхность растет, что способствует увеличению скорости взаимодействия между титаном и никелем при последующем синтезе. Как следует из рис. 2, теоретические расчеты на качественном уровне соответствуют данным экспериментальных исследований.

Проведено экспериментальное исследование динамики толщин слоев и размеров агломератов, сформированных при механической обработки порошковой смеси титана и никеля. Выявлено, что с увеличением времени происходит преимущественное уменьшение ширины слоев титана и никеля в агломерате и формируется развитая межфазная поверхность в нем. Получена оценка кинетической константы, определяющей формирование слоистой структуры в агломерате в системе Ti – Ni. Показано, что проведенные с использованием найденной кинетической константы теоретические расчеты на качественном уровне соответствуют результатам экспериментов.

Список литературы

1. Бутягин Ю.П. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031–1043.
2. Болдырев В.В. Исследования по механохимии твердых веществ // Вестник РФФИ. 2004. №3(37). С. 38–59.
3. Shkoda O.A., Terekhova O.G., Itin V.I., Chaluck L.D. Effect of MA on phase and structural formation in SHS of niobium silicide // Int. J. of SHS. 2002. Vol.11. No 2. P.201.
4. Shkoda O.A., Raskolenko L. G. Thermal Explosion in Mechanically Activated Ti–Ni Powders: Relationship between Process Parameters and Product Composition. // Int. J. of SHS. 2010. Vol. 19. No. 2. P.128.
5. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Колесниченко К.В. Исследование влияния механического активирования на реакционную способность экзотермической смеси в системе титан-нитрид бора // Изв. Вузов. Цветная металлургия. 2000. № 6. С. 61–67.
6. Механокмпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. Отв. ред. О.И. Ломовский. Новосибирск: изд-во СО РАН, 2010. 424 с.
7. Касацкий Н.Г., Шкода О.А. Особенности влияния механической обработки порошковой смеси титан – никель на последующий тепловой взрыв //Физика и Химия обработки материалов. 2012. № 5. С. 71.
8. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск. Изд-во Наука, 1986. 305 с.
9. Ломовский О.И., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. 221 с.

References

1. Butyagin Yu.P. Problemy i perspektivy razvitiya mehanohimii // Uspehi himii. 1994. T. 63. No 12. S. 1031–1043.
2. Boldyrev V.V. Issledovaniya po mehanohimii tverdyh veschestv // Vestnik RFFI. 2004. No 3(37). S. 38–59.
3. Shkoda O.A., Terekhova O.G., Itin V.I., Chaluck L.D. Effect of MA on phase and structural formation in SHS of niobium silicide // Int. J. of SHS. 2002. Vol. 11. No 2. P.201.
4. Shkoda O.A., Raskolenko L. G. Thermal Explosion in Mechanically Activated Ti–Ni Powders: Relationship between Process Parameters and Product Composition. // Int. J. of SHS. 2010. Vol. 19. No. 2. P.128.
5. Levashov E. A., Kurbatkina V.V., Kolesnichenko K.V. Issledovanie vliyaniya mehanicheskogo aktivirovaniya na reakcionnuyu sposobnost' `ekzotermicheskoy smesi v sisteme titan–nitrid bora // Izv. Vuzov. Cvetnaya metallurgiya. 2000. No 6. C. 61–67.
6. Mehanokmpozity – prekursori dlya sozdaniya materialov s novymi svojstvami. Otv. red. O.I. Lomovskij. Novosibirsk: izd-vo SO RAN, 2010. 424 s.
7. Kasackij N.G., Shkoda O.A. Osobennosti vliyaniya mehanicheskoy obrabotki poroshkovoy smesi titan – nikel' na posleduyuschij teplovoj vzryv //Fizika i Himiya obrabotki materialov. 2012. No 5. C. 71.

8. Avvakumov E.G. *Mehanicheskie metody aktivacii himicheskikh processov*. Novosibirsk. Izd-vo Nauka, 1986. 305 s.
9. Lomovskij O.I., Boldyrev V.V. *Mehanohimiya v reshenii `ekologicheskikh zadach*. Novosibirsk: GPNTB SO RAN, 2006. 221 s.

УДК 54-185; 66.022.32

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СВС

Шульпеков Александр Михайлович, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 10/3,
E-mail: shulp@yandex.ru

Актуальность исследования связана с широким использованием пленочных электронагревателей, обладающие большей эффективностью чем классические ТЭНы. Как правило, для их производства требуется температура около 1000 °C. Отличие предлагаемой технологии заключается в том, что для достижения высокой температуры используется энергия, выделяющаяся в ходе химической реакции.

Целью работы являлось изучение процессов, протекающих в тонких слоях порошковой смеси $PbO_2 - B$ в режиме «теплового взрыва».

Методом исследования являлось регистрация и обработка термограмм процесса «теплового взрыва».

В работе изучено влияние скорости нагрева и состава реакционной смеси $PbO_2 - B$ на параметры теплового взрыва, структуру и электрофизические характеристики покрытий. Показана принципиальная возможность получения методом СВС диэлектрических и электропроводящих покрытий, которые могут быть использованы в качестве слоев плоских электронагревательных устройств.

Ключевые слова: покрытие, боротермия, «тепловой взрыв», электропроводность, пленочный электронагреватель.

COMPOSITE FUNCTIONAL GLASS CERAMIC OF COATINGS OBTAINED BY SHS

Alexander M. Shulpekov, Ph.D., Senior Researcher, Department structural macrokinetic TSC SB RAS, 10/3, Akademicheskij Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: shulp@yandex.ru

The importance of research related to the wide use of film heaters with higher performance than traditional heating Elements. As a rule, their production requires a temperature of about 1000 °C. The difference of the proposed technology is that to achieve high temperature uses the energy released during a chemical reaction. The aim of this work was to study the processes occurring in thin layers of powder mixture $PbO_2 - B$ mode "thermal explosion".

The research method was a registration and processing of thermal images of the process "thermal explosion".

Results: The effect of the heating rate and the composition of the reaction mixture $PbO_2 - B$ on the parameters of thermal explosion, structure and electrical properties of the coatings. The principle possibility of obtaining by SHS dielectric and conductive coatings which may be used as a planar layer of electrical heating devices.

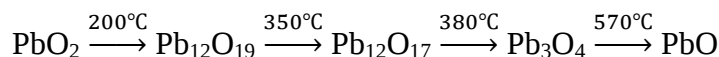
Key words: cover, borotermiya "thermal explosion", conductivity, film heater.

Стеклокерамические покрытия используются для создания плоских нагревательных элементов с повышенной рабочей температурой, обладающих большей эффективностью чем классические ТЭНы [1]. Как правило, для их получения требуется температура около 1000 °C что требует печей с большим энергопотреблением [2]. В предлагаемой технологии для достижения высокой температуры используется энергия, выделяющаяся в ходе химической реакции. Подобный процесс использовался для получения резистивных покрытий на основе борида никеля [3]. Ранее нами также предложен метод получения электропроводящих медных покрытий [4], однако предлагаемая технология более универсальна и позволяет за

счет изменения вида наполнителя, получать покрытия с различной функциональностью: резистивные, диэлектрические, защитные, декоративные, магнитные и т.д.

Методом исследования в данной работе являлось регистрация и обработка термограмм процесса «теплового взрыва». Для этого смесь порошков: оксид свинца(IV) «Ч» ТУ 6-09-5413-89 и бор черный (содержание бора 1,5; 2; 3 масс. %) в виде суспензии в изопропиловом спирте наносили на медную фольгу толщиной 20 мкм, высушивали на воздухе при комнатной температуре. Образец помещали в электрическую печь, подключенную к ЛАТРу с установленной внутри термопарой. Сигнал с термопары регистрировали с помощью АЦП подключенного к компьютеру.

В работе изучено влияние начальной температуры T_0 , скорости нагрева V , массы образца M , состава смеси на температуру начала инициирования процесса T_{ing} , температуру максимума T_{max} . Кроме того, определяли минимальную скорость нагрева, выше которой процесс переходил в режим «теплового взрыва». Корреляционный анализ результатов показал, что корреляция между T_0 и T_{ing} а так же между T_0 и T_{max} отсутствует. В то время как корреляция между V и T_{ing} а так же между V и T_{max} достаточно сильная и отрицательная по своей величине (рис.1.). Корреляция между M и T_{ing} достаточно слабая, а между M и T_{max} отсутствует. С увеличением массы образца возрастают лишь потери за счет испарения продуктов реакции. Минимальная скорость нагрева, выше которой процесс переходил в режим теплового взрыва, находилась в пределах 0,05–0,09 град./сек. Известно, что PbO_2 при нагревании последовательно превращается в оксиды с более низкой степенью окисления по следующей схеме:



с выделением кислорода, который окисляет бор до его оксида с выделением тепла. Как и все процессы «газ–твердое» скорость реакции и, следовательно, тепловой поток зависит от парциального давления кислорода в газовой среде порового пространства смеси. Оно, в свою очередь зависит от скорости термолитиза оксида свинца(IV), которая определяется с одной стороны, тепловым потоком от печи и с другой стороны тепловым потоком от реакции окисления бора.

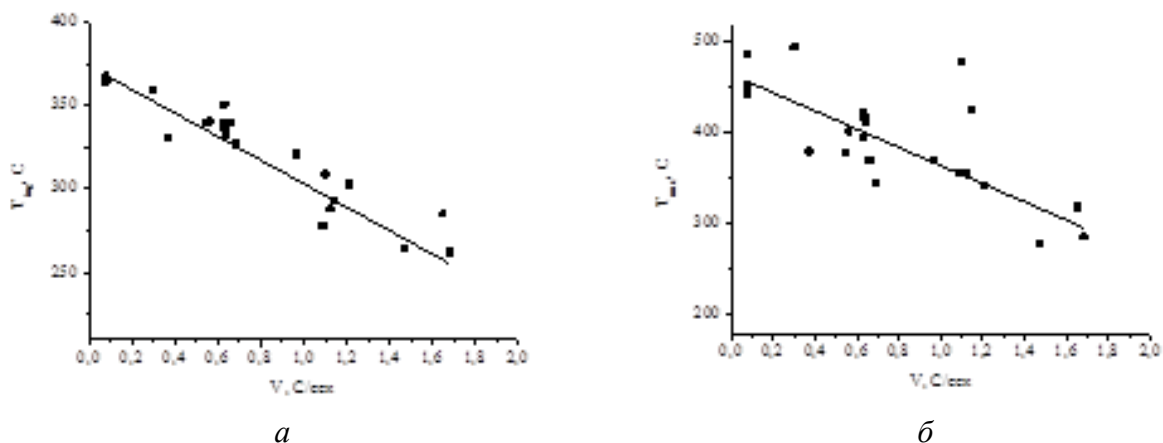


Рис.1. Влияние скорости подъема температуры в печи на температуру инициирования (а) и максимальную температуру процесса (б)

Срыв равновесия в системе приводит к «тепловому взрыву». Очевидно, что чем выше скорость нагрева печи, тем раньше наступит срыв равновесия и T_{ing} будет ниже. Уменьшение T_{max} при повышении скорости процесса можно объяснить испарением оксидов свинца и бора, скорость которого увеличивается при увеличении теплового потока, и, следовательно, при повышении скорости нагрева печи. При увеличении массы образца потери при испарении так же возрастают. Установлено, что проведение процесса с низкой скоростью

нагрева для образцов с небольшой массой позволяет получать прозрачные, равномерные стеклообразные покрытия.

Для изучения возможности создания электроизоляционного слоя нагревательного элемента, к исходной реакционной смеси добавляли порошок бесцелочного свинцово-силикатного стекла в качестве наполнителя. Установлено, что скорость нагрева в наибольшей степени влияет на максимальную температуру реакции и в наименьшей – на температуру инициирования реакции (рис. 2, а). Причем, увеличение скорости нагрева до определенной величины приводит к повышению максимальной температуры реакции. При дальнейшем повышении скорости нагрева $T_{\max}$ либо уменьшается, либо стабилизируется на определенной величине. Уменьшение $T_{\max}$ при повышении скорости нагрева связана, как было показано в предыдущих исследованиях с испарением образующихся продуктов реакции – оксидов бора и свинца. Увеличение содержания наполнителя в реакционной смеси приводит к значительному уменьшению $T_{\max}$ (рис 2, б). Изменение величины $T_{\max}$ выбором условий позволяет влиять на внешний вид и структуру получаемого покрытия. Так для покрытий, в которых наполнителем является стекло низкая температура приводит к тому что стекло в покрытии не успевает расплавиться и покрытие является неоднородным, пористым что отрицательно влияет на диэлектрические свойства покрытия. При $T_{\max}$ 800–1000 °C удается получить однородные, прозрачные и беспористые покрытия с высоким удельным сопротивлением ($R > 10^8$ Ом·м). Увеличение содержания наполнителя до 50–70 масс. % так же способствует улучшению качества покрытия.

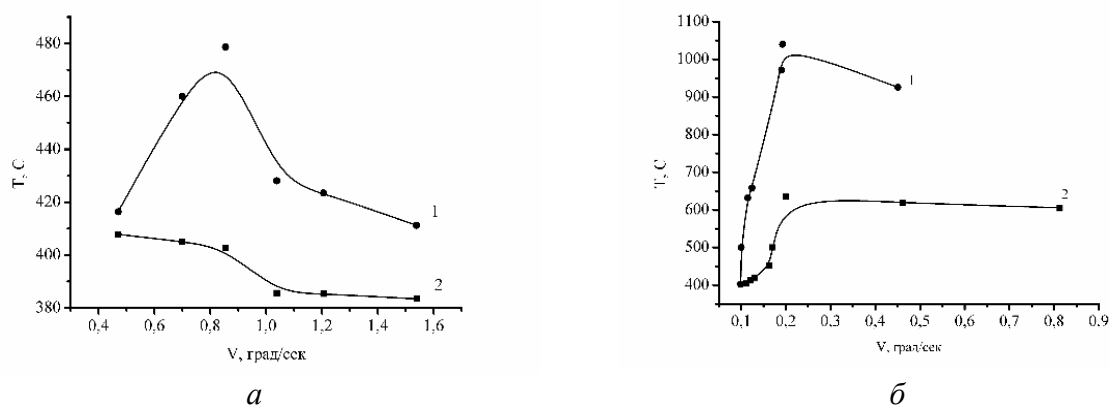


Рис 2. Влияние скорости подъема температуры в печи на температуру инициирования и максимальную температуру процесса в реакционной смеси с добавлением стекла (а) 1 – $T_{\max}$, 2 – T_{ing} и порошка сплава РС5402(б). Содержание порошка сплава в смеси: 1 – 50 мас. %, 2 – 70 мас. %

Для получения электропроводящих покрытий для нагревательных элементов в качестве наполнителя был выбран порошок резистивного сплава РС5402 (состав: Cr 55 масс. %, Fe 3 масс. % остальное Si), который используется для получения низкоомных резисторов с высокой коррозионной стойкостью. Эксперимент показал, что при содержании порошка сплава в смеси 50–70 масс. % и $T_{\max} = 600\text{--}700$ °C удается получить покрытия с электрическим сопротивлением менее 1 Ом·м с достаточной однородностью и адгезией к подложке.

Таким образом, в работе изучено влияние скорости нагрева и состава реакционной смеси на параметры теплового взрыва, структуру и электрофизические характеристики покрытий. Показана принципиальная возможность получения методом СВС диэлектрических и электропроводящих покрытий, которые могут быть использованы в качестве слоев плоских электронагревательных устройств.

Список литературы

1. Свенчанский А.Д., Малышев С.А. Низкотемпературные нагревательные элементы. М.: Наука, 1964. 364 с.
2. Андронов Б.Н., Журавов В.Д., Молотков В.А., Титова В.В., Шумовский В.И. Толстоленочный нагревательный элемент. Патент РФ № 2054720, Н 01 С 7/00, 1992.
3. Петрова В.З., Репин В.А., Тельминов А.И. Способ изготовления толстоленочных резисторов. Патент РФ № 2086027.
4. Шулъпеков А.М. Получение электропроводящих покрытий в процессе СВС в тонких слоях порошковой смеси CuO–В. // VII Международный симпозиум «Горение и плазмохимия»: сб. науч. трудов. Алматы: Изд-во Казак университети, 2013. С. 109–113.

References

1. Svenchanskij A.D., Malyshev S.A. Nizkotemperaturnye nagrevatel'nye `elementy. M.: Nauka, 1964. 364 s.
2. Andronov B.N., Zhuravov V.D., Molotkov V.A., Titova V.V., Shumovskij V.I. Tolstoplenochnyj nagrevatel'nyj `element. Patent RF № 2054720, H 01 C 7/00, 1992.
3. Petrova V.Z., Repin V.A., Tel'minov A.I. Sposob izgotovleniya tolstoplenochnyh rezistorov. Patent RF No 2086027.
4. Shul'pekova A.M. Poluchenie `elektroprovodyaschih pokrytij v processe SVS v tonkih sloyah poroshkovoj smesi CuO–B. // VII Mezhdunarodnyj simpozium «Gorenie i plazmohimiya»: sb. nauch. trudov. Almaty: Izd-vo Kazak universiteti, 2013. S. 109–113.

УДК [541.123.6+536]:546.221

НОВЫЕ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ

Cu – Ag – Ge – S

Юсифов Юсиф Амиралы оглы, д-р хим. наук, профессор, ректор Гянджинского Государственного Университета, AZ1000, Азербайджан, Гянджа, ул. Хатаи, 187, E mail: yusif.yusibov@yahoo.com

Алвердиев Исфандияр Джалал оглы, канд. хим. наук, доцент кафедры химии Гянджинского Государственного Университета, AZ1000, Азербайджан, Гянджа, ул.Хатаи, 187,

E-mail: alverdiyev.isfendiyar@mail.ru

Аббасова Вюсала Акиф гызы, аспирант кафедры химии Гянджинского Государственного Университета, AZ1000, Азербайджан, Гянджа, ул. Хатаи, 187, E-mail: samira9597a@gmail.com

Гусейнов Горхмаз Мансур оглы, канд. хим. наук, Нахчыванское Отделение НАНА, Институт Природных Ресурсов, Азербайджан, г. Нахчыван, пр. Г. Алиева, 35,

E-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Бабанлы Магомед Баба оглы, член-корр. НАНА, д-р. хим. наук, проф., зам директора Института Катализа и Неорганической Химии НАН Азербайджана, AZ-1143, Азербайджан, Баку пр. Г.Джавида, 113, E-mail: Babanly_mb@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена перспективностью титогерманатов меди и серебра и функциональных материалов на их основе для электронной техники

Цель работы заключалась в изучении фазовых равновесий в системе Cu₂S – Ag₂S – GeS₂.

Методы исследования: дифференциальный-термический анализ, рентгенфазовый анализ, измерение ЭДС концентрационных цепей.

Результаты: построены политермические разрезы Cu₈GeS₆ – Ag₈GeS₆ и Cu₂GeS₃ – Ag₂GeS₃, а также изотермическое сечение системы Cu₂S – Ag₂S – GeS₂ при 800 К. Показано, что система характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных тройных соединений по вышеуказанным разрезам.

Ключевые слова: титогерманаты меди и серебра, фазовая диаграмма, фазовые превращения, твердые растворы.

NEW PHASES OF VARIABLE COMPOSITION SYSTEM Cu – Ag – Ge – S

Yusif A. Yusibov, D.Sc., Professor, rector of Ganja State University, 187, Khatai Street, Ganja, AZ1000, Azerbaijan, E-mail: yusif.yusibov@yahoo.com

Isfandiyar J. Alverdiyev, Ph.D., Associate Professor of department of Ganja State University, 187, Khatai Street, Ganja, AZ1000, Azerbaijan, E-mail: alverdiyev.isfandiyar@mail.ru

Vusala A. Abbasova, postgraduate student of Ganja State University, 187, Khatai Street, Ganja, AZ1000, Azerbaijan, E-mail: samira9597a@gmail.com

Gorxmaz M. Huseyov, Ph.D., Nakhchivan Branch of ANAS, Institute of Natural Resources, 35, H. Aliyev Avenue, Nakhchivan, AZ7000, Azerbaijan, E-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Mahammad B. Babanly, Correspondent member of ANAS, Professor, vice-director of Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS, 113, H. Javid avenue, Baku, AZ-1134, Azerbaijan, E-mail: Babanly_mb@rambler.ru

Relevance of the work is connected to the prospect of copper and silver tiogermanates and also functional materials based on them for electronic technique

The main aim of the study is investigation of phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ system

The methods used in the study: differential-thermal analysis, X-ray diffraction analysis and EMF measurements.

The results: the isopleth sections $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ and $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ as well as isothermal section at 800 K of system $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ are constructed. It was established that system is characterized by formation of wide field solid solutions based starting compounds on the pointed sections.

Key words: copper and silver tiogermanates, phase diagram, phase transitions, solid solutions.

Халькогерманаты меди и серебра привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их применения в качестве функциональных материалов электронной техники. В частности, тройные системы $\text{A}^{\text{I}} - \text{Ge} - \text{S}$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$) изучены в многочисленных работах, согласно которым, в них образуются изоформульные тройные соединения $\text{A}_8^{\text{I}}\text{GeS}_6$ и $\text{A}_2^{\text{I}}\text{GeS}_3$. Это позволяет ожидать образование широких областей твердых растворов по разрезам $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ и $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ четверной системы $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Ge} - \text{S}$.

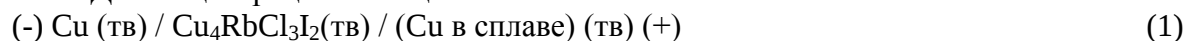
В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$.

Для исследования системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ сначала были синтезированы исходные бинарные и тройные соединения. Синтез проводили сплавлением стехиометрических количеств соответствующих элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах. Все указанные соединения, кроме Cu_8GeS_6 , плавятся конгруэнтно и кристаллизуются из расплавов стехиометрического состава в гомогенном виде при медленном охлаждении. Для полной гомогенизации Cu_8GeS_6 , после сплавления при 1300 К его охлаждали до 1200 К (температура перитектики равна 1250 К) и выдерживали при этой температуре в течение 100 ч.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА.

Сплавы системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ получали из предварительно синтезированных исходных соединений в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при 1200 – 1300 К, а затем подвергали термическому отжигу при 850 К в течение 500 ч.

Исследования проводили методами ДТА (Термоскан-2, платин-платинородиевые термодпары) и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker), а также измерением ЭДС концентрационных цепей типа



В качестве электролита использовали твердый суперионный проводник $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ с чистой ионной проводимостью по катиону Cu^+ .

ЭДС измеряли в электрохимической ячейке компенсационным методом с помощью

высокоомного цифрового вольтметра марки В7-34А в интервале температур 300–420 К.

На основании полученных экспериментальных данных построены политермические разрезы $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ и $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, а также изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$.

Установлено, что система $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов между высокотемпературными кубическими модификациями исходных соединений и широкими областей гомогенности на основе их низкотемпературных модификаций. Образование твердых растворов приводит к резкому понижению температур полиморфных переходов обоих соединений.

Разрез $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ является квазибинарным и тоже характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных сульфидов.

Диаграмма твердофазных равновесий системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ при 800К состоит из ряда полей с двух- и трехфазными равновесиями с участием твердых растворов на основе вышеуказанных тройных соединений, $\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{S}$, Ag_4GeS_4 и GeS_2 .

Области гомогенности твердых растворов по разрезам $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ и $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ уточнены методами РФА и ЭДС. Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные молярные термодинамические функции меди в сплавах, температурно-концентрационные зависимости которых находились в соответствии с фазовой диаграммой системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$.

УДК: 544.22; 544.6.018; 544.65

ОЦЕНКА УДЕЛЬНОЙ ЁМКОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Юсин Степан Иванович, канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаборатории электрохимии гетерогенных систем, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, E-mail: yusin.s@ya.ru

Баннов Александр Георгиевич, канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет, 630064, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, E-mail: bannov_a@mail.ru

Изучено влияние условий электрохимического осаждения MnO_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ на физико-химические свойства полученных углеродно – оксидных композиционных материалов (масса осадка, удельная емкость композита). Электрофорезом получены композиционные материалы с различным составом: до 50 массовых процентов добавки по отношению к массе исходного активированного углеродного волокна. Удельная емкость получаемых композиционных материалов составляла до 380 Ф/г.

Ключевые слова: электрофорез, активированный углеродный волокнистый материал, оксид марганца, гидроксид никеля, гидроксид кобальта.

ESTIMATE OF CARBON MATERIALS SPECIFIC CAPACITY FOR SUPERCAPACITORS

Stapan I. Yusin, PhD, Junior Researcher, Laboratory of Electrochemistry of Heterogeneous Systems, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, 18, Kutateladze Street, Novosibirsk, Russia, 630128, E-mail: yusin.s@ya.ru

Alexander G. Bannov, Ph.D., Associate Professor, Department of Chemistry, Novosibirsk State Technical University, 20 Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russia, E-mail: bannov_a@mail.ru

The effect of conditions of electrochemical deposition of MnO_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ on physicochemical properties of the obtained carbon–oxide composite materials (mass of deposit, specific capacity of the composite) is studied. Electrophoresis used to obtain composite materials with different composition: up to 50 wt % of the additive with respect to the mass of the initial activated carbon fiber. The specific capacity of the obtained composite materials to 380 F/g.

Key words: electrophoresis, activated carbon fiber, carbon–oxide composite materials

Для улучшения показателей суперконденсаторов, в особенности удельной ёмкости как величины, определяющей способность накапливать электрический заряд, исследователи пытаются совместить свойства двойнослойных конденсаторов и псевдоконденсаторов [1]. Этого добиваются нанесением соединений переходных металлов на различные углеродные материалы с развитой поверхностью, получая тем самым новый композиционный материал с уникальными свойствами. Актуальность работы обусловлена тем, что одним из таких углеродных материалов является углеродный волокнистый материал (УВМ), который может использоваться как материал основы композиционного материала [2,3,4]. В качестве компонентов, которые могут реализовать псевдоёмкость в композиционном материале, в данной работе выступают оксид марганца и гидроксиды никеля и кобальта. Прекурсоры этих соединений сравнительно дешёвы, методики синтеза данных соединений относительно просты.

Цель работы является исследование влияния концентрации раствора и природы металлсодержащих частиц на удельную ёмкость, распределение частиц по объёму и массовый состав получаемых электрофорезом композиционных электродных материалов на основе активированного углеродного волокнистого материала, а также сравнению свойств композиционных материалов, полученных золь-гель методом, смешиванием компонентов и электрофорезом.

Методика экспериментов

В качестве основного материала, был выбран активированный углеродный волокнистый материал (АУВМ) марки «УВИС-АК-В-240» (ООО «НПЦ «УВИКОМ», г. Мытищи). В работе использовались три коллоидных раствора на основе соединений MnO_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$. Растворы готовились по методике, описанной в работе [5]. Концентрация кислородсодержащего соединения металла в полученных коллоидных растворах (С, М: 0,005; 0,01) была равна концентрации прекурсоров (KMnO_4 , NiSO_4 , CoCl_2).

Электрофорез проводился в специальной электрохимической ячейке с катионообменной мембраной. Коллоидный раствор ($V = 0,1$ л), прямотоком пропусклся через электрод из материала «УВИС-АК-240». Электрод вырезался в виде цилиндра диаметром 1 см и толщиной 0,1 см. Для получения композиционных материалов основным методом был выбран анафорез – АУВМ поляризовался анодно. Электрофорез проводился при габаритной плотности тока 150 A/m^2 . Коллоидный раствор пропусклся через анодное пространство электрохимической ячейки.

Вольтамперные исследования всех материалов проводились с использованием потенциостата Elins P-30SM (Россия) в растворе 3,5 М H_2SO_4 по трёхэлектродной схеме. Рабочий электрод готовился смешиванием исследуемого материала (75 %) с ацетиленовой сажой (15 %) и вазелиновым маслом (10 %). Вспомогательным электродом служила платиновая пластина, электрод сравнения – хлорсеребряный. Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) снимались при подаче на рабочий электрод электрического потенциала, линейно изменяющегося в интервале от 0 до 1000 мВ. На основе полученной ЦВА рассчитывалась удельная ёмкость материала по уравнению [6]: $C_{\text{уд}} = J / (v \cdot m)$, где: $C_{\text{уд}}$ – удельная ёмкость композиционного материала (Ф/г), J – суммарный ток, фиксируемый измерением по ЦВА при 500 мВ (мА), m – масса композиционного материала (г), v – скорость развёртки потенциала (мВ/с).

Рассмотрим *результаты исследования*. В данной работе электрофорезом получены композиционные материалы на основе активированного углеродного волокнистого материала марки «УВИС-АК-В-240» и кислородсодержащих соединений металлов MnO_2 , Ni(OH)_2 и Co(OH)_2 . Были измерены величины удельной ёмкости полученных композитов и массовой доли компонентов. Результаты представлены в табл. Видно, что изменение концентрации коллоидного раствора значительно сказывается только на значении удельной ёмкости композита «УВИС- MnO_2 ». Максимальная удельная ёмкость получена на композите «УВИС- Ni(OH)_2 » ($\sim 370 - 380$ Ф/г, измерено при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с) – она возрастает в ~ 7 раз по сравнению с исходным углеродным материалом. При этом удельная ёмкость чистого Ni(OH)_2 имеет минимальное значение из всех исследованных кислородсодержащих соединений (6 Ф/г). Для этого композита зафиксирована наименьшая массовая доля Ni(OH)_2 в материале из всех полученных композитов и составила 30 % для обеих концентраций растворов. Максимальная массовая доля осадка составила 50% для композиционного материала «УВИС- MnO_2 » (0,01 М), хотя этот композит имеет минимальное значение удельной ёмкости (176-42 Ф/г). Это может свидетельствовать о том, что удельная ёмкость композиционного материала определяется не только свойствами материалов, формирующих композит, но и методикой его получения, а именно размером частиц, распределением осадка по объёму материала и волокну, и другими показателями, которые зависят от связи углеродной основы и кислородсодержащего соединения, возникшей именно после процесса электрофореза.

Удельная ёмкость композиционных материалов, полученных электрофорезом из соответствующих растворов

Материал	$C_{p-ра}$, М	Свойства композиционного материала			
		Удельная ёмкость (Ф/г) в зависимости от скорости развёртки (мВ/с)			δ , %
		2	5	10	
УВИС-АК-В-240	–	54	40	30	–
УВИС- MnO_2	0,01	176	100	42	50
УВИС- Co(OH)_2		322	210	120	46
УВИС- Ni(OH)_2		377	252	123	30
УВИС- MnO_2	0,005	276	192	122	46
УВИС- Co(OH)_2		276	191	–	43
УВИС- Ni(OH)_2		368	218	104	30

С уменьшением скорости развёртки потенциала ёмкость для всех композиционных материалов возрастает (табл.). Это связано с тем, что скорость развёртки потенциала, при которой снимают ЦВА, оказывает влияние на скорость формирования ДЭС [7, 8]: из-за омического сопротивления и диффузионных ограничений скорость формирования ДЭС на поверхности волокна и в порах будет различна.

Исследование образцов композиционных материалов на электронном сканирующем микроскопе показало, что форма, структура и распределение осадка по волокну и объёму материала зависит от состава и концентрации раствора. Было установлено отличия в форме, структуре и размерах кристаллов осадка на тыльной и фронтальной сторонах электрода, которое может свидетельствовать о различных процессах, протекающих на противоположных сторонах электрода и различных механизмах формирования зародышей кристаллов на поверхности волокон и роста кристаллов.

Выводы:

1) установлено, что все композиционные материалы имели бо́льшую удельную ёмкость, чем исходные компоненты в отдельности;

- 2) максимальная удельная ёмкость получена на композите «УВИС-Ni(OH)₂» (~370 – 380 Ф/г);
- 3) для всех исследованных материалов удельная ёмкость увеличивается со снижением скорости развёртки потенциала;
- 4) форма, структура и распределение осадка по волокну и объёму материала зависит от состава и концентрации раствора.

Список литературы

1. Hu C.C., Tsou T.W. // *Electrochemistry Communications*. 2002. Vol. 4. P. 105–109.
2. Frackowiak E., Bequin F. // *Carbon*. 2001. Vol.39. P. 937–950.
3. Земскова Л.А. // *Вестник ДВО РАН*. 2009. № 9. С. 39–52.
4. Рычагов А.Ю., Уриссон Н.А., Вольфович Ю.М. // *Электрохимия*. 2001. Т. 37. № 11. С. 1348–1356.
5. Юсин С.И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. № 2. С. 1–5.
6. Shukla A.K., Banerjee A., Ravikumar M.K., Jalajakshi A. // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol.84 P. 165–173.
7. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Войт А.В., Железнов С.В., Курявый В.Г. // *Журнал прикладной химии*. 2007. Т. 80. Вып. 5. С. 761–766.
8. Zhang L.L., Wie T., Wang W., Zhao X.S. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol. 123. P. 260.

References

1. Hu C.C., Tsou T.W. // *Electrochemistry Communications*. 2002. Vol. 4. P. 105–109.
2. Frackowiak E., Bequin F. // *Carbon*. 2001. Vol.39. P. 937–950.
3. Zemskova L.A. // *Vestnik DVO RAN*. 2009. No 9. S. 39–52.
4. Rychagov A.Yu., Urisson N.A., Vol'fkovich Yu.M. // *Elektrokhimiya*. 2001. T. 37. № 11. S. 1348–1356.
5. Yusin S.I. // *Fizikohimiya poverhnosti i zaschita materialov*. 2015. T. 51. No 2. S. 1–5.
6. Shukla A.K., Banerjee A., Ravikumar M.K., Jalajakshi A. // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol.84 P. 165–173.
7. Sheveleva I.V., Zemskova L.A., Vojt A.V., Zheleznov S.V., Kuryavyj V.G. // *Zhurnal prikladnoj himii*. 2007. T. 80. Vyp. 5. S. 761–766.
8. Zhang L.L., Wie T., Wang W., Zhao X.S. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol. 123. P. 260.

УДК 546.865.31

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ СОСТАВА $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2; 3,2$)

Ярошенко Федор Александрович, аспирант, Челябинский государственный университет,
химический факультет, 454001, Россия, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129,
E-mail: fedor_yaroshenko@mail.ru

Бурмистров Владимир Александрович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры химии твердого
тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет, химический факультет, 454001,
Россия, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, E-mail: burmistrov@csu.ru

Проведены исследования протонной проводимости полисурьмяной кристаллической кислоты (ПСКК) состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ методом импедансной спектроскопии в интервалах температур 230–300 К и 370–470 К, соответственно. Проанализированы зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости и комплексного модуля от частоты и температуры.

Полученные диаграммы комплексного импеданса представляют собой полуокружности для высокочастотной и «хвосты» линии – для низкочастотной области спектра. Зависимости мнимой части электрического модуля M'' от частоты при различных температурах характеризуются наличием максимумов. С увеличением температуры максимумы смещаются в высокочастотную область, что свидетельствует о реализации в ПСКК релаксационных процессов. Кривые зависимости мнимой части электрического модуля M'' от логарифма частоты $\lg f$ при различных температурах имеют одинаковую форму. Полуширина максимумов составляет 1,9 порядка величины и оказывается существенно больше полуширины типичного дебаевского максимума ($\Delta = 1,14$ порядка), что указывает на не экспоненциальный вид релаксации проводимости в ПСКК и возможность

разделения области частот, при которых происходит переход от кратковременных скачков в пределах параметра решетки к более дальнему переносу протонов с повышением температуры.

Модульный подход позволил описать транспорт протонов в ПСКК и предложить механизм протонной проводимости. По-видимому, в интервалах 230–300 К и 370–470 К наблюдаются релаксационные процессы, обусловленные ионно-миграционной поляризацией. При этом протоны мигрируют в пределах размера зерен, образуя макродиполи. Энергия активации проводимости, полученная из данных зависимости $\ln \tau - 1/T$, составляет 12 Ккал/моль и 10 Ккал/моль для интервалов температур 230–300 К и 370–470 К, соответственно.

Ключевые слова: протонный транспорт, импедансная спектроскопия, протонная проводимость, сурьмяная кислота, протонный проводник.

PROTON CONDUCTIVITY OF POLYANTIMONIC CRYSTALLINE ACID HAVING A STRUCTURE $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2; 3,2$)

Fedor A. Yaroshenko, postgraduate student, Chelyabinsk State University, Chemistry Department, Brat'ev Kashirinykh street, 129, Chelyabinsk, 454001, Russia, E-mail: fedor_yaroshenko@mail.ru

Vladimir A. Burmistrov, D.Sc., Professor of solid state chemistry and nanoprocesses Department, Chelyabinsk State University, Chemistry Department, Brat'ev Kashirinykh street, 129, Chelyabinsk, 454001, Russia, E-mail: burmistrov@csu.ru

Impedance spectroscopy study of proton conductivity in polyantimonic crystalline acid (PACA) having a structure $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been made in the temperature range of 230–300 K and 370–470 K, respectively. Frequency and temperature dependences of the imaginary and real parts of the dielectric constant as well as the complex modulus have been analyzed.

The resulting complex impedance diagrams are semicircles for a high-frequency region of the spectrum and "tails" of the line – for the low-frequency one. Frequency dependence of the imaginary part of the electric module M'' at different temperatures is characterized by the presence of peaks. With increasing temperature, the maxima shift to a high-frequency region, indicating that relaxation processes take place in the PACA. Variation curves of imaginary part of electric modulus M'' with the logarithm of the frequency $\lg f$ at different temperatures have the same shape. The half-width of the maxima is of 1.9 magnitude, and is much larger than the half-width of a typical Debye peak ($\Delta = 1,14$ order), indicating the non-exponential type of conductivity relaxation in the PACA and the possibility to determine the frequencies at which the transition from short-time jumps within the lattice parameter to a more long-range transport of protons takes place with increasing temperature.

The modular approach enabled us to describe transport of protons in the PACA and propose a mechanism of proton conduction. Apparently, in the temperature ranges of 230–300 K and 370–470 K relaxation processes due to ion-migration polarization are observed. Thus protons migrate within the grain size, forming macrodipoles. The activation energy of the conductivity obtained from $\ln \tau - 1/T$ dependence data is 12 kcal / mol and 10 kcal / mol for a temperature range of 230–370 and 300–470 K, respectively.

Key words: proton conductivity, impedans spectroscopy, proton transport, antimony acid, proton conductor.

Перспективным соединением для создания композитных ионопроводящих мембран [1], работающих при низкой температуре и выше 380 К, является полисурьмяная кристаллическая кислота (ПСКК) состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2; 3,2$). Однако подробных исследований протонной проводимости ПСКК с использованием методов импедансной спектроскопии в широком температурном интервале не проводилось.

Цель работы заключалась в исследовании протонной проводимости ПСКК в интервалах температур 230–300 К и 370–470 К методом импедансной спектроскопии.

Полисурьмяную кристаллическую кислоту получали окислением треххлористой сурьмы азотной кислотой с последующим гидролизом в 10-ти кратном избытке дистиллированной воды. Осадок отмывали до отрицательной реакции на ионы хлора и высушивали при температуре 383 К в течение 2 ч. Полученный образец представлял собой мелкокристаллический порошок, который по данным термогравиметрического анализа имел состав $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а выдержанный при обычных условиях – $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ (воздушно-сухой образец). Проведенные рентгеновские исследования показали, что полученное соединение имеет структуру типа пирохлора пространственной группы симметрии $Fd3m$ [2]. Исследование комплексного импеданса ПСКК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$

проводили с помощью импедансметра Elins Z-1000 Р в диапазоне частот 10^2 – 10^6 Гц и температурных интервалах 230–300 К и 370–470 К.

Полученные диаграммы комплексного импеданса (рис. 1, 2) представляют собой полуокружности в высокочастотной и «хвосты» линий – в низкочастотной областях спектра.

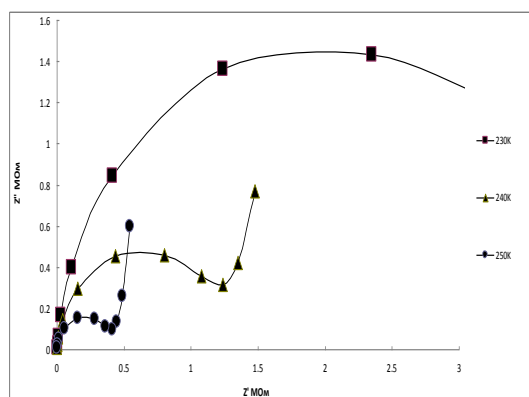


Рис. 1. Зависимость действительной Z' и мнимой части Z'' импеданса ПСКК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ для интервала температур 230–300 К

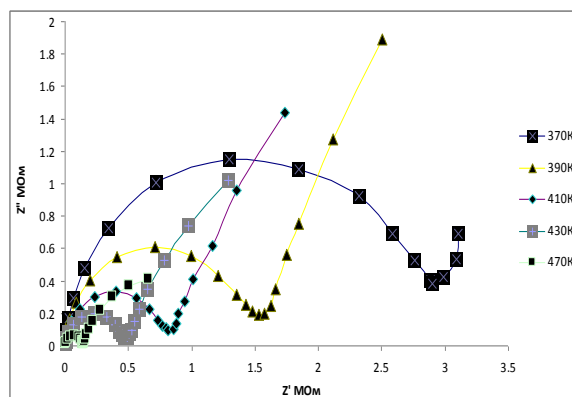


Рис. 2. Зависимость действительной Z' и мнимой части Z'' импеданса ПСКК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для интервала температур 370–470 К

Зависимости мнимой части электрического модуля M'' от частоты для низкотемпературного и высокотемпературного интервала (рис. 3, 4) характеризуются наличием максимумов. При увеличении температуры максимумы смещаются в высокочастотную область (рис. 3, 4), что свидетельствует о реализации в ПСКК релаксационных процессов.

Кривые зависимости мнимой части электрического модуля M'' от $\lg f$ при различных температурах имеют одинаковую форму (рис. 3, 4). Полуширина максимумов составляет 1,9 порядка величины и оказывается существенно больше полуширины типичного дебаевского максимума ($\Delta = 1,14$ порядка), что указывает на не экспоненциальный вид релаксации проводимости в ПСКК и возможность разделения области частот, при которых происходит переход от кратковременных скачков в пределах параметра решетки к более дальнему переносу протонов с повышением температуры. Энергия активации проводимости, полученная из данных зависимости $\ln \tau - 1/T$, составляет 12 Ккал/моль и 10 Ккал/моль для 230–300 К и 370–470 К, что характерно для других протонных проводников.

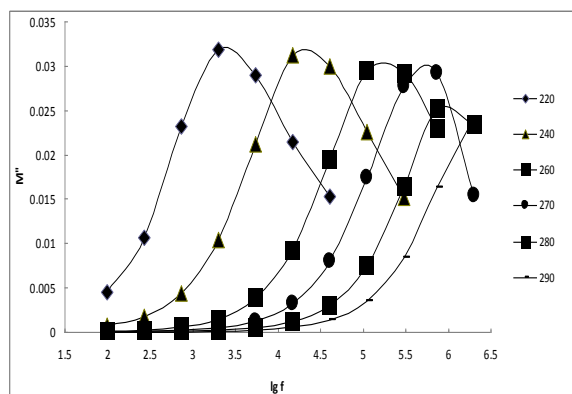


Рис. 3. Зависимость мнимой части M'' электрического модуля от логарифма частоты температурного интервала 230–300 К

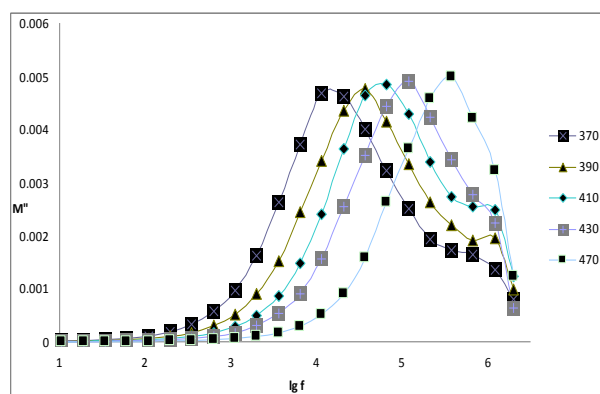


Рис. 4. Зависимость мнимой части M' электрического модуля от логарифма частоты для температурного интервала 370–470 К

Полученные результаты позволили предложить механизм протонной проводимости в ПСКК. Согласно этим данным, транспорт протонов осуществляется путем перескока по цепочке водородных связей, образованных ионами оксония и молекулами воды, расположенными в 16d и 8b позициях структуры типа пирохлора в направлении $\langle 111 \rangle$. Наблюдаемые релаксационные процессы обусловлены транспортом протонов на большие расстояния по механизму ионно-миграционной поляризации. При этом протоны мигрируют в пределах размера зерен, образуя макродиполи.

Список литературы

1. Ярославцев А.Б. Ионная проводимость композитных материалов на основе твердых электролитов и ионообменных мембран // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 3. С. 1193–1209.
2. Меженина О.А., Бурмистров В.А., Бирюкова А.А. Структура и ионообменные свойства кристаллической вольфрамсурьмяной кислоты // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 2. С. 208–212.

References

1. Yaroslavcev A.B. Ionnyaya provodimost' kompozitnyh materialov na osnove tverdyh `elektrolitov i ionoobmennyyh membran // Neorganicheskie materialy. 2012. T. 48, No 3. S. 1193–1209.
2. Mezhenina O.A., Burmistrov V.A., Biryukova A.A. Struktura i ionoobmennyye svoystva kristallicheskoj vol'framsur'myanoj kisloty // Neorganicheskie materialy. 2015. T. 51, No 2. S. 208–212.

СОДЕРЖАНИЕ

КОЛЕБАТЕЛЬНОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИЙ И ЦИКЛЫ НА КИНЕТИЧЕСКИХ ГРАФАХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ Александрова С. Я.....	6
РОЛЬ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ Алиев З.С., Амирасланов И.Р., Чулков Е. В., Доностиа С.-С., Бабанлы М. Б.	7
ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{SnO}_2\text{--NiO}$ Апарнев А.И., Уваров Н. Ф.	9
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ $\text{Ti}_2\text{Te--TiG--TiG'}$ (Г, Г'--Cl, Br, I) Бабанлы Д.М., Алиев А. Ш., Тагиев Д. Б.	11
ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ α -МЕТИЛЕН- α' -АМИНОМЕТИЛ-1,5-ДИКЕТОНОВ Багрина Н. П., Букреев А. В.	14
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИТТРИЯ И АЛЮМОИТТРТРИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ Бахметьев В. В., Лебедев Л. А., Власенко А. Б., Богданов С. П., Совестнов А. Е., Панышева О. Н., Минакова Т. С., Сычев М. М.	17
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--EuS}$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--As}_2\text{S}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ Бахтиярлы И. Б., Абдуллаева А. С., Фатуллаева Г. М., Керимли О.Ш., Мирзоева А.А.	20
ПОЛУЧЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ПАЛЛАДИЯ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ Беспалов А. В., Иванова Я. О., Буикликий В. Д.	22
НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ MnO_2 Бойцова О.В., Баранчиков А. Е., Иванов В. К.	25
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НИТРАТЫ НЕТРАДИЦИОННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ Будаева В. В.	28
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МИКРОСТРУКТУРУ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН Бугаева А. Ю., Лоухина И. В., Дудкин Б. Н.	31
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ С ПОМОЩЬЮ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ И МЕТОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ АЗОТА Бурматова О.С., Сальникова К. Е., Лакина Н. В.	34
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ, УСТОЙЧИВОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ Быков А.В., Никошвили Л. Ж., Демиденко Г. Н., Любимова Н. А.	37
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ МЕТОДОМ АНИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ АПАТИТ СИЛИКАТОВ, ДОПИРОВАННЫХ ГЕРМАНИЕМ Васин А. А., Зуев М. Г.	40
ДЕЗИНТЕГРАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Гатауллин А. Р., Кузнецов К.В., Богданова С.А., Галяметдинов Ю.Г.	43
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА МИСКАНТУСА Гисматулина Ю. А.	46
СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИКА СЛОЖНОСИСТЕМНЫХ ФТОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ Голота А. Ф., Дотдаева Б. М., Сокульская Н. Н.	49
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8\text{--SnS}$ Гурбанов Г. Р., Мамедов Ш. Г.	52
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАКРЕПЛЕНИЯ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗИНА НА ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ Дидух С. Л., Мухина А. Н., Лосев В. Н.	55

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКФОСФАТНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ Екимов И. А., Ващенко И. В., Еремина Н. С., Минакова Т.С.	58
РАЗРАБОТКА ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА ФЛЖ-7-11 – ПОЛИМЕР И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ Еремина Н. С., Мокроусов Г. М.	61
ВЛИЯНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИАПАТИТА И ЕГО БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Жук И. В., Рассказова Л. А., Коротченко Н. М.	64
Pt-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ПИЛЛАРИРОВАННОМ АЛЮМИНИЕМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В ЖЕЛЕЗНОЙ ФОРМЕ В ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА Закарина Н. А., Волкова Л. Д., Айтуганова Ш. Ж.	67
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Еременко Н. К., Датий К. А., Вальнюкова А. С., Попова А. Н., Богомяков А. С.	70
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КЛАСС ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ Захаров Ю. А., Воропай А. Н., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Самаров А. В., Пузынин А. В.	74
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОДНОМЕРНЫХ ПРОТЯЖЕННЫХ СТРУКТУР БИОАКТИВНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Зима Т. М.	78
ОКИСЛЕННЫЕ ФРАКЦИИ АРАБИНОГАЛАКТАНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ Зимин Ю. С., Борисова Н. С., Мустафин А. Г.	81
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД В СОЗДАНИИ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Зуб Ю. Л.	84
МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВА СИЛУМИНОВ С УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ОКСИДАМИ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И КРИОЛИТОМ Зыкова А. П., Казанцева Л. А.	87
СИНТЕЗ СПЛАВА ТИТАН-ИТТРИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ Иванов Ю. Ф., Тересов А. Д., Рыгина М. Е., Клопотов А. А.	90
КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА H^+/K^+ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ Коваленко Л. Ю., Бурмистров В. А.,	93
СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО TiO_2 , СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ Козюхин С. А., Иванов В. К., Козик В. В., Борило Л. П.	96
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs Кострюков В. Ф., Миттова И. Я.	98
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ BIFEVOX Крылов А. А., Емельянова Ю. В., Буянова Е. С.	101
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИАНИЛИНОМ Курбатов В. Г., Индейкин Е. А.	104
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК СЕРЕБРА НА АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, НАНЕСЕННОГО НА СИЛИКАГЕЛЬ Курзина И. А., Мамонтов Г. В., Бондарчук И. С.	107
СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА СОЛИ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА С ЛИМОННОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ Кузнецова С. А., Щербатова Д. Р.	109
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМОКОБАЛЬТОВЫХ ШПИНЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ Львов О. В., Радишевская Н. И., Касацкий Н. Г.	112

БИОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-L-ЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА Лыткина Д. Н., Шаповалова Е. Г., Рассказова Л. А., Филимошкин А. Г.	114
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ БИОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ Лютова Е. С., Борило Л. П.	118
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ, СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АССОЦИАТОВ ПОЛИФТОРАРИЛЕНДИАМИНОВ И 18-КРАУН-6 Малыхин Е. В., Ваганова Т. А., Гатилов Ю. В.	121
ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ: СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ Малыхин Е. В., Ваганова Т. А.	125
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЕЗА $(\text{Pr}_2\text{S}_3)_{0.15}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.85} - (\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.15}$ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Pr_2S_3 – Bi_2S_3 – Pr_2O_3 Мамедов Ф. М., Нейматова А. В., Бахтиярлы И. Б., Исмаилова Э. Ф.	128
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ НЕКОВАЛЕНТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И 2-МЕРКАПТО-5-БЕНЗИМИДАЗОЛСУЛЬФО КИСЛОТОЙ Метелица С. И., Дробязко Ю. В.	131
ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНOK, СФОРМИРОВАННЫХ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕМ ГЕТЕРОСТРУКТУР MnO_2/InP , МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ Миттова И. Я., Третьяков Н. Н., Андреев С. Ю., Щедрина В. Е.	134
СИНТЕЗ НОВЫХ ХАЛКОНОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТОФЕНОНОВ Нуркенов О. А., Фазылов С. Д., Аринова А. Е., Исаева А. Ж., Карипова Г. Ж.	136
СОЗДАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ СЕВЕРА Охлопкова А. А., Охлопкова Т. А., Борисова Р. В.	138
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ, ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ В УСЛОВИЯХ АРКТИКИ Охлопкова А. А., _Тос417472686Слепцова С. А., Кириллина Ю. В., Никифоров Л. А.	141
ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАПОЛНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ Охлопкова А. А., Стручкова Т. С., Гаврильева А. А., Васильев А. П., Алексеев А. Г., Данилова С. Н.	144
СОЗДАНИЕ НОВЫХ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ Оробьёва А. С., Буйко О. В., Лосев В. Н.	147
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО ПРЕДШЕСТВЕННИКА НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ Петрова Е. В., М. Ахмади Дарякенари, Дресвянников А. Ф.	149
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИЕМОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРГИДРОФИЛЬНЫХ ПЛЕНOK ДИОКСИДА ТИТАНА Петрова И. В., Шилова О. А., Кручинина И. Ю.,	152
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ Полищук Е. С., Огурцов К. А., Минакова Т. С.	154
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ НА ОСНОВЕ НАЛИДСОВОЙ И ДЕГИДРАЦЕТОВОЙ КИСЛОТ Понарин Н. В., Самсонова Л. Г.	157
ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИАПАТИТА Рассказова Л. А., Коротченко Н. М., Жук И. В., Козик В. В., Паукштис Е. А.	161
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Y-Sr-Fe-O ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1373 К НА ВОЗДУХЕ Рудик В. В., Урусова А. С., Черепанов В. А.	164
СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ 2,7- БИВИНИЛФЕНАНТРЕНА И 1,6-БИВИНИЛДИФЕНИЛА Самсонова Л. Г., Дегтяренко К. М., Палатова А. В.	167
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОСЕЛЕНИДА КАЛЬЦИЯ Селезнев С. А., Голота А. Ф.	169

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА И ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ Смирнова В. В., Ильин А.П., Бричков А. С., Заболотская А. В.	172
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ С АМИННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ Султанов Ю. М.-А.	175
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НАНЕСЕННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Сущенко Е. Д., Харламова Т. С.	178
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ Фаустова Ж. В., Слизов Ю. Г., Гавриленко М. А.	180
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_2Ni_{1-y}Mg_yMoO_6$ Филонова Е. А., Скутина Л. С., Медведев Д. А.	183
ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III) ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА(III) С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ Халипова О. С., Гутник В. А.	186
САМООРГАНИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ, А ТАКЖЕ ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЯХ С ПАВ Ханнанов А. А., Кутырева М. П., Гатаулина А. Р., Улахович Н. А., Захарова Л. Я., Габдрахманов Д. Р.	189
СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА, ВОДЫ И КИСЛОТЫ В БУТАНОЛЕ Шамсутдинова А. Н., Жаркова В.В., Бричков А. С., Козик В. В.	192
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ Шамсутдинова А. Н., Бричков А. С., Харская О. А., Ларина Т. В., Паукштис Е. А., Козик В. В.	194
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЗАГУЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО КРАХМАЛА ПРИ НАБИВКИ ТКАНЕЙ Шарипов М. С., Шадиева Ш. Ш.	197
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАОЛИНИТА И ЕГО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ Шапкин Н. П., Матвейкин М. Ю., Разов В. И., Майоров В. Ю., Хальченко И. Г.	200
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ В ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ СРЕДАХ Шевченко В. Г., Чупова И. А.	204
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ПОСЛЕДУЮЩИЙ СИНТЕЗ ТЕПЛОВЫМ ВЗРЫВОМ ПОРОШКОВОЙ СИСТЕМЫ ТИТАН – НИКЕЛЬ Шкода О. А.	207
ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ДИНАМИКИ РЕАКЦИОННОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ Шкода О. А., Лапшин О. В.	210
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СВС Шульпеков А. М.	213
НОВЫЕ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ Cu–Ag–Ge–S Юсиров Ю. А., Алвердиев И.Д., Аббасова В. А., Гусейнов Г. М., Бабанлы М. Б.	216
ОЦЕНКА УДЕЛЬНОЙ ЁМКОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ Юсин С. И. Баннов А. Г.	218
ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ СОСТАВА $Sb_2O_5nH_2O$ ($n = 2; 3,2$) Ярошенко Ф. А., Бурмистров В. А.	221

CONTENTS

OSCILLATIONS OF CONCENTRATIONS AND CYCLES ON KINETICS GRAPHS OF CHEMICAL REACTIONS Svetlana Ya. Aleksandrova.....	6
ROLE IN THE DEVELOPMENT OF PHASE DIAGRAMS TOPOLOGICAL INSULATORS Ziya S. Aliev, Imamaddin R. Amiraslanov, Evgueni V. Chulkov, Mahammad B. Babanly.....	8
TEMPLATE SYNTHESIS OF NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON SnO_2 – NiO Alexander I. Aparnev, Nikolai F. Uvarov.....	10
SOME FEATURES OF THE PHASE-FORMATION AND PHASE EQUILIBRIA IN THE Ti_2Te – TiHal – TiHal' (Hal, Hal'–Cl, Br, I) SYSTEMS Dunya M. Babanly, Akif Sh. Aliyev, Dilgam B. Taghiyev.....	12
QUATERNARY AMMONIUM SALTS DERIVED BASED α -METHYLEN- α' -AMINOMETHYL-1,5-DIKETONES Natalia P. Bagrina, Alexey V. Bukreev.....	15
Luminescent Materials on the Basis of Yttrium Oxide and Yttrium Aluminum Garnet Used for Photodynamic Therapy Vadim V. Bakhmetyev, Lev A. Lebedev, Anna B. Vlasenko, Sergey P. Bogdanov, Alexandr E. Sovestnov, Olga N. Panysheva, Tamara S. Minakova, Maxim M. Sychov....	17
PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF GLASSFORMING ALLOYS İkhtiyar B. Bakhtiyarlı, Aytan S. Abdullayeva, Gulnar M. Fatullayeva, Oruj Sh. Kerimli, Amina A. Mirzoyeva	20
PREPARATION AND STABILIZATION OF SILVER AND PALLADIUM NANOPARTICLES IN DIMETHYLFORMAMIDE Alexander V. Bespalov, Yana O. Ivanova, Vitaliy D. Buikliskiy	23
CONTROLLED SYNTHESIS OF MnO_2 NANOCATALYSTS Olga V. Boytsova, Alexander E. Baranchikov, Vladimir K. Ivanov.....	26
POLYFUNCTIONAL NITRATES FROM NON-CONVENTIONAL CELLULOSE Vera V. Budaeva.....	28
INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE MICROSTRUCTURE OF CERAMIC FIBERS Anna Yu. Bugaeva, Inna V. Loukhina, Boris N. Dudkin.....	32
THE STUDY OF THE BIOCATALYSTS' STRUCTURE USING FTIR SPECTROSCOPY AND THE METHOD OF LOW-TEMPERATURE NITROGEN ADSORPTION Olga S. Burmatova, Ksenia E. Salnikova, Natalia V. Lakina.....	35
INFLUENCE OF REGIMES OF THERMAL REDUCTION ON FORMATION, STABILITY AND CATALYTIC PROPERTIES OF POLYMER-STABILIZED PALLADIUM NANOPARTICLES Alexey V. Bykov, Linda Zh. Nikoshvili, Galina N. Demidenko, Nadezhda A. Lyubimova.....	38
GETTING NEW PHOSPHORS BY ANIONIC REPLACEMENT TO APATIT SILICATES DOPED GERMANIUM Andrew A. Vasin, Mikhail G. Zuev.....	41
DESINTEGRATION OF CARBON NANOSTRUCTURES AND THE STABILIZATION OF DISPERSIONS FOR POLYFUNCTIONAL COMPOSITE MATERIALS PRODUCTION Azat R. Gataoullin, Kirill V. Kuznetsov, Svetlana A. Bogdanova, Yuri G. Galyametdinov	44
CELLULOSE FROM MISCANTHUS Yulia A. Gismatulina.....	46
SYNTHESIS AND STUDY OF OPTICS DIFFICULT SYSTEM FLUORINE MATERIALS Anatoly F. Golota, Bella M. Dotdaeva, Natalia N. Sokulskaya.....	49
PHYSICAL AND CHEMICAL INTERACTIONS IN THE SYSTEM $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8$ – SnS Huseyn R.Gurbanov, Sharafat H. Mammadov	52
REGULARITIES OF FIXATION OF 1,2,4-TRIAZINE SULFODERIVATIVES ON THE INORGANIC OXIDE SURFACES MODIFIED POLYHEXAMETHYLENE GUANIDINE Svetlana L. Didukh, Alexandra N. Mukhina, Vladimir N. Losev	56
THE INFLUENCE OF PRODUCING METHOD ON SORPTION AND LUMINESCENT PROPERTIES OF ZINC PHOSPHATE PHOSPHOR Irina A. Ekimova, Irina V. Vashenko, Nina S. Eremina, Tamara S. Minakova.....	59
DEVELOPMENT OF LUMINESCENT COMPOSITE MATERIALS CONTAINED PLY-7-11-POLYMER AND RESEARCH OF ITS PROPERTIES Nina S. Eremina, Gennady M. Mokrousov.....	62
EFFECT OF SILVER IONS ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF HIDROXYAPATITE AND ITS BIOLOGICAL ACTIVITY Ilya V. Zhuk, Lydmila A. Rasskazova,	

Natalya M. Korotchenko	65
Pt-KATALYSTS ON ALUMINIUM PILLARED MONTMORILLONITE IN IRON FORM IN n- HEXANE HYDROISOMERIZATION Nelly A. Zakarina, Lidia D. Volkova, Sholpan Zh. Aituganova.....	68
NANOSTRUCTURE AND NANOSIZE POLYMETALLIC SYSTEMS FOR CREATION ON THEIR BASE OF NEW MULTIFUNCTIONAL MATERIALS Yuriy A. Zaharov, Valeriy M. Pugachev, Nikolay K. Eremenko, Kseniya A. Daty, Anna N. Popova, Anastasiya S. Valnyukova, Artem S. Bogomyakov.....	70
NANOSTRUCTURED COMPOSITES BASED ON HIGHLY POROUS CARBON MATRICES – A PROMISING CLASS OF POLYFUNCTIONAL MATERIALS Yuri A. Zakharov, Aleksander N. Voropay, Galina Yu. Simenyuk, Valery M. Pugachev, Vadim G. Dodonov, Aleksander V. Samarov, Andrey V. Puzynin.....	75
SURFACE FUNCTIONALIZATION OF ONE-DIMENSIONAL ELONGATED STRUCTURES USING BIOACTIVE COMPOUNDS: SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES Tatyana M. Zima.....	78
OXIDIZED ARABINGALACTAN FRACTIONS AS PERSPECTIVE CARRIERS FOR MEDICAL PRODUCTS Yurii S. Zimin, Natalia S. Borisova, Akhat G. Mustafin	81
SOL-GEL METHOD IN THE DESING OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC MATERIALS Yuriy L. Zub.....	84
MECHANISMS OF INTERACTION OF THE MELT SILUMINS WITH ULTRAFINE OXIDE METAL AND CRYOLITE Anna P. Zykova, Lyudmila A. Kazantseva.....	87
TITANIUM-YTTRIUM ALLOY PREPARED BY ELECTRON-ION-PLASMA TECHNOLOGY Yurii F. Ivanov, Anton D. Teresov, Maria E. Rigina, Anatolii A. Klopotov	90
KINETICS OF ION EXCHANGE H ⁺ /K ⁺ OF POLYANTINOMIC CRYSTALLINE ACID Liliya Yu. Kovalenko, Vladimir A. Burmistrov.....	93
DYE SENSITIZED SOLAR CELLS ON THE BASE OF NANOCRYSTALLINE TITANIA Sergey A. Kozyukhin, Vladimir K. Ivanov, Vladimir V. Kozik, Liudmila P. Borilo.....	96
FUNCTIONAL NANOFILMS ON THE GaAs Viktor F. Kostyukov, Irina Ya. Mittova	99
SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES COMPOSITE BASEISED ON BIFEVOX Alexey A. Krylov, Yulia V. Emelyanova, Elena S. Buyanova.....	102
PHYSICAL AND CHEMICAL FUNDAMENTALS MODIFICATION OF EPOXY POLYMER MATERIALS BY POLYANILINE Vladimir G. Kurbatov, Eugene A. Indeikin.....	104
STUDY OF INFLUENCE OF ADDITION OF SILVER ON THE ACTIVITY OF THE PALLADIUM CATALYST, SUPPORTED ON THE SILICA GEL Irina A. Kurzina, Grigoriy V. Mamontov, Ivan S. Bondarchuk.....	107
PROPERTIES OF TIN DIOXIDE FILMS PREPARED FROM SOLUTION OF TIN TETRACHORIDE WITH CITRIC AND SALICYLIC ACIDS Svetlana A. Kuznetsova, Daria R. Shcherbatova.....	109
SELF PROPAGATING HIGH TEMPRETURE SYNTHESIS ALLOCABILITY SPINELS WITH THE USE OF ALUMINUM NANOPOWDER Oleg V. Lvov, Nina I. Radishevskaya, Nikolay G. Kasatsky.....	112
BIOACTIVE COMPOSITES BASED ON POLY-L-LACTIDE AND HYDROXYAPATITE Daria N. Lytkina, Yelena G. Shapovalova, Liudmila A. Rasskazova, Anatoly G. Filimoshkin.....	115
SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THIN-FILM BASED BIOACTIVE MATERIALS SILICATE SYSTEMS Ekaterina S. Lyutova, Lyudmila P. Borilo.....	118
SUPRAMOLECULAR STRUCTURE, SELECTIVITY OF THE FORMATION AND PROPERTIES OF CRYSTAL ASSOCIATES OF POLYFLUOROARYLENE DIAMINES AND 18-CROWN-6 Evgenij V. Malykhin, Tamara A. Vaganova, Yuriy V. Gatilov	121
POLYFLUOROAROMATIC POLYIMIDES: SYNTHESIS AND USE IN FUNCTIONAL MATERIALS Evgenij V. Malykhin, Tamara A. Vaganova.....	125
INVESTIGATION OF THE SECTION (Pr ₂ S ₃) _{0.15} (Pr ₂ O ₃) _{0.85} – (Bi ₂ S ₃) _{0.85} (Pr ₂ O ₃) _{0.15} OF TERNARY SYSTEM Pr ₂ S ₃ – Bi ₂ S ₃ – Pr ₂ O ₃ Faig M. Mammadov, Afag V. Neymetova, Ikhtiyar B. Bakhtiyarly, Elnura F. Ismaylova.....	129
SEQUENTIAL NON-COVALENTLY SILICA GEL MODIFICATION OF POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE AND 2-MERCAPTO-5-BENZIMIDAZOLE	

SULFONIC ACID Sergey I. Metelitsa, Julia V. Drobyazko.....	132
SPECTRAL ELLIPSOMETRY INVESTIGATION OF THIN FILMS PRODUCED BY THE THERMAL OXIDATION OF MnO ₂ /InP STRUCTURES Irina Ya. Mittova, Nikita N. Tretyakov, Stella Yu. Andreenko, Valentina E. Shchedrina.....	134
SYNTHESIS OF NEW CHALCONE BASED ON SUBSTITUTED ACETOPHENONES Oral A. Nurkenov, Serik D. Fazylov, Anara E. Arinova, Ayaulym Zh. Issayeva, Gulzhanat Zh. Karipova.....	136
DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS BASED ON UHMWPE FOR EXPLOITATION ON EXTREME NORTHERN CONDITIONS Aytalina A. Okhlopkova, Tatyana A. Okhlopkova, Raisa V. Borisova.....	139
APPLICATION OF LAYERED SILICATES IN POLYMER COMPOSITE MATERIALS EXPLOITED IN THE ARCTIC CONDITIONS Aytalina A. Okhlopkova, Sardana A. Sleptsova, Yuliya V. Kirillina, Leonid A. Nikiforov.....	141
APPLICATION OF FIBER MATERIALS FOR FILLING POLYMER MATRIX Aitalina A. Okhlopkova, Tatyana S. Struchkova, Alina A. Gavrilova, Andrey P. Vasiliev, Alexey G. Alekseev, Sakhayana N. Danilova.....	144
DEVELOPING INORGANIC OXIDES BASED NEW ION-EXCHANGE MATERIALS Anastasiya S. Orobyeva, Olga V. Buyko, Vladimir N. Losev.....	147
THE INFLUENCE OF DISPERSED PRECURSOR PRODUCTION PROCESS ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF ALUMINA CERAMIC Ekaterina V. Petrova, M. Ahmadi Daryakenari, Alexandr F. Dresvyannikov.....	150
USE OF SOL-GEL TECHNIQUES FOR FORMATION OF HYPERHYDROPHILIC TITANIUM DIOXIDE FILMS Irina V. Petrova, Olga A. Shilova, Irina Yu. Kruchinina.....	152
ACID-BASE PROPERTIES OF THE SURFACE OF ZINC SULFIDE PHOSPHORS Egor S. Polishchuk, Konstantin A. Ogurtsov, Tamara S. Minakova.....	155
SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF THE Tb(III) AND Eu(III) ON THE BASE OF NALIDIXIC AND DEHYDROACETIC ACIDS Nikita V. Ponarin, Lubov G. Samsonova.....	157
EFFECT OF ION SUBSTITUTION ON THE SURFACE PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE Liudmila A. Rasskazova, Natalya M. Korotchenko, Zhuk V. Ilya, Vladimir V. Kozik, Evgeny A. Paukshtis.....	161
PHASE EQUILIBRIA IN THE Y – Sr – Fe – O SYSTEM AT TEMPERATURE 1373 K IN AIR Viktoria V. Rudik, Anastasia S. Urusova, Vladimir A. Cherepanov.....	164
Spectral and electroluminescence properties of some 2,7-bivinylphenantrene and 1,6-bivinylidiphenyl Lubov G. Samsonova, Konstantine M. Degtyarenko.....	167
LUMINESCENCE OF PHOSPHORS ON BASE OF THE CALCIUM SULFOSELENIDE Sergey A. Seleznev, Anatoly F. Golota.....	170
THE ELECTRIC FIELD-AND-ULTRASONIC TREATMENT CASING OF TITANIUM DIOXIDE Valentina V. Smirnova, Alexander P. Ilyin, Anton S. Brichkov, Anasnasii V. Zabolotskaya.....	172
COMPLEX CATALYSTS MODIFIED POLYMER AMINE-FUNCTIONAL GROUP Yusuf M. Sultanov.....	175
OXIDATIVE HYDROCARBON DEHYDROGENATION ON SUPPORTED VANADIUM OXIDE CATALYSTS Ekaterina D. Sushchenko, Tamara S. Kharlamova.....	178
INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS ON THE STRUCTURE OF MESOPOROUS SILICA GEL Zhanna V. Faustova, Yuriy G. Slizhov, Mikhail A. Gavrilenko.....	181
CRYSTAL STRUCTURE AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF Ba ₂ Ni _{1-y} Mg _y MoO ₆ SOLID SOLUTIONS Elena A. Filonova, Lubov S. Skutina, Dmitrii A. Medvedev.....	184
PREPARATION IRON(III) OXIDE FROM FILM-FORMING SOLUTION BASED ON IRON(III) CHLORIDE WITH SALICYLIC ACIDE Olga S. Khalipova, Viktor A. Gutnik.....	187
SELF-ASSEMBLY IN SOLUTION HYPERBRANCHED POLYMERS AND THEIR DERIVATIVES, AS WELL AS THEIR BINARY SYSTEMS WITH SURFACTANTS Arthur A. Khannanov, Marianna P. Kuttyreva, Alfiya R. Gataulina, Nikolay A. Ulakhovich, Luciya Ya. Zakharova, Dinar R. Gabdrakhmanov.....	190
STABILITY OF COATING SOLUTIONS BASED ON TITANIUM TETRABUTOXIDE, WATER AND ACID IN BUTANOL Anastasia N. Shamsutdinova, Valentina V. Zharkova, Anton S. Brichkov, Vladimir V. Kozik.....	192

SYNTHESIS AND STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF THIN-FILM MATERIALS BASED ON CONTAINING TITANIUM SOLUTION Anastasia N. Shamsutdinova, Anton S. Brichkov, Olga A. Kharskaya, Tatyana V. Larina, Evgenii A. Paukshtis, Vladimir V. Kozik	195
USING COMPOSITE MATERIALS THICKENING BASED ON OXIDIZED STARCH AT TEXTILE PRINTING Muzafar S. Sharipov, Shoiri Sh. Shadiyeva.....	198
STUDY OF PHYSIC-CHEMICAL PROPERTIES OF KAOLINITE AND ITS MODIFIED FORMS Shapkin P. Nikolay, Matveykin Y. Matvey, Razov I. Valeriy, Mayorov Y. Vitaliy, Khalchenko G. Irina.....	201
INFLUENCE OF MODIFYING OF ALUMINIUM ALLOYS SHCHELOCHNOZEMELNY METALS ON THEIR STABILITY IN GAS AND LIQUID ENVIRONMENTS Vladimir G. Shevchenko, Irina A. Chupova	205
THE INFLUENCE OF REGULATIONS OF MECHANICAL ACTIVATION ON SYNTHESIS BY THERMAL EXPLOSION OF POWDER SYSTEM TITANIUM – NICKEL Olga A. Shkoda	207
THE STUDY OF STRUCTURAL DYNAMICS OF THE REACTING POWDER MIXTURE DURING MECHANICAL TREATMENT Olga A. Shkoda, Oleg V. Lapshin.....	210
COMPOSITE FUNCTIONAL GLASS CERAMIC OF COATINGS OBTAINED BY SHS Alexander M. Shulpekoy.....	213
NEW PHASES OF VARIABLE COMPOSITION SYSTEM Cu – Ag – Ge –S Yusif A. Yusibov, Isfandiyar J. Alverdiyev, Vusala A. Abbasova, Gorxmaz M. Huseyov, Mahammad B. Babanly....	217
ESTIMATE OF CARBON MATERIALS SPECIFIC CAPACITY FOR SUPERCAPACITORS Stapan I. Yusin, Alexander G. Bannov.....	218
PROTON CONDUCTIVITY OF POLYANTIMONIC CRYSTALLINE ACID HAVING A STRUCTURE $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 2; 3, 2$) Fedor A. Yaroshenko, Vladimir A. Burmistrov	222

Научное издание

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И ТЕХНОЛОГИИ**

Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.
Том 1

MULTIFUNCTIONAL CHEMICAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES

Abstracts International scientific conference
May 21–22, 2015
Vol. 1

Издание подготовлено в авторской редакции

Подписано к печати 5.05.2015 г. Формат 60×84¹/₈.

Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.

Усл. печ. л. 27,2.

✶ Тираж 100 экз. Заказ № 998.

Отпечатано на оборудовании

Издательского Дома

Томского государственного университета

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Тел. 8+(382-2)–53-15-28

Сайт: <http://publish.tsu.ru>

E-mail: rio.tsu@mail.ru

ISBN 978–5–94621–461–2



9 785946 214612