

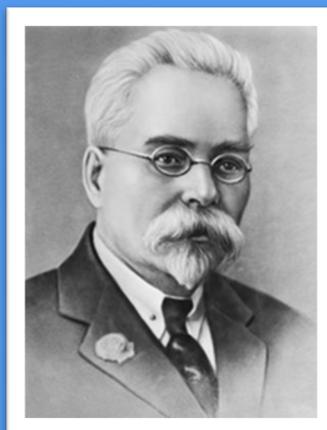
СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ Конференции-конкурса

Тезисы докладов

18 ноября 2020

«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – ОСНОВА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ»

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



СПбГТИ(ТУ)
Кафедра
физической химии
Кафедра физико-
химического
конструирования
функциональных
материалов



Российское
химическое
общество имени
Д.И. Менделеева



НОВБЫТХИМ

Санкт-Петербург
2020

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

Кафедра физической химии
Кафедра физико-химического конструирования
функциональных материалов

Российское химическое общество
имени Д.И. Менделеева

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

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



18 ноября 2020 года

Материалы конференции-конкурса

Санкт-Петербург
2020

Сборник тезисов IX Межвузовской конференции-конкурса (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина, 18 ноября 2020 года. - СПб.: Типография «НОВБЫТХИМ», 2020. – 294 с.

В сборнике опубликованы тезисы докладов участников IX Межвузовской конференции-конкурса имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» на лучшую научную работу студентов, обучающихся по химическим, химико-технологическим, биотехнологическим, биомедицинским, материаловедческим направлениям и специальностям, состоявшейся 18 ноября 2020 года. Текст тезисов опубликован в авторской редакции.

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

Конференция-конкурс проводится в год 160-летия со дня рождения Александра Александровича Яковкина – основателя кафедры физической химии Санкт-Петербургского технологического института, выдающегося ученого, члена-корреспондента АН СССР.

ISBN 978-5-905240-77-5

© Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2020

© Авторы докладов, 2020



Содержание

Программный комитет.....	4
Организационный комитет.....	6
Предисловие: 160-летие Александра Александровича Яковкина.....	8
Тезисы докладов.....	9
Секция 1. Физико-химические аспекты разработки новых технологий.....	10
Секция 2. Физическая химия в конструировании, синтезе и анализе материалов	68
Секция 3. Физическая химия в медицине, фармакологии и биотехнологии	187
Секция 4. Физико-химические аспекты развития зеленой энергетики.....	254
Секция 5. Физико-химические аспекты безопасности атомной энергетики	263
Алфавитный указатель авторов	291

Программный комитет

Столярова Валентина Леонидовна, чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. каф. общей и неорганической химии Института химии СПбГУ – председатель программного комитета

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

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

Джевага Екатерина Владимировна, магистрант каф. физической химии СПбГТИ(ТУ) – ответственный секретарь программного комитета

Жюри конференции-конкурса

Секция 1. Физико-химические аспекты разработки новых технологий

Абиев Руфат Шовкетович, д.т.н., проф., зав. каф. оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры СПбГТИ(ТУ) – координатор секции

Захаров Михаил Константинович, д.т.н., проф., зам. зав. каф. процессов и аппаратов химической технологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва

Клинов Александр Вячеславович, д.т.н., проф., зав. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, Казань

Поникаров Сергей Иванович, д.т.н., проф., зав. каф. машин и аппаратов химических производств КНИТУ, Казань

Промтов Максим Александрович, д.т.н., проф., декан факультета международного образования, проф. каф. технологических процессов, аппаратов и техносферной безопасности ТГТУ, Тамбов

Рухов Артём Викторович, д.т.н., зав. каф. химии и химической технологии ТГТУ, Тамбов

Мурзин Дмитрий Юрьевич, д.х.н., проф., зав. лаб. Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademi University, Турку, Финляндия

Ребров Евгений Викторович, д.т.н., проф. Chemical Engineering, School of Engineering, University of Warwick, Ковентри, Великобритания

Секция 2. Физическая химия в конструировании, синтезе и анализе материалов

Данилович Дмитрий Петрович, к.т.н., доц. каф. химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ(ТУ) – координатор секции

Бугров Александр Николаевич, к.х.н., доц., н.с. лаб. синтеза высокотермостойких полимеров ИВС РАН, доц. каф. физической химии СПбГЭТУ "ЛЭТИ"

Денисова Любовь Тимофеевна, к.х.н., доц., зав. каф. физической и неорганической химии СФУ, Красноярск

Дымшиц Ольга Сергеевна, к.х.н., с.н.с., нач. лаб. АО "НИТИОМ ВНЦ "ГОИ им. С.И. Вавилова"

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

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

Кескинов Виктор Анатольевич, к.х.н., доц., доц. каф. технологии редких элементов и наноматериалов на их основе СПбГТИ(ТУ)

Кострюков Виктор Фёдорович, д.х.н., доц., доц. каф. материаловедения и промышленных наносистем ВГУ, Воронеж

Красилин Андрей Алексеевич, к.ф.-м.н., н.с. лаб. новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Кривошапкин Павел Васильевич, д.х.н., доц., директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий НИУ ИТМО

Масленникова Татьяна Петровна, к.х.н., зав. лаб. физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов ИХС РАН

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

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

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

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

Секция 3. Физическая химия в медицине, фармакологии и биотехнологии

Виноходов Дмитрий Олегович, д.б.н., доц., зав. каф. молекулярной биотехнологии СПбГТИ(ТУ) – координатор секции

Гинак Анатолий Иосифович, д.х.н., проф., проф. кафедры молекулярной биотехнологии СПбГТИ(ТУ)

Дмитриев Александр Валентинович, д.б.н., проф. РАН, директор ФГБНУ "ИЭМ"

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

Калинина Ольга Викторовна, д.б.н., декан факультета биомедицинских наук ФГБУ "НМИЦ им. В. А. Алмазова" Минздрава России

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

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

Сивцов Евгений Викторович, д.х.н., доц., проф. каф. физической химии СПбГТИ(ТУ)

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

Шамцян Марк Маркович, к.т.н., доц., зав. каф. технологии микробиологического синтеза СПбГТИ(ТУ)

Секция 4. Физико-химические аспекты развития зеленой энергетики

Коштял Юрий Михайлович, к.х.н., с.н.с. лаб. литий-ионной технологии ФТИ им. А.Ф. Иоффе – координатор секции

Андрей Гришин, Dr, PostDoc, Gemac, UVSQ | CNRS, Версаль, Франция

Глебова Надежда Викторовна, к.ф.-м.н., н.с., ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Карушев Михаил Павлович, к.х.н., зав. лаб., ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Кондратьев Вениамин Владимирович, д.х.н., проф., зав. каф., СПбГУ

Курбатов Андрей Петрович, д.х.н., проф., зав. каф., КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Максимов Максим Юрьевич, к.т.н., доц., ИММиТ, СПбПУ

Секция 5. Физико-химические аспекты безопасности атомной энергетики

Альмяшев Вячеслав Исхакович, к.х.н., нач. отд. исследований тяжелых аварий ФГУП "НИТИ им. А.П. Александрова", доц. каф. физической химии СПбГЭТУ "ЛЭТИ" – координатор секции

Доильницын Валерий Афанасьевич, к.х.н., доц., зав. каф. ИРРТ СПбГТИ(ТУ)

Долганов Ростислав Андреевич, PhD, с.н.с. отд. обоснования безопасности и НИОКР АО "Атомпроект"

Зубёхина Белла Юрьевна, н.с. АО "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина"

Комлев Андрей Александрович, к.х.н., н.с. Nuclear Power Safety Department, КТН, Стокгольм, Швеция

Мельников Иван Александрович, к.ф.-м.н., нач. лаб. отд. исследований тяжелых аварий НИЦ "Курчатовский институт"

Орлов Сергей Николаевич, инж. отд. химико-технологических исследований ФГУП "НИТИ им. А.П. Александрова"

Погляд Сергей Степанович, к.х.н., зам. нач. по науке и технологии отделения радиохимических технологий АО "ГНЦ НИИАР", Дмитровград

Пшеничников Антон Павлович, к.ф.-м.н., н.с. Japan Atomic Energy Agency / Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science, Иваки, Япония

Шмельков Юрий Борисович, к.т.н., нач. лаб. исследований тяжелых аварий НИЦ "Курчатовский институт"

Организационный комитет конференции-конкурса

Гарабаджиу Александр Васильевич, врио проректора по научной работе СПбГТИ(ТУ), д.х.н., профессор – сопредседатель организационного комитета

Гусаров Виктор Владимирович, заведующий кафедрой физико-химического конструирования функциональных материалов СПбГТИ(ТУ), член-корреспондент РАН, д.х.н. – сопредседатель организационного комитета

Проскурина Ольга Венедиктовна, к.х.н., доц., доцент кафедры физической химии СПбГТИ(ТУ) – заместитель председателя организационного комитета

Еникеева Мария Олеговна, магистрант кафедры физической химии СПбГТИ(ТУ) – ответственный секретарь организационного комитета

Тиханова Софья Михайловна, бакалавр кафедры физической химии СПбГТИ(ТУ) – член оргкомитета

Члены организационного комитета

Акбаева Дина Наурызбаевна, д.х.н., доцент, заместитель декана факультета химии и химической технологии по научно-инновационной работе и международным связям КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Альмяшева Оксана Владимировна, д.х.н., доцент, заведующий кафедрой физической химии СПбГЭТУ "ЛЭТИ"

Бешта Севостьян Викторович, д.т.н., профессор, начальник отдела безопасности ядерной энергетики КТН, Стокгольм, Швеция

Блохин Андрей Викторович, д.х.н., доцент, заведующий кафедрой физической химии БГУ, Минск, Республика Беларусь

Боголицын Константин Григорьевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии САФУ, Архангельск

Вуль Александр Яковлевич, д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Гудилин Евгений Алексеевич, член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноматериалов МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Иванов Владимир Константинович, член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, директор ИОНХ РАН, Москва

Князев Александр Владимирович, д.х.н., профессор, декан химического факультета ННГУ, Нижний Новгород

Козик Владимир Васильевич, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии ТГУ, Томск

Николаев Анатолий Иванович, член-корреспондент РАН, д.х.н., д.т.н., заведующий кафедрой химии и строительного материаловедения Апатитского филиала МГТУ, Апатиты

Паньков Владимир Васильевич, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией физической химии конденсированных сред БГУ, Минск, Республика Беларусь

Ремпель Андрей Андреевич, академик, д.х.н., директор ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург

Рычков Владимир Николаевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой редких металлов и наноматериалов ФТИ УрФУ, Екатеринбург

Тананаев Иван Гундарович, член-корреспондент РАН, д.х.н., директор ШЕН ДВФУ, Владивосток

Тойкка Александр Матвеевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики СПбГУ

Уваров Николай Фавстович, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

Цыбуля Сергей Васильевич, д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории структурных методов исследования ИК СО РАН, Новосибирск

Черепанов Владимир Александрович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии ИЕНиМ УрФУ, Екатеринбург

Шлыков Сергей Александрович, д.х.н., доцент, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии ИГХТУ, Иваново

Ярославцев Андрей Борисович, член-корреспондент РАН, д.х.н., заведующий лабораторией ионики функциональных материалов ИОНХ РАН, Москва

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

Сайт конференции-конкурса: <https://yakovkin.technolog.edu.ru>
e-mail: yakovkin@technolog.edu.ru

Конференция-конкурс проводится при поддержке компании
«НОВБИТХИМ»

160 лет со дня рождения Александра Александровича Яковкина



Александр Александрович Яковкин – один из крупнейших химиков нашей страны конца XIX – первой трети XX века. Его имя неразрывно связано с развитием отечественной прикладной химии и созданием алюминиевой промышленности в России. А.А.Яковкин заведовал в Технологическом институте кафедрой общей химии, впоследствии неорганической химии в течение 37 лет – с 1899 по по 1936 год. Еще в 1903 году выходит литографическое издание конспекта лекций А.А. Яковкина «Физическая химия и электрохимия», в 1904 году – конспект лекций «Физическая химия».

25 ноября 2020 года исполняется 160 лет со дня рождения А. А. Яковкина – основателя кафедры физической химии Санкт-Петербургского технологического института, выдающегося ученого, члена-корреспондента АН СССР.

Со времени появления первыхъ работъ Джибса надъ примѣненіемъ термодинамическихъ законовъ къ химіи прошло 20 лѣтъ, а со времени открытія закона В. Гоффа всего 15 лѣтъ. Можно смѣло утверждать, что этотъ краткій промежутокъ времени, краткій даже для человѣческой жизни, въ области физической химіи сдѣлано больше, чѣмъ за весь предшествовавшій періодъ—со времени зарожденія химіи. При столь быстромъ прогрессѣ можно надѣяться, что въ недалекомъ будущемъ физическая химія захватитъ всѣ химическія явленія и что такимъ образомъ физика и химія сольются въ одно стройное ученіе. Весьма возможно, что если не мы, то наши младшіе братья будутъ счастливыми свидѣтелями этого момента, въ высшей степени важнаго въ исторіи развитія науки.

Из статьи А. А. Яковкина «Задачи физической химии»^[1]

^[1] Яковкин А.А. Задачи физической химии // Известия Технологического Института. Т. XIV. 1899. С. 25-41.



**IX Межвузовская конференция-конкурс научных работ студентов
имени А. А. Яковкина (с международным участием)**

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



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



Посвящается 160-летию
Александра Александровича Яковкина



Российское химическое общество
им. Д. И. Менделеева

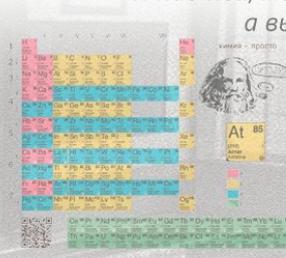


ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ





Дмитрий Менделеев
в возрасте 35 лет открыл Периодический закон



"Я над ней, может быть, двадцать лет думал,
а вы думаете: сидел и вдруг... готово"

"Истина
открывается в тиши тем,
кто её разыскивает"

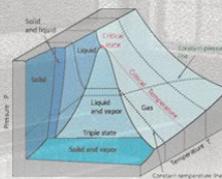
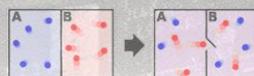
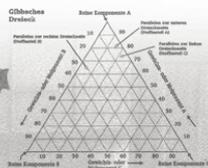
"Наука начинается с тех пор,
как начинают измерять.
Точная наука немислима без меры"

Секция 1

Физико-химические аспекты разработки новых технологий



Джозайя Уиллард Гиббс
в возрасте 34 лет создал основы химической термодинамики
в возрасте 42 лет разработал основы векторного анализа



"Эмпирически определённые законы термодинамики,
выражают приблизительное
и вероятное поведение систем,
состоящих из большого числа частиц,
или, точнее, они выражают законы их механики,
какими они кажутся существам,
не обладающим тонкостью восприятия
отдельных частиц,
и которые не могут повторять
эксперименты достаточно часто
для получения иных вариантов,
кроме как наиболее вероятных"

"Математика — это язык"

ЭФФЕКТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ТИТАНА НА СТАДИИ РЕЭКСТРАКЦИИ

Алферова Д.А.^а, Сергеев В.В.^а

^а Санкт-Петербургский горный университет
Россия, 199106, Санкт-Петербург, 21 линия В.О., 2
e-mail: AlferovaDasha@yandex.ru

Редкоземельные элементы — металлы серебристо-белого цвета - встречаются в природе в рассеянном состоянии, откуда и пошло их название. Современную промышленность невозможно представить без данных элементов: высокоактивные магниты, автомобили, экраны мобильных устройств и телевизоров, высокостойкие стекла, присадки для топлив и лазерные установки — все это производится с использованием лантаноидов, скандий и иттрия. Крупнейшее месторождение находится в провинции Внутренняя Монголия Китайской народной республики. По данным геологической службы США [1], на Китай приходится около 90% мирового производства РЗЭ. Перед общественностью остро стоит вопрос поиска методов их получения, для ограничения зависимости от импорта из Китая.

В то время как Россия находится на 4 месте по объёму запасов РЗЭ, их добыча составляет не более 2,6 тыс. т в год. На первом месте по запасу металлов находится минерал Кольского полуострова — апатит, однако извлечение РЗЭ из него экономически обоснованно только при сохранении существующей технологии его переработки на экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК). При переработке апатита значительная часть металлов переходит в ЭФК, получается продукт с относительно высоким содержанием тяжелой группы редкоземелов без примесей тория и урана. К особенностям объекта исследования относятся низкое содержание, близкие химические свойства целевых компонентов и наличие примесей.

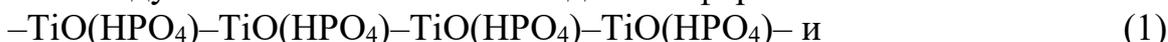
Экстракционный метод, лежащий в основе данного исследования, позволяет селективно извлекать различные металлы, за счёт образования хелатных комплексов различной устойчивости [2]. В качестве экстрагента выбрана ди-2-этилгексилфосфорная кислота (ДЭГФК), обеспечивающая эффективное извлечение РЗЭ.

В процессе экстракции в фазу поглотителя переходят не только целевые компоненты, но содержащиеся в исходной руде титан (IV), с содержанием в несколько раз выше, чем концентрация суммы РЗМ. Элементный состав органической фазы представлен в таблице 1.

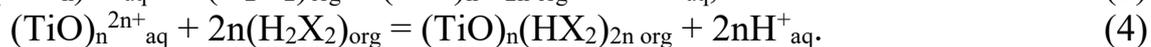
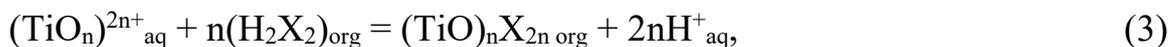
Таблица 1. Элементный состав органической фазы

Компонент	Yb	Y	Er	Fe	Ti	Ca	Si
C, ммоль/л	0,71	3,62	0,45	8,06	1,61	<0,01	<0,01

В исследуемой системе титан находится в формах:



Таким образом, экстракция титана из фосфорнокислых растворов (5-6 М H_3PO_4) описывается уравнениями:



Для извлечения титана из растворов с экстрагентом была выбрана этандиовая (щавелевая) кислота, так как он, подобно железу, образует прочные оксалатные комплексы ($\lg K_{\text{уст}}=5,7-10,7$) [4]. Так же этандиовая кислота применяется для очистки от примесного железа, что обеспечит совместное их удаление.

В ходе исследования было изучено влияние концентрации этандиовой кислоты, времени контакта фаз, скорости перемешивания, соотношения объемов $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ и температуры.

Установлено, что эффективное извлечение титана из раствора РЗЭ в 50%-ном растворе Д2ЭГФК в керосине, протекает при использовании щавелевой кислоты концентрацией 0,25 моль/л при соотношении фаз ($V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$) 0,5 и скорости перемешивания 400 об/ мин. Увеличение температуры на 20 градусов приводит к увеличению скорости процесса в 1,5 раза.

По угловому коэффициенту линейных зависимостей логарифма степени приближения к равновесию $\ln(1 - C_{\text{org}}/C^*_{\text{org}})$ от времени контакта фаз t , рассчитана энергия активации, которая составила $2,8 \pm 0,4$ кДж/моль. Данное значение характеризует процесс с лимитирующим массопереносом, поэтому перемешивание является определяющим фактором.

Исходя из полученных коэффициентов распределения элементов был оценен тепловой эффект процесса извлечения титана из органической фазы, являющийся эндотермическим $16,5 \pm 0,6$ кДж/моль: повышение температуры процесса, способствует смещению равновесия в сторону экстракции компонента.

Применение ступенчатого контакта органической фазы экстрагента с этандиовой кислотой повышает емкость экстрагента в 2-2,5 раза и чистоту получаемых продуктов РЗМ из апатитового сырья.

Литература

- [1] Геологическая служба США. URL: <https://pubs.er.usgs.gov/publication/ofr20191023A>
- [2] Cheremisina, O., Sergeev, V., Fedorov, A., Alferova, D., Lukyantseva, E. International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM, 2019, **19(1.3)**, 903-910.
- [3] Cheremisina O.V. Zapiski Gornogo Instituta, 2015, Vol.**214**, 39–50.
- [4] Малука, Л.М. автореферат дис. ... доктора химических наук: 02.00.04, Кубан. гос. технол. ун-т. - Краснодар, 2005. - 54 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №19-19-00377) «Технологические основы извлечения и селекции стратегически значимых редкоземельных элементов из продуктов апатитового производства» от 22.04.2019.

ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИЙ ОКСИГИДРИЛЬНЫХ ПАВ ПРИ ФЛОТАЦИИ АПАТИТА С ПОЗИЦИИ ФИЗИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМ СОРБЦИИ

Баландинский Д.А.^а, Бурый Ф.И.^а, Черемисина О.В.^а

^а Санкт-Петербургский горный университет
Россия, 199106, Санкт-Петербург, 21 линия В.О., 2
e-mail: canoneos600d@yandex.ru

Исследованию процессов, протекающих при элементарном акте флотации, посвящено большое количество работ. Тем не менее, по-прежнему остаются вопросы, не получившие должного теоретического обоснования, в частности, механизмы действия композиций ПАВ при флотации минеральных руд.

Установлено возникновение синергетического эффекта при совместном использовании смеси омыленных жирных кислот таллового масла и оксиэтилированных эфиров фосфорной кислоты лауриловой фракции при прямой флотации апатита в сильнощелочной среде [1]. Синергетический эффект заключается в неаддитивном увеличении массы извлеченного пенного продукта в сравнении с действием индивидуальных компонентов при тех же условиях (рисунок 1).

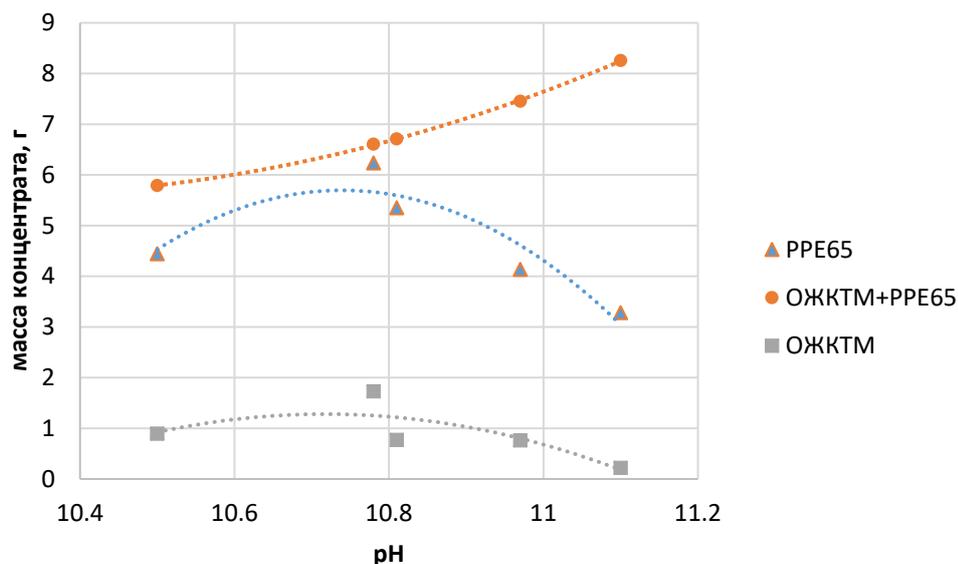


Рисунок 1. Зависимость массы извлеченного пенного продукта от pH при флотации собирательными смесями различного состава:

PPE65 – «Phospholan PE65» смесь алкилэтокси- и диалкилэтоксифосфатов лауриловой фракции.

ОЖКТМ – Омыленные жирные кислоты таллового масла хвойных и лиственных пород древесины, и дистиллированные.

Наблюдаемое явление является совокупностью действия как химической, так и физической форм сорбции. Согласно литературным источникам [2,3], действие физической формы сорбции при образовании флотационного комплекса заключается в растекании пленки реагента по минеральной поверхности и соответствующем росте сухого пятна. Важной

количественной характеристикой при этом является величина поверхностного натяжения на границе раздела «жидкость – газ». Однако в данных работах рассматриваются только индивидуальные вещества одного класса, различающиеся между собой строением углеводородного радикала.

В данной работе исследовалось действие различных поверхностно-активных веществ и их смеси при прямой флотации апатит-нефелиновой руды. В качестве исследуемых образцов выбраны следующие растворы ПАВ: Phospholan PE65 (омыленный), Phospholan PE65 + олеат натрия (сокр. OINa) в соотношении 2:3 и олеат натрия. Измерение поверхностного натяжения представленных растворов при концентрации 0,02 г/л и различном значении рН представлено на рисунке 2.

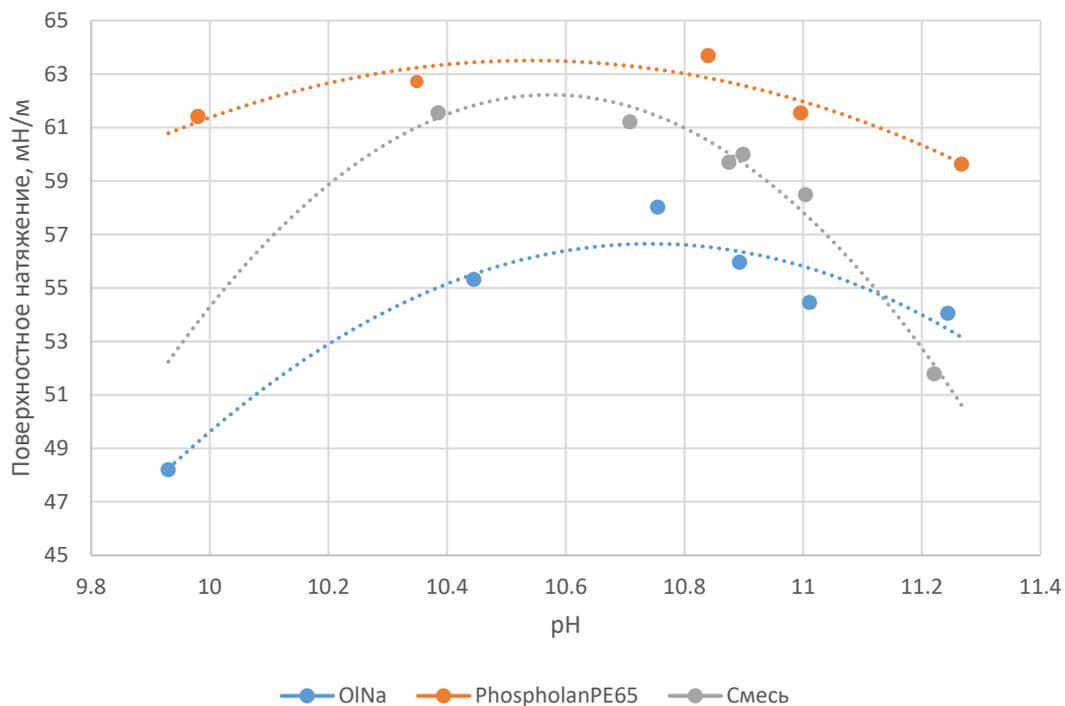


Рисунок 2. Изменение поверхностного натяжения смесей ПАВ в зависимости от рН

Как видно из рисунка 2 зависимость поверхностного натяжения от рН носит параболический характер, более выраженный для смеси олеата натрия и Phospholan PE65, и практически незаметный для индивидуального Phospholan PE65. Стоит отметить, что Phospholan PE65 менее эффективно снижает поверхностное натяжение, чем другие смеси, не опускаясь ниже значения 59 мН/м. Также примечательно, что возрастание массы извлеченного продукта совпадает со снижением поверхностного натяжения при рН = 11. Однако при тех же показателях поверхностного натяжения, но в менее щелочной области данные показатели сильно различаются.

Основываясь на экспериментальных результатах, сделан вывод о более эффективном взаимодействии Phospholan PE65 с минеральной поверхностью апатита в щелочной среде. Вывод подтверждают данные литературных источников по флотации апатита из бадделеит-apatит-магнетитовой руды и результаты ИК спектроскопии [4]. Очевидно, Phospholan PE65 сорбируется поверхностью минерала по хемосорбционному механизму.

В процессе флотации, наиболее поверхностно активные фрагменты олеиновой кислоты растекаются по минеральной поверхности (влияние физической сорбции) под действием поверхностного давления и прорывают гидратную оболочку, тем самым облегчая взаимодействие Phospholan PE65 с минеральной поверхностью. Вследствие чего происходит большее покрытие минеральной поверхности молекулами этоксилированных эфиров фосфорной кислоты, а, следовательно, возрастает гидрофобность поверхности и извлечение минерала в пенный продукт.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Balandinskij, D.A. Features of surface interactions of a carboxyline reagent and alkyl esters of phosphoric acid with apatite. // XVI INTERNATIONAL FORUM-CONTEST OF STUDENTS AND YOUNG RESEARCHES TOPICAL ISSUES OF RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES.: Scientific conference abstracts. T.1. Saint-Petersburg. 17-19 June 2020. P. 199.
- [2] Семьянова, Д.В. Научное обоснование использования поверхностных свойств растворов собирателей для оценки их флотационной активности: дис. ... канд. тех. наук: 25.00.13 / Семьянова Дина Владимировна. – М., - 2019. – 130 с.
- [3] Кондратьев, С.А. Влияние поверхностно-активных по отношению к границе раздела «Газ-жидкость» форм реагента на образование флотационного контакта / С.А. Кондратьев // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2015. - №3. – с. 97 – 101.
- [4] Лавриенко, А.А. Флотирuemость апатита из бадделеит-апатит-магнетитовой руды / А.А. Лавриенко, Э.А. Шрадер, А.Н. Харчиков // ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ: сб.ст. Изд.: Издательство Сибирского отделения РАН. – 2013. - №5. – С. 157-165.

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОЙ ГРУППЫ РЗЭ СМЕСЬЮ
НЕЙТРАЛЬНОГО И АНИОНООБМЕННОГО ЭКСТРАГЕНТА
Берсенева М.А.^а, Юлдашбаева А.Р.^а, Кириллов Е.В.^а, Гордеев Е.В.^а**

^а Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Физико-технологический институт, Россия, 620078, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Мира, 21
e-mail: maryanaberseneva@mail.ru

Ввиду близости химических свойств редкоземельных элементов (РЗЭ) особую сложность представляет задача их разделения. Для разделения РЗЭ как правило используют экстракционные [1] и сорбционные методы [2]. Нами предложен вариант экстракционного выделения легкой группы РЗЭ смесью ТБФ – Aliquat. Механизм экстракции – синергетный. Часть РЗЭ, которые связываются в анионные комплексы, экстрагируется по анионообменному механизму. Остальные РЗЭ, а также комплексы РЗЭ с ЧАС (ЧАО) экстрагируется в виде сольватов.

Экстракцию проводили из растворов нитратов РЗЭ, $pH_{p-pa} = 1,4$. Содержание РЗЭ в растворе – 250 г/л. Органическую и водную фазу с соотношением 1:1 перемешивали в пластиковой пробирке и далее разделяли в делительной воронке. Технический экстрагент Aliquat 336 представлен в хлоридной форме. Для наших исследований экстрагент предварительно переводили в нитратную форму путем обработки 1М раствором NaOH, затем 1М раствором HNO₃ и промывкой до pH близкого к дистиллированной воде. Также провели опыты с использованием в качестве экстрагента трибутилфосфата (ТБФ). Результаты опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Степень извлечения РЗЭ при использовании в качестве экстрагента трибутилфосфата (ТБФ) и смеси ТБФ – Aliquat

Экстрагент	Степень извлечения, %										
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Er	Yb
ТБФ – Aliquat	35,0	37,1	34,7	30,2	17,4	13,5	11,4	9,4	9,8	14,1	10,3
ТБФ	14,9	18,4	21,9	27,1	34,0	36,2	32,2	36,5	35,0	33,2	33,2

При использовании в качестве экстрагента ТБФ, избирательного выделения лёгкой группы РЗЭ не происходит. При использовании смеси нейтрального и анионообменного экстрагента ТБФ – Aliquat легкая группа РЗЭ переходит в органическую фазу, в том время как элементы средней и тяжелой группы РЗЭ остаются в растворе.

Также были рассчитаны коэффициенты распределения РЗЭ (рисунок 1). При использовании в качестве экстрагента ТБФ коэффициенты распределения для всех РЗЭ находятся в интервале от 0,17 до 0,6. Для смеси ТБФ – Aliquat наблюдается иная зависимость: коэффициенты распределения

для легкой группы РЗЭ на порядок выше, чем для элементов средней и тяжелой группы РЗЭ.

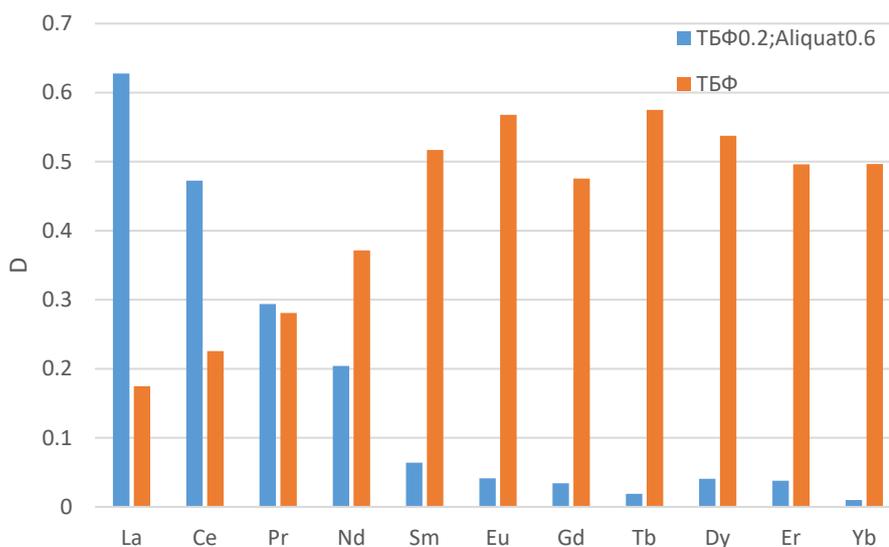


Рисунок 1. Коэффициенты распределения РЗЭ при использовании экстрагентов ТБФ и смеси ТБФ – Aliquat

Проведенное исследование показало, что избирательное выделение легкой группы РЗЭ возможно провести смесью нейтрального и анионообменного экстрагента ТБФ – Aliquat. Повысить степени извлечения требуемых компонентов можно путем увеличения количества ступеней экстракции и варьирования отношения водной и органической фаз. Также влияние на процесс экстракции оказывает концентрация индивидуальных компонентов в смеси ТБФ – Aliquat. Дальнейшие исследования будут направлены на подбор условия для максимального извлечения легкой группы РЗЭ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Луцкий Д. С., Литвинова Т. Е., Чиркст Д.Э. Экстракционное разделение лантаноидов цериевой группы олеиновой кислотой. Записки Горного института, 2011, Т. 189.
- [2] İnan S. et al. Extraction and separation studies of rare earth elements using Cyanex 272 impregnated Amberlite XAD-7 resin. Hydrometallurgy, 2018, Т. 181, P. 156-163.

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ НА СТАЛИ В РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА РЕВЕРСИВНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ПОТЕНЦИАЛА

Верхутов А.А.^а, Ченцова Е.В.^а

^а Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
Россия, 410054, Саратов, ул. Политехническая, 77
e-mail: verhytov@yandex.ru

Гальванические покрытия стальных изделий сплавом цинк-никель востребованы в качестве защитных от коррозионных разрушений материала основы в автомобильной, электротехнической, аэрокосмической промышленности [1,2]. Электроосаждение сплавов является сложным процессом, в котором различные факторы электролиза влияют на скорость зарождения и рост гальванических осадков. К перспективным направлениям регулирования состава и микроструктуры гальванических покрытий относят применение нестационарных режимов электролиза [1,2]. Методы получения электролитических слоев наложением на гальваническую ванну прямоугольных потенциостатических импульсов позволяют практически мгновенно реализовать на электроде условия для осаждения металла или сплава необходимого состава.

В данной работе выполнено исследование влияния режима потенциостатической реверсивной поляризации на формирование, состав и свойства сплава цинк-никель на стали в слабокислом растворе электролита. Проведено варьирование величины и длительности потенциалов, соответствующих осаждению и растворению гальванического осадка.

Количественный анализ полученных образцов показал увеличение содержания никеля в покрытии при его осаждении наложением потенциалов близких к стационарным значениям осадка цинк-никель (рисунок 1). Повышение величины анодных потенциостатических импульсов также увеличивает массовую долю никеля в осадке. Длительность импульсов, как осаждения, так и растворения характеризуется диапазоном оптимальных значений, ниже и выше которых содержание никеля в сплаве понижается.

При формировании образцов наложением коротких катодных импульсов потенциала отмечено аномально высокое значение выхода по току образцов. Результат объясняется включением частиц приэлектродного слоя раствора в гальванический осадок.

Морфология покрытий определяется совместным действием процессов селективного растворения гальванического осадка и роста зерен сплава при варьировании величины и длительности импульсов потенциалов поляризации электрода (рисунок 2).

Защитная способность покрытий сплавом зависит от их равномерности и пористости. Однозначная зависимость между массовым показателем коррозии в 3%-ном растворе NaCl и количественным составом сплава отсутствует (рисунок 1). Полученный результат согласуется с литературными данными о преимущественном влиянии на защитную способность сплава цинк-никель его фазового состава [1,2].

Определены режимы формирования коррозионностойких однородных покрытий сплавом цинк-никель на стали.

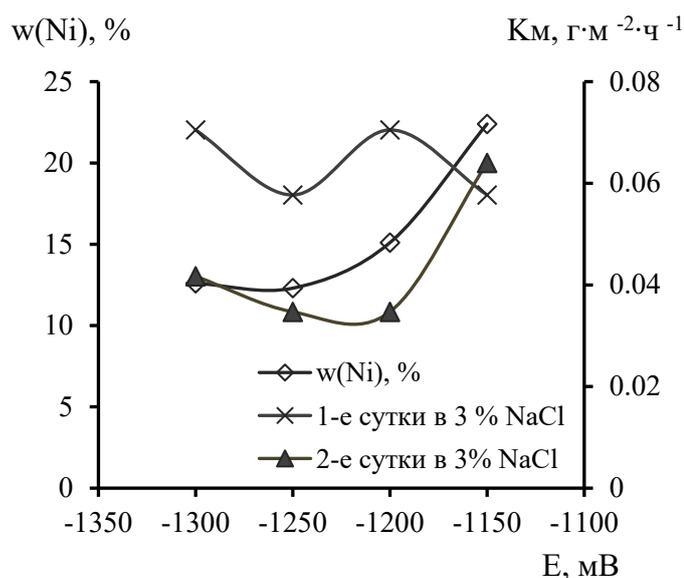
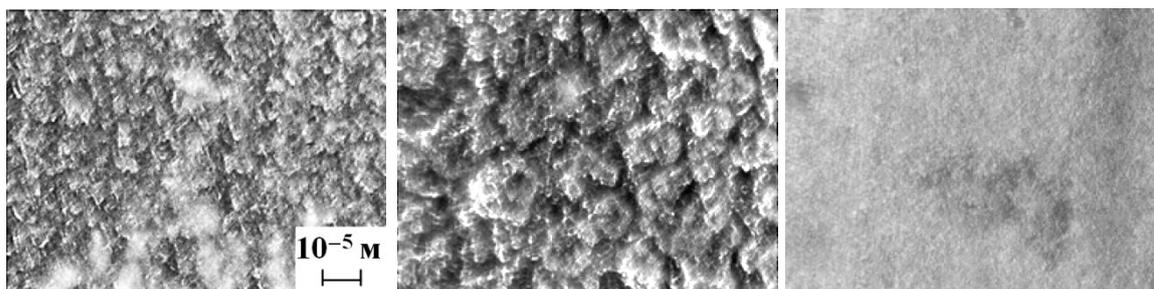


Рисунок 1. Зависимость содержания ($w(\text{Ni})$) никеля в сплаве, массового показателя коррозии (K_M) сплава от величины катодного импульса потенциала длительностью 20 с, величина анодного импульса – 400 мВ при длительности 1 с, электрод сравнения хлоридсеребряный (0,22 В)



E_a отсутствует

E_a = - 400 мВ

E_a = - 600 мВ

Рисунок 2. Микроструктура сплавов цинк-никель на стали. Режим формирования: катодный импульс потенциала -1200 мВ длительностью 20 с, анодный импульс потенциала E_a длительностью 1 с, электрод сравнения хлоридсеребряный (0,22 В)

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lotfi N., Aliofkhaezrai M., Darband G.B., Rahmani H. Zinc–Nickel Alloy Electrodeposition: Characterization, Properties, Multilayers and Composites: Prot. Met. Phys. Chem., 2018, **54(6)**, 1102.
- [2] Fashu S., Khan R. Recent work on electrochemical deposition of Zn-Ni(-X) alloys for corrosion protection of steel: Anti-Corros. Method. M., 2019, **66(1)**, 45.

**МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА**

Герасимов Д.И.^а, Курындин И.С.^б, Сапрыкина Н.Н.^б, Ельяшевич Г.К.^б

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

^б ИВС РАН, Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В.О., 31

e-mail: dmitrygerasimov1997@gmail.com

Поливинилиденфторид (ПВДФ), благодаря своим исключительным пьезосвойствам и высоким механическим характеристикам, является перспективным материалом для создания на его основе систем по накоплению и преобразованию энергии, электроакустических приемников и пьезодатчиков, а стойкость данного материала к агрессивным средам дает возможность использовать его в качестве сепараторов в химических источниках тока. Целью данной работы было получение пористых пленок из ПВДФ, изучение их морфологической структуры и влияния условий поляризации на пьезоэлектрические свойства образцов.

ПВДФ – полиморфный полимер, в структуре которого основными кристаллическими модификациями являются неполярная α -форма и полярная β -форма. Экструдированные пленки ПВДФ содержат только неполярную α -фазу. Одноосное растяжение инициирует одновременно и порообразование, и полиморфный α - β переход с образованием пьезоактивной β -фазы.

Пористые пленки были получены в пятистадийном процессе, в основе которого лежит экструзия расплава полимера (рис. 1). Степень ориентации на стадии экструзии характеризовали кратностью фильерной вытяжки (λ). На второй стадии – изометрического отжига при температуре, близкой к температуре плавления полимера – возрастает степень кристалличности образцов от 42 для экструдированных до 60% для отожженных образцов, и они приобретают жесткоэластичные свойства (способность к большим обратимым деформациям), что является необходимым условием для дальнейшего порообразования, основанного на деформации и раздвижении кристаллических элементов структуры [1].

В данном процессе формирование пористой структуры происходит при одноосном растяжении отожженных пленок, которое проводили в две стадии: первую – при комнатной, вторую – при повышенной (100 °С) температурах. Ориентирующие воздействия на этих стадиях приводят к раздвижению кристаллических ламелей и образованию пустот между ними (пор). При увеличении размеров и/или числа пор происходит слияние изолированных пор и образование сквозных каналов по перколяционному механизму, в результате чего пленка становится микрофльтрационной мембраной, проницаемой для жидкости. Заключительной стадией (рис. 1) является термофиксация образцов, которая предназначена для снятия накопленных внутренних напряжений, вызванных ориентационными воздействиями на предыдущих стадиях.

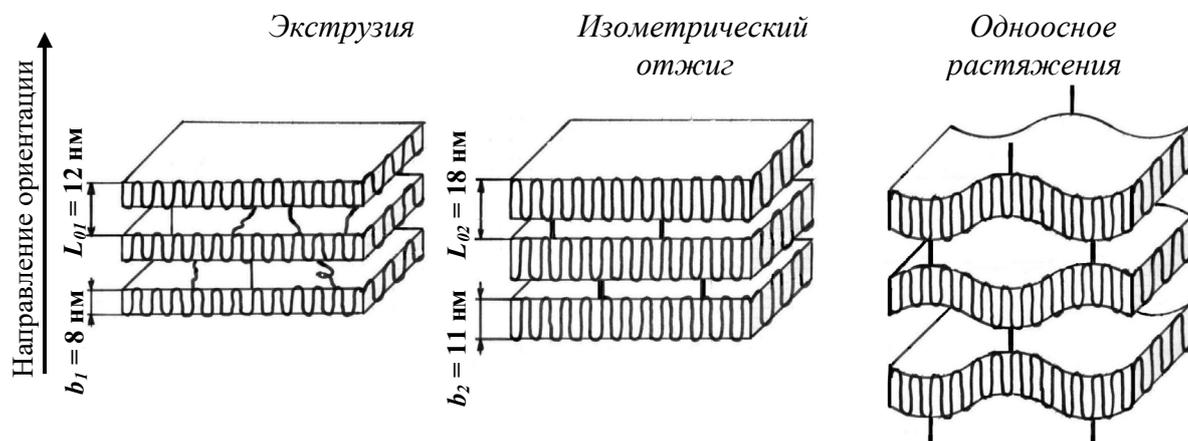


Рисунок 1. Модель формирования структуры в процессе получения пористых пленок ПВДФ

Морфологическая структура поверхности образцов была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Экструдированные и отожженные пленки имеют гладкую поверхность. В процессе формирования пористой структуры поверхность пленок приобретает рельефный характер. Как видно на рисунке 2, пористые образцы, полученные из экструдированных пленок, сформованных при низкой кратности фильерной вытяжки, обладают невыраженным рельефом поверхности. С повышением λ происходит увеличение масштаба рельефа, и образцы приобретают сильно развитую структуру поверхности.

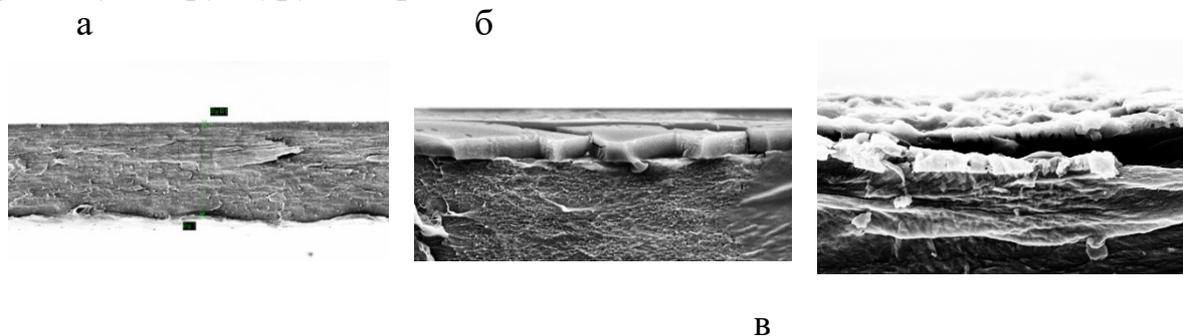


Рисунок 2. Сколы (поперечное сечение) мембран ПВДФ, полученных при $\lambda=15$ (а), 55 (б) и 103 (в)

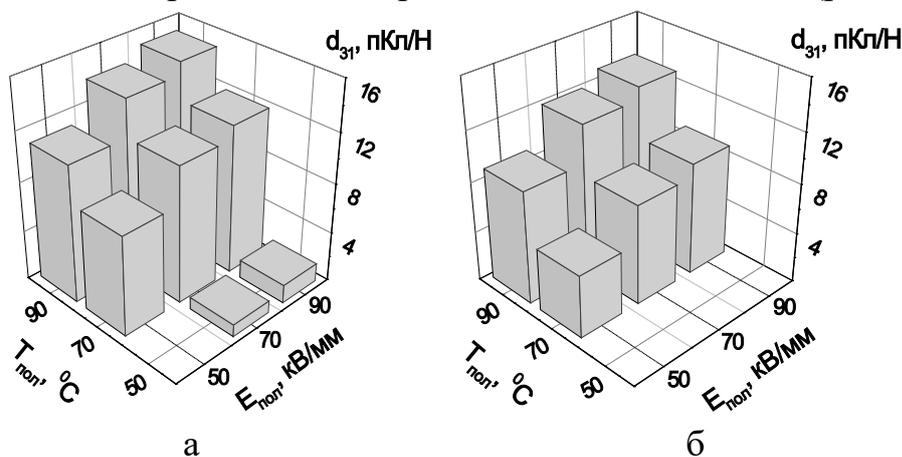
ПВДФ обладает слабой гидрофильностью, угол смачивания его поверхности водой не на много ниже 90° . В работе проводилось измерение краевого угла смачивания пористых пленок ПВДФ водой в зависимости от λ . Было получено, что увеличение кратности фильерной вытяжки от 15 до 103 приводит к снижению угла смачивания (табл. 1). Эти результаты показывают, что увеличение масштаба рельефа поверхности повышает гидрофильность пористых пленок ПВДФ, что имеет важное значение при их использовании в качестве мембран в водных средах.

Таблица 1. Угол смачивания (вода) пористых пленок ПВДФ

Кратность фильерной вытяжки (λ)	Краевой угол смачивания (θ), градусы
15	71
55	69
73	68
103	66

Пьезоэлектрические свойства пористых пленок ПВДФ характеризовали величиной пьезомодуля d_{31} , которая определяется содержанием в них кристаллической β -фазы. Было показано [2], что с увеличением λ общая пористость образцов повышается, а содержание полярной фазы снижается. Это означает, что высокоориентированная структура экструдированных пленок, сформованных при высоких λ , способствует порообразованию на стадии одноосного растяжения, но затрудняет трансформацию α -кристаллитов в пьезоактивную β -форму. В пленках ПВДФ, полученных в данном процессе, содержание β -фазы в кристаллической части образца, достигало значений 60-65%.

Для реализации пьезосвойств в пленках ПВДФ была проведена высоковольтная контактная поляризация образцов при повышенной температуре с использованием электродов из эвтектического сплава Ga (67%) - In (20.5 %) - Sn (12.5 %). Пьезомодуль d_{31} измеряли статическим методом приложения растягивающего усилия (5 Н) к поляризованным пленкам. Было определено, что оптимальными условиями поляризации являются температура 85 °С и напряжение электрического поля 90 кВ/мм (рис. 3).

**Рисунок 3.** Значения пьезомодуля d_{31} для пористых образцов ПВДФ, полученных при $\lambda=15$ (а) и 55 (б) в зависимости от условий поляризации

Была изучена стабильность пьезосвойств пористых образцов ПВДФ во времени (табл. 2). Видно, что со временем пьезоотклик снижается, т. е. происходит частичная деполяризация системы, а величина снижения зависит от исходного уровня пьезосвойств образца. Согласно данным таблицы, более пьезоактивные образцы показывают и более высокую (в процентном отношении) стабильность пьезомодуля, чем пленки с более низким

значением d_{31} , а именно, при хранении до 12 месяцев потери составляют 25, 33 и 40% для образцов, полученных при $\lambda = 15, 46$ и 103 , соответственно.

Таблица 2. Старение пьезоэлектрических свойств (d_{31} , пКл/Н)

Время хранения, мес	$\lambda = 15$	$\lambda = 46$	$\lambda = 103$
0	15	6	5
1	13	5	4
4	12	4	3
12	11	4	3

Пористые пленки ПВДФ, полученные использованным в данной работе методом, обладают уникальным сочетанием развитой пористой структуры с высоким значением содержания β -фазы и соответственно высоким пьезомодулем. Проведенные структурно-морфологические исследования позволили определить значения параметров процесса, регулирующих баланс их функциональных (транспортных и пьезоэлектрических) свойств. Процесс получения основан на экструзии расплава полимера и является высокоэффективным и экологически безопасным, поскольку в нем не используются органические растворители и токсичные добавки. Важным преимуществом разработанного метода является возможность получать на стандартном оборудовании готовый к применению пленочный полимерный пьезоэлектрик большой площади. Характеристики данных образцов позволяют рассматривать их как перспективный материал для создания на их основе пьезоэлементов, биосенсоров, пьезоэлектрических актюаторов и ультразвуковых преобразователей, а также микрофльтрационных мембран с пьезоэлектрической активацией очистки от загрязнений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ельяшевич Г.К., Курындин И.С., Лаврентьев В.К., Дмитриев И.Ю.. *Высокомолекулярное соединение*, 2018, **60А (6)**, 452.
- [2] Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Dmitriev I.Yu., Lavrentyev V.K., Saprykina N.N., Bukošek V. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2019, **37(12)**, 1283.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ДИАТОМИТА

Голышев А.Ю.^a, Балгереева А.А.^a

^a Воронежский государственный университет, 304900 г. Воронеж,
Университетская пл.1
e-mail: senior.andryshka@yandex.ru

К настоящему времени известно около 100 тыс. продуктов, получаемых из нефти и нефтепродуктов. Их добыча и переработка сопровождается потерями и последующим загрязнением почв, атмосферы и гидросферы. Среди физико-химических методов очистки вод от нефтепродуктов наиболее распространены сорбционные методы с использованием природных (активированный уголь, цеолит, шерсть) и синтетических (некоторые типы ионообменников) сорбентов. Основное преимущество природных сорбентов состоит в том, что они дешевы, сочетают несколько механизмов сорбции (адсорбцию и адгезию), крайне необходимых при очистке сточных вод от нефтепродуктов, и хорошо подвергаются регенерации. Это делает их использование высокоэффективным в области очистки сточных вод. Поиск новых природных сорбентов, установление их состава, структуры и сорбционных свойств по отношению к нефтепродуктам является актуальной задачей химии сорбционных процессов и «зеленых» технологий.

В работе исследован сорбент на основе природного диатомита Тамбовского месторождения. Фракционный состав исследованного материала был 0,3-0,7 и 2,5 мм, зерна имели правильную сферическую форму.

С помощью элементного анализа установлен состав исследуемого сорбента, основными составляющими компонентами, которого являются С, О, Mg, Al, Si, К, Са, Fe (1.41%, 51.20%, 0.88%, 4.78%, 37.18%, 1.14%, 0.83%, 2.58%) соответственно. Методом ИК-спектроскопии установлены функциональные группировки исследуемого сорбента. Пики средней интенсивности в районе частот $800-600\text{ см}^{-1}$, отвечают деформационным колебаниям $\sigma(\text{Si-O})$. Пик высокой интенсивности на частоте 1096 см^{-1} отвечает валентным колебаниям $\mu(\text{Si-O-Si})$. В результате подтверждено, что основой исследуемого диатомитового сорбента является алюмосиликатный каркас с примесями оксидов металлов.

С помощью растрового электронного микроскопа изучена структура поверхности сорбента. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поверхности с различным увеличением, на котором видно, что материал имеет однородную структуру, содержит микропоры и состоит из сферических частиц. Из рисунка видно, что структурные особенности природного диатомита, например, включения остатков диатомей, практически полностью утрачены в процессе изготовления сорбента производителем, так же как значительная пористость исходного материала.

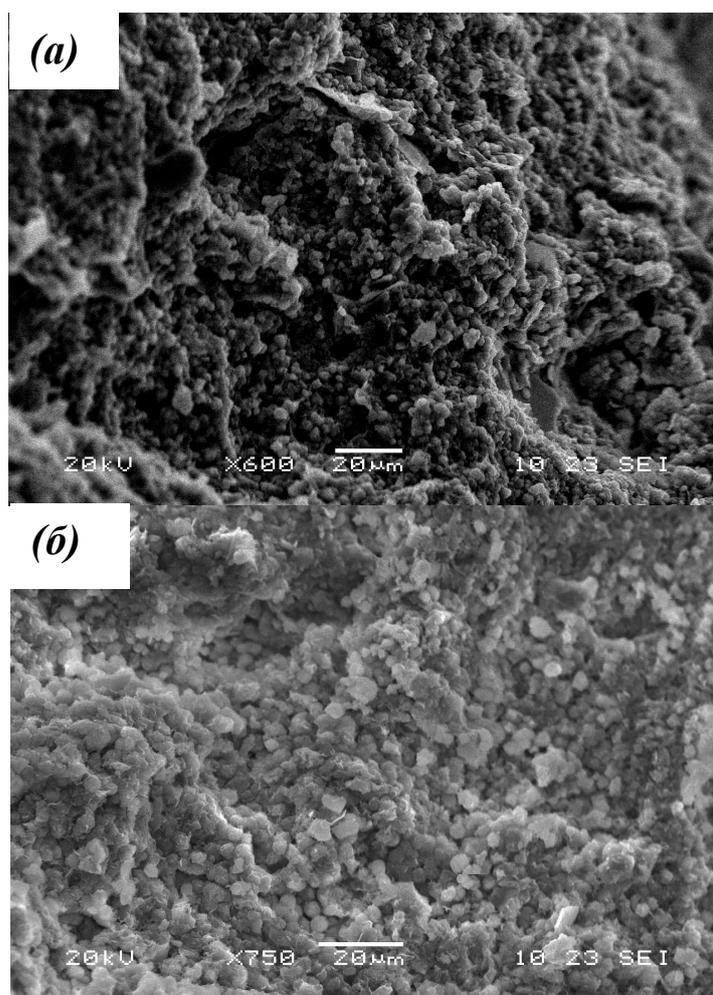


Рисунок 1. Морфология поверхности природного сорбента на основе диатомита: (а) увеличение в 600 раз, (б) увеличение в 750 раз

Данный материал работает как фильтрующий слой, т.е. удаление нефтепродуктов из воды происходит не путем проникновения в поры, а за счет удерживания в местах контакта зерен сорбента, причем незначительные количества изначально удержанных за счет адгезии нефтепродуктов служат, вероятно, модификатором поверхности, и последующие порции веществ удаляются из воды лучше за счет действия, в том числе гидрофобных сил между молекулами углеводородов. Такой механизм очистки позволяет легко регенерировать слой сорбента.

СИНТЕЗ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ИЗ СЛОИСТОГО ГИДРОКСИДА ИТТРИЯ-ЕВРОПИЯ

Гордеев Е.В.^a, Берсенева М.А.^a, Машковцев М.А.^a

^a Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: egorgordeev1998@mail.ru

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов являются перспективными прекурсорами для синтеза люминесцентных порошков [1]. Благодаря анионообменным свойствам этих слоистых соединений, имеется принципиальная возможность получения органо-неорганических люминофоров. Для иттрий-европиевых систем в качестве органической добавки используют соли терефталевой кислоты, которые преобразовывают падающий свет с длиной волны 250 нм [2]. Важным критерием для коммерческих флуоресцентных порошков является возбуждение флуоресценции в области 350 нм, поэтому поиск органических агентов для расширения спектра возбуждения является актуальной задачей. Целью данной работы является исследование свойств иттрий-европиевых слоистых систем, интеркалированные салицилатом натрия, салицилатом и терефталатом натрия, и влияние формамида на процесс интеркаляции.

Слоистый гидроксид иттрия-европия был получен методом контролируемого двухструйного осаждения при pH=8 [3]. Полученный порошок помещали в раствор салицилата натрия (SA), салицилата натрия с формамидом (SA-F), салицилата и терефталата натрия (SA/TA), салицилата и терефталата натрия кислоты с формамидом (SA/TA-F). Анионный обмен проходил в течение 24 часов при температуре 90 °С в автоклаве. После интеркаляции суспензию фильтровали, а порошок промывали дистиллированной водой и репульпировали в изопропиловом спирте.

С помощью ИК спектроскопии было показано, что при анионном обмене нитрат-ионы заменились на салицил и терефталат ионы (рисунок 1.1). При интеркаляции вместе с формамидом ИК спектр становится более выраженным, а интенсивность излучения увеличивается (рисунок 1.2). Это может быть связано с вытеснением формамидом межслоевой воды.

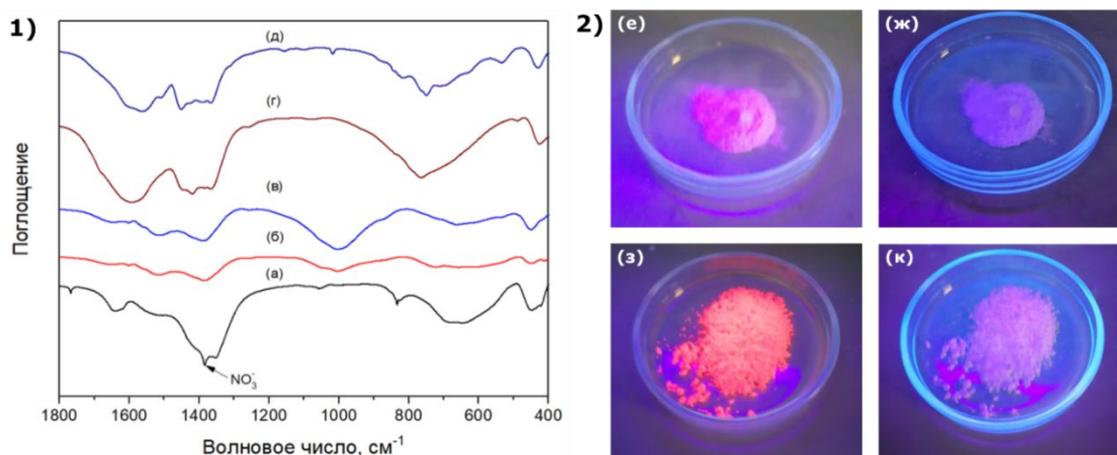


Рисунок 1. 1) ИК спектры: а) синтезированный порошок, интеркалированные порошки в растворах б) SA, в) SA/TA, г) SA-F, д) SA/TA-F; 2) Фотографии полученных образцов: при возбуждении $\lambda=250$ нм интеркалированных растворами е) TA/SA и з) TA/SA-F; при возбуждении $\lambda=350$ нм интеркалированных растворами ж) TA/SA и к) TA/SA-F

Салицилат-ионы, интеркалированные в межслоевое пространство слоистого гидроксида иттрия-европия, дают принципиальную возможность расширить спектр возбуждения, но интенсивность люминесценции при возбуждении $\lambda=350$ нм низкая. Дальнейшая работа будет направлена на подбор более эффективной органической добавки, позволяющей расширить спектр возбуждения органо-неорганического композита.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mashkovtsev M. A., Kosykh A. S., Aleshin D. K., Gordeev E. V., Kuznetsova Y. A., Rychkov V. N., Zatsepin A. F. *Ceramics International*, 2020.
- [2] Sun Y., Chu N., Gu Q., Pan G., Sun G., Ma S., Yang X. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **2013(1)**, 32-38.
- [3] Aleshin D.K., Mashkovtsev M.A., Kuznetsova Y.A., Rychkov V.N., Zatsepin A.F., Gordeev E.V. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **805**, 258-266.

Работа частично поддержана проектом FEUZ-2020-0059 Минобрнауки РФ.

ВЛИЯНИЕ ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЫ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА рН БИДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЫ

Грушко О.И.^{а,б}, Снетов В.Н.^б, Субботин Д.И.^{а,б}, Степанова О.М.^б

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

^б Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Россия, 191186, Санкт-Петербург, Дворцовая наб., 18
e-mail: grushkoleg02@mail.ru

Одним из актуальных направлений в химии являются новые плазменные технологии [1]. Например, получение плазмоактивированной воды (ПАВ), имеющей биологическую активность широкого спектра действия, происходит в результате растворения продуктов горения барьерного разряда (БР) в потоке воздуха при отсутствии каких-либо других химических веществ. Поэтому её применение часто рассматривают как перспективное «зеленым» решение многих технологических задач [2].

Воздушный барьерный разряд является источником плазмы, которая богата активными формами кислорода и азота. Газообразными продуктами горения разряда являются оксиды азота (NO и NO_2), пероксид водорода, озон, аммиак, которые потоком рабочего газа переносятся в жидкость и изменяют ее свойства [3]. Изменения, происходящие в плазмоактивированной воде, зависят от многих параметров: тип разряда, его мощность, состав газовой смеси, состав и свойства используемых растворов [4].

В настоящей работе проведен эксперимент по получению плазмоактивированной воды при помощи продуктов горения барьерного разряда в потоке воздуха. На рисунке 1 представлена схема экспериментальной установки для обработки жидкостей.

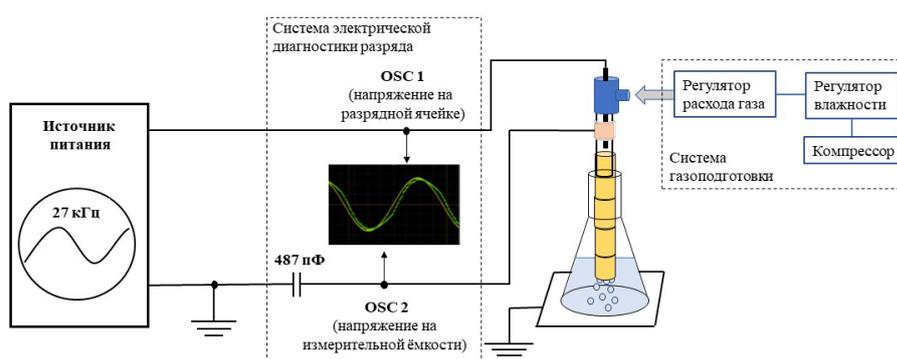


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для плазменной обработки бидистиллированной воды

Установка состоит из системы регулируемого газонапуска с контролем температуры и влажности воздуха, поступающего разряд, источника высоковольтного синусоидального напряжения, системы электрических измерений параметров барьерного разряда, электроразрядной ячейки с

коаксиальной электродной системой «внутренний стержень – внешнее кольцо».

Газоразрядную ячейку изготовили из кварцевой трубки, которую оборудовали коаксиальной системой электродов «внутренний стержень - внешнее кольцо» и фитингом для подвода газа. Внутренний электрод, выполненный из медного стержня диаметром 6 мм, разместили вдоль оси симметрии трубки на расстоянии 5 мм от её края. На него подавали синусоидальное напряжение. Внешний электрод представлял собой медную фольгу шириной 5 мм, намотанную на трубку на расстоянии 5 мм от её края.

В цилиндрической электроразрядной ячейке зажигали объёмный барьерный разряд, питаемый синусоидальным напряжением с амплитудой 5кВ и частотой 27 кГц. Через разрядную ячейку пропускали поток воздуха с объёмным расходом 0,2 л/мин, относительную влажность ϕ которого варьировали. Бидистиллированную воду в количестве 20 мл помещали в коническую колбу объёмом 25 мл. Длительность обработки составляла от 0 до 20 мин.

В ходе эксперимента с помощью электрода ЭСК-10601/7 (ГОСТ 22261-94, ООО «Измерительная техника», Россия) и иономера АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Россия) измеряли рН растворов. На рисунке 2 представлен график зависимости рН от длительности обработки при различной относительной влажности воздуха, подаваемого в разряд: 5, 40 и 75%.

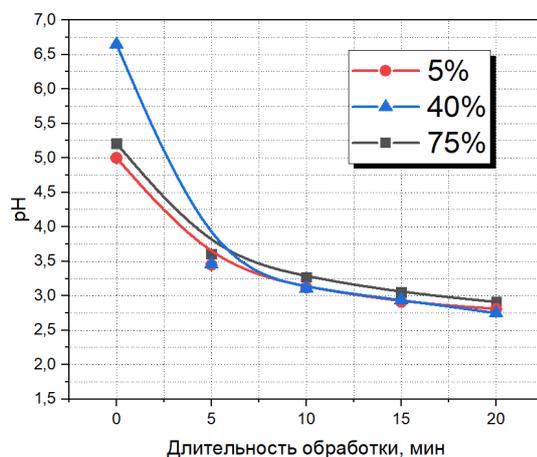


Рисунок 2. Зависимость рН бидистиллированной воды от длительности её обработки при варьировании относительной влажности поступающего воздуха

Полученные данные показывают рост концентраций катионов водорода. Возможная причина этого – образование азотной и азотистой кислот при подавлении диссоциации последней:



Проведя расчеты, получили выход азотной кислоты от $2,2 \cdot 10^{-4}$ до $1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и NO_2 от $2,2 \cdot 10^{-4}$ до $1,6 \cdot 10^{-3}$ л. Перечень всех частиц, участвующих в рассмотренных реакциях (1)-(2), представлен в таблице 1.

Таблица 1. Реакционноспособные частицы в газовой фазе и жидкости

	Длительность обработки, мин			
	5	10	15	20
Относительная влажность подаваемого воздуха 5%				
Концентрация H^+ , моль/л	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Концентрация HNO_3 , моль/л	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Объем NO_2 , л	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Относительная влажность подаваемого воздуха 40%				
Концентрация H^+ , моль/л	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Концентрация HNO_3 , моль/л	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Объем NO_2 , л	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Относительная влажность подаваемого воздуха 75%				
Концентрация H^+ , моль/л	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Концентрация HNO_3 , моль/л	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Объем NO_2 , л	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

Анализ измеренных значений рН показал, что влажность рабочего газа не оказывает влияния на изменение концентрации катионов водорода в плазмоактивированной воде. Однако согласно литературным данным [5], химический состав ПАВ намного более разнообразен. Дальнейшие исследования будут направлены на обнаружение нитрат и нитрит ионов, озона и пероксида водорода с варьированием условий обработки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zhou, R. Plasma activated water (PAW): generation, origin of reactive species and biological applications / R. Zhou, R. Zhou, P. Wang [and others] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2020. – **V.53**. – P. 303001-303028.
- [2] Yan, D. Cold atmospheric plasma, a novel promising anti-cancer treatment modality / D. Yan, J. H. Sherman, M. Keidar // Oncotarget. – 2017. – **V.8**. – P. 15977-15995.
- [3] Suschek, C. V. The application of cold atmospheric plasma in medicine: The potential role of nitric oxide in plasma-induced effects / C. V. Suschek, C. Oplander // Clinical Plasma Medicine. – 2016. – **V.4** – P. 1-8.
- [4] Tarabova, B. Specificity of detection methods of nitrites and ozone in aqueous solutions activated by air plasma / B. Tarabova, P. Lukes, M. Janda [and others] // Plasma Process Polymer. – 2018. – **V.15**. – P. 1800030-1800042.
- [5] Judee, F. Plasma-activation of tap water using DBD for agronomy applications: Identification and quantification of long lifetime chemical species and production/consumption mechanisms / F. Judee, S. Simona, C. Bailly, T. Dufoura // Water Research. – **V.133**. – 2018. – P. 47-59.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-79-10048.

**ПОЛИАМФОЛИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СЛАБОЙ
КИСЛОТЫ/СИЛЬНОГО ОСНОВАНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОКРАШЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ**
**Кокушкин Д.М.^а, Петрова Ю.А.^а, Баржеева И.С.^а, Суставова Т.А.^а,
Липин В.А.^а**

^а Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и
дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Россия, 198095,
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4
e-mail: sustebrother@mail.ru

Одной из важнейших проблем современного производства является снижение сбросов и выбросов, а также разработка способов очистки отходов, позволяющих исключить попадание вредных веществ в окружающую среду. Удаление окрашенных органических примесей, образующихся на различных этапах производства окрашивания и нанесения полиграфической печати на готовую продукцию, является одной из таких задач. Существует несколько способов удаления красителей из сточных вод, в том числе биологическая очистка, адсорбция и коагуляция/флокуляция. Увеличение эффективности удаления окрашенных примесей на стадии адсорбции позволит значительно сократить расход реагентов на последующих этапах очистки. Традиционными реагентами на этапе адсорбции является активированный уголь, природные полимеры, например, хитин, синтетические полимеры и ионообменные материалы.

Одним из способов сокращения расходов реагентов и повышение эффективности очистки сточных вод от красителей является использование ионогенных полимерных материалов. Применение полиэлектролитов обуславливает селективную очистку от красителей. [1-3]. Обычно в сточных водах содержится смесь противоположно заряженных веществ. Использование только катионных или анионных полиэлектролитов предполагает очистку в два этапа, что увеличивает затраты на очистку сточных вод.

В связи с этим наибольший интерес представляют полиамфолитные гидрогели, которые обладают устойчивостью к изменению рН и ионной силы раствора и могут ассоциироваться с молекулами окрашенных примесей вне зависимости от их заряда. Интерес обусловлен особенностью их строения, так как они содержат противоположно заряженные группы на одном или разных мономерных звеньях. Обычно для очистки сточных вод от красителей используют полиамфолитные гидрогели на основе слабой кислоты/слабого основания. Однако их эффективность действия сильно зависит от рН среды.

Целью работы являлось изучение способности полиамфолитных гидрогелей на основе слабой кислоты/сильного основания ассоциироваться с органическими красителями различной природы в широком диапазоне значений рН.

Полиамфолитные гидрогели получали путем смешения гидролизованного полиакриламида и различных алифатических диаминов (этилендиамина (ЭДА) и 1,3-диаминопропана (ПДА)) [4-6].

Качественный анализ полученных полиамфолитных гидрогелей проводили методом ИК-спектроскопии.

Сорбционную ёмкость и степень набухания полученных полиамфолитных гидрогелей определяли на модельных водных растворах красителей индигокармина (рис.1) и пиразолонового жёлтого (рис.2) при различных концентрациях.

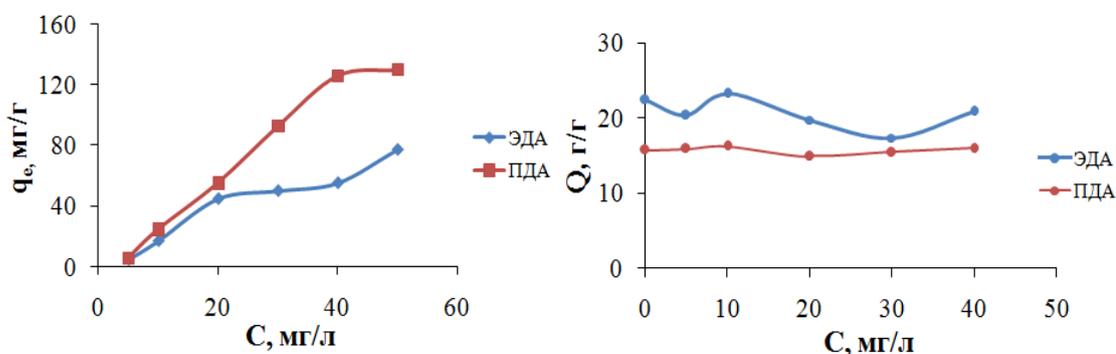


Рисунок 1. Зависимость сорбционной ёмкости (q) и степени набухания (Q) от концентрации раствора индигокармина

Наибольшей сорбционной емкостью в растворе индигокармина обладает полученный гидрогель на основе ПДА, что вероятнее всего связано с увеличением диполь-дипольного взаимодействия между молекулами красителя и амидными группами полиамфолитного гидрогеля. Снижение степени набухания полимера на основе ПДА по сравнению с ЭДА свидетельствует о том, что полиамфолит ПДА образует более стабильные ассоциативные межмолекулярные комплексы. q_e , мг/г

При изучении способности к ассоциации полиамфолитных гидрогелей с пиразолоновым жёлтым (рис. 2) было установлено, что полимер на основе ЭДА ассоциируется лучше, чем с индигокармином, что может быть связано с увеличением гидрофобного взаимодействия между ароматическими кольцами азокрасителя и аминными группами полиамфолитного гидрогеля.

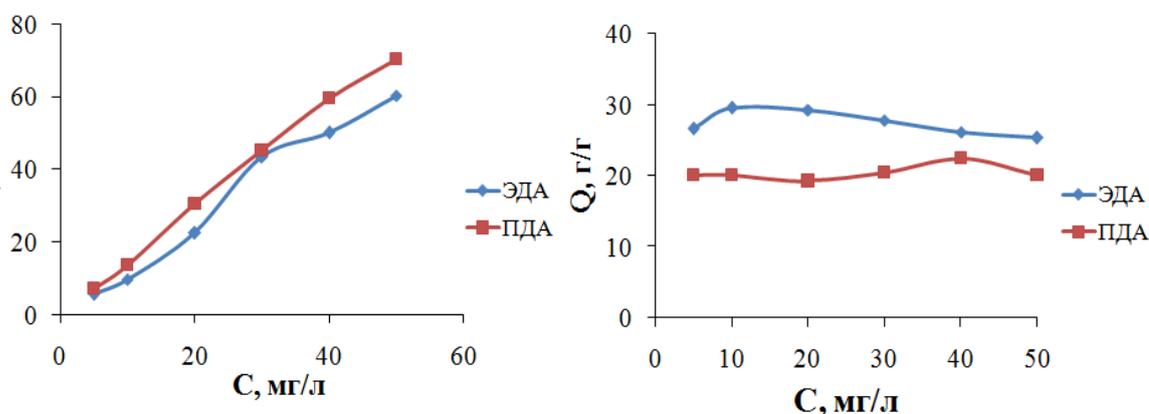


Рисунок 2. Зависимость сорбционной ёмкости (q) и степени набухания (Q) от концентрации раствора пиразолонового жёлтого

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что синтезированные полиамфолитные гидрогели способны образовывать

ассоциативные комплексы с красителями в широком диапазоне значений рН и эффективно удалять их из сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kudaibergenov S.E. Polyampholytes synthesis, characterization and application, 2002, New York, 214.
- [2] Dalaran M, Emik S, Guçlu G, Iyim T. B, Ozgumus S. *Desalination*, 2011, Istanbul, 170.
- [3] Xu K, Wang J, Xiang Sh, Chen Q, Yue Yu, Su X, Song Ch, Wang P. *Compos Sci Technol*. 2007, China, **67**, 3480.
- [4] Липин В.А., Суставова Т. А., Петрова Ю.А., Баржеева И.С. *Известия СПбГТИ(ТУ)* 2020, СПб, **52(78)**, 41.
- [5] Петрова Ю.А., Баржеева И.С., Суставова Т.А., Липин В.А. *VI Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых*, СПбГИКиТ, 2020, СПб , 16.
- [6] Петрова Ю.А., Баржеева И.С., Суставова Т.А., Липин В.А. *Влияние В.А V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов :РГПУ им. А.И. Герцена*, 2019, СПб, 66.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДУГОВЫХ СПОСОБОВ СВАРКИ
СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ВНУТРЕННИМ ПРОТЕКТОРОМ**
Корольков А.О.^{а,б}, Исаков Е.Г.^а, Розен А.Е.^а

^а Пензенский государственный университет,
Россия, 440026, Пенза, Красная улица, 40

^б Пензенский колледж информационных и промышленных технологий
(ИТ-колледж), Россия, 440066, Пенза, пр-т Строителей, 7
e-mail: a.o.korolkov@yandex.ru

Актуальной задачей современного производства является повышение коррозионной стойкости металлических материалов. В технологически развитых странах мира потери от коррозии составляют от 4 до 6% национального дохода.

Увеличение срока эксплуатации металлоконструкций за счет применения высоколегированных нержавеющей сталей, работающих в условиях агрессивных, токсичных и радиоактивных веществ в химической, нефтегазовой и атомной промышленности приводит к значительному повышению их себестоимости, а кроме этого и возникновению питтинговой коррозии, скорость распространения которой может достигать до 10 мм в год.

Интерес в этой связи могут представлять слоистые металлические материалы с внутренним протектором (СММ с ВП), разработанные учеными Пензенского государственного университета и запатентованные в 11 странах мира [1,2].

Показано, что СММ с ВП содержат слои (рис. 1), которые обладают различными значениями электрохимических потенциалов (ЭХП) и образуют короткозамкнутые гальванические элементы. Кинетика коррозионного разрушения изменяется при переходе от одного слоя к другому. Результатом данного технического решения является трансформация коррозионного разрушения от питтинговой коррозии в верхнем слое к контактной коррозии жертвенного слоя. Это многократно замедляет процессы коррозии [3].

Данный материал решением операционного комитета № 1-ОК/46-Пр. от 21 июня 2019 г. включен в состав проекта Единого Отраслевого Тематического плана ГК «Росатом» ЕОТП-МТ-85 и в настоящее время проводится его сертификация.

Предварительные исследования, проведенные в рамках Единого Отраслевого Тематического плана ГК «Росатом», свидетельствуют о возможности повышения коррозионной стойкости данных материалов в сравнении с высоколегированными нержавеющей сталями аустенитного класса в 10 раз и более [4].

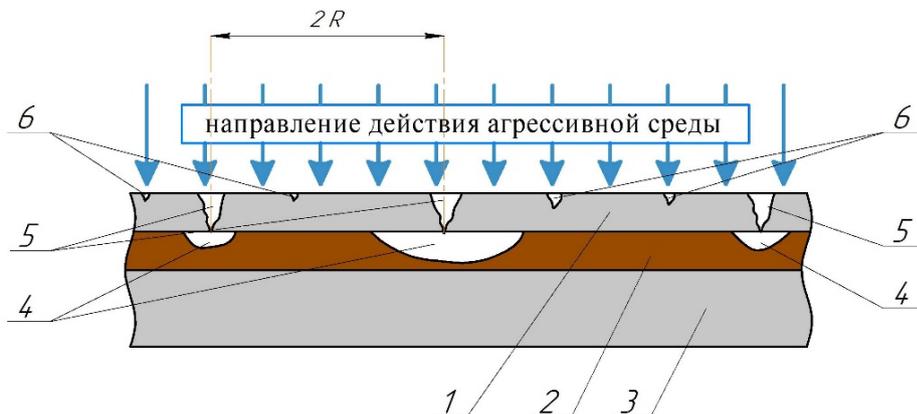


Рисунок 1. Схема трехслойного СММ с ВП: 1 – слой с высоким электрохимическим потенциалом; 2 – слой с низким электрохимическим потенциалом (внутренний протектор); 3 – базовый слой; 4 – линзы в протекторе из продуктов коррозии; 5 – сквозные питтинги первого слоя; 6 – питтинги, у которых прекратился рост ввиду электрохимического воздействия внутреннего протектора; R – радиус действия внутреннего протектора

Еще более актуальным вопросом является сварка таких материалов. Были разработаны промышленные технологии ручной дуговой, аргонодуговой, механизированной сварки в защитных газах и автоматической сварки под слоем флюса. Особенностью сварки таких материалов является не допущение перемешивания слоев с высоким ЭХП с внутренним протектором, которые приводят к насыщению металла шва углеродом и образованию горячих трещин. Так же важно учитывать, что перегрев металла шва и околошовной зоны приводит к выгоранию легирующих элементов и снижению коррозионной стойкости материала, а также образованию закалочных структур. В связи с этим, сварка осуществлялась с применением синергетических параметров.

Применение синергетических параметров при сварке СММ с ВП позволяет уменьшить количество вносимой погонной энергии в сварочную ванну при сварке слоев с высоким ЭХП, снизить вероятность их перемешивания с внутренним протектором, уменьшить разбрызгивания электродного металла во время сварки, повысить качество сварного шва и снизить риски образования дефектов.

Выбор сварочных материалов осуществлялся из оценки условий коррозионного поражения основного металла и сварного шва. Был выбран принцип, при котором ЭХП сварного шва превышал аналогичное значение основного металла.

В качестве сварочных материалов при дуговых методах сварки слоев с высоким ЭХП применяли сварочную проволоку ОК Autrod NiCrMo-3 по EN ISO 13479 [5] и защитный газ аргон высшего сорта. Сварка переходного слоя осуществляли сварочной проволокой ОК Autrod 309L по EN ISO 13479. Сварку основного слоя выполняли проволокой для низколегированной стали.

Такой подход к выбору сварочных материалов и способов сварки обеспечил высокую коррозионную стойкость сварного шва (рис. 2). Коррозионное поражение околошовной зоны развивается по стандартному для СММ с ВП механизму.

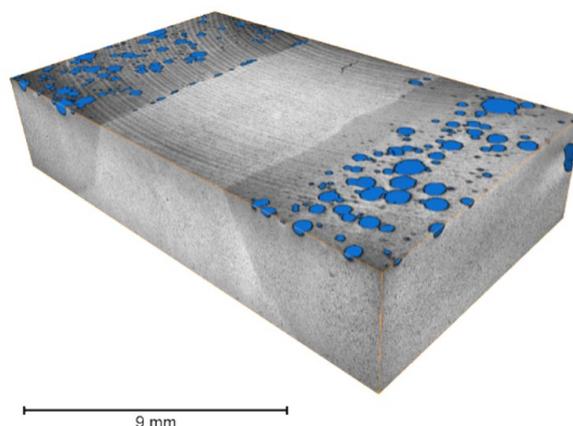


Рисунок 2. 3D-визуализация области проведения численного анализа с сегментированным объемом пор и коррозионных язв в области сварного шва СММ с ВП

Результаты ускоренных коррозионных исследований свидетельствуют, что в металле околошовной зоны сварного соединения наблюдается повышенная плотность питтингов, приводящая к разрушению конструкции в течение короткого периода эксплуатации в коррозионной среде (зона 2, рис. 3а).

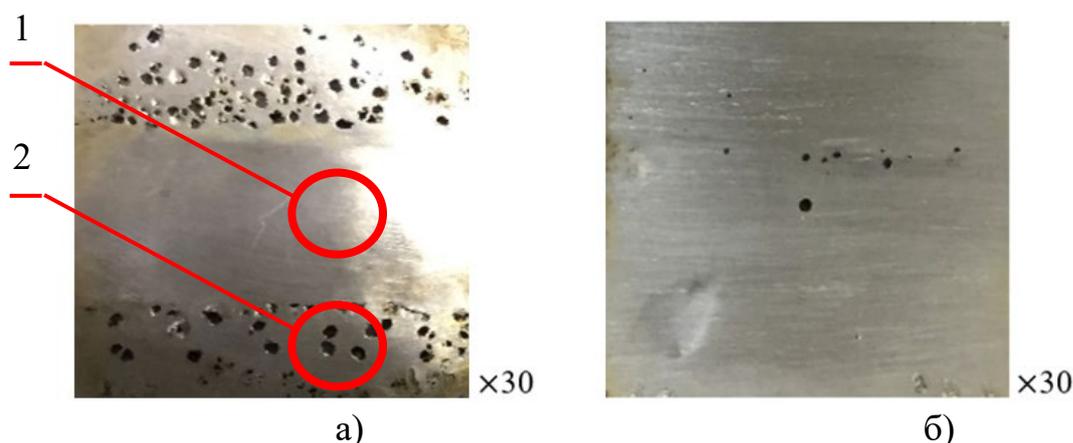


Рисунок 3. Поверхность сварных швов из СММ с ВП после коррозионных испытаний в растворе хлорида железа (III) (плотность $1,049 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$) в течение 216 часов: а – без наплавки; б – с наплавкой в верхнем слое сварочной проволокой ОК Autrod 309L по EN ISO 13749

Образование питтингов на металле околошовной зоны обусловлено действием гальванической пары «металл шва» (катод) – «металл верхнего слоя СММ с ВП» (анод).

Установлено, что число образующихся питтингов зависит от значения силы коррозионного тока и состава коррозионной среды. Прямые измерения ЭХП, свидетельствуют, что его величина в сварном шве (зона 1, рис. 3) составляет 0,0461 В, а на поверхности СММ с ВП (зона 2, рис. 3) – 0,016 В.

Для устранения данного явления сварной шов выполняли с условием, чтобы последний проход (облицовочный шов) был выполнен из сварочного материала с ЭХП близким к верхней пластины основного металла (12Х18Н10Т), а именно, сварочную проволоку аналогичного состава по

ГОСТ 18143-72 [6] или её зарубежный аналог ОК Autrod 309L по EN ISO 13749.

После проведения повторных коррозионных испытаний сварного соединения из СММ с ВП было установлено, что применение данной сварочной проволоки позволило исключить явление активного питтингообразования в околошовной зоне (рис. 3б).

Данный технологический приём в сочетании с синергетическими параметрами сварки позволит обеспечить высокие коррозионные свойства всего сварного соединения и ресурс работы всего материала в целом, снизит риски образования горячих трещин и вероятность образования закалочных структур.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Евразийский патент № 016878 ЕАПВ «Многослойный материал повышенной коррозионной стойкости (варианты) и способы его получения», С23F 13/06, В 32В 7/02 // А.Е. Розен, И.С. Лось, Ю.П. Перельгин [и др.]. – выдан 30.06.2012, приоритет от 26.09.2008.
- [2] Patent of South Korea №10-1300674 from 21.08.2013 «Title of the invention: multilayer material with enhanced corrosion resistance (variants) and methods for preparing same patent» Rozen A.E., Los` I.S., Perelygin Y.P., Kryukov D.B., Rozen A.A. et al.
- [3] Корольков А.О., Исаков Е.Г., Розен А.Е. Инновационное решение в области создания слоистых металлических материалов повышенной коррозионной стойкости и области их применения / А.О. Корольков, Е.Г. Исаков, А.Е. Розен // Молодежная наука: вызовы и перспективы: Материалы II Всероссийской научно-практической конференции – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2019. – С. 143-146.
- [4] Лось, И.С. Многослойные коррозионно-стойкие материалы [Текст]: моногр. / И.С. Лось, Ю.П. Перельгин, А.Е. Розен [и др.]. – 2-е изд., доп. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2015. – 128 с.
- [5] Сварочные материалы на основе никелевых сплавов URL.:<https://www.esab.ru/ru/ru/products/filler-metals/covered-stick-electrodes-smaw/nickel-alloy-electrodes/ok-nicrmo-3.cfm>
- [6] Проволока из высоколегированной коррозионностойкой и жаростойкой стали. Технические условия [Текст]: ГОСТ 18143-72. – Введ. 1972–09–28. – М.: Стандартиформ, 2015. – 12 с.

КИНЕТИКА ЖИДКОСТНОЙ И ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИТТРИЯ И ЖЕЛЕЗА

Лукьянцева Е.С.^а, Черемисина О.В.^а

^а Санкт-Петербургский горный университет, Россия, 199106,
Санкт-Петербург, 21 линия, 2
e-mail: lukyantseva_lena@inbox.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) находят применение в многочисленных наукоёмких отраслях промышленности ввиду особых электронных, магнитных и оптических свойств. Основной их источник — руды с низким содержанием лантаноидов и иттрия, из-за чего экстракция является основным способом их извлечения из многокомпонентных растворов переработки редкометалльных руд.

В качестве объекта исследований использовались производственные растворы фосфорной кислоты, образующиеся при переработке апатитовой руды для получения фосфорных удобрений. В качестве жидкого экстрагента была выбрана ди-2-этил-гексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), в качестве твёрдого — смола Левекстрел, импрегнированная Д2ЭГФК.

Протекание процесса жидкостной экстракции по времени описывается зависимостью $I = f(t)$, где I — степень приближения к равновесию:

$$I = \frac{C_{org}}{C_{org}^*} = \frac{(C_0 - C_{aq})}{(C_0 - C_{aq}^*)} \quad (1)$$

где C_{org}^*, C_{aq}^* — концентрации извлекаемого компонента в органической и водной фазах после установления равновесия; C_0 — исходная концентрация компонента в водном растворе.

Лимитирующую стадию процесса устанавливают по влиянию параметров на величину коэффициента k — константы скорости экстракции:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\beta_R} + \frac{1}{\alpha\beta_E} + \frac{1}{K}} \cdot \frac{1+\alpha}{\alpha} S \quad (2)$$

где S — поверхность межфазного контакта, $\frac{1}{\beta_R}, \frac{1}{\alpha\beta_E}$ — обратные величины диффузионных сопротивлений в фазе рафината и в органической фазе, $\frac{1}{K}$ — обратная величина химического сопротивления, α — коэффициент распределения.

При изучении экстракции иттрия было выявлено, что с понижением температуры степень извлечения в органическую фазу увеличивается. Для определения лимитирующей стадии процесса были построены графики зависимостей логарифма степени приближения от времени контакта фаз при различных температурах и скоростях перемешивания. Константа скорости, характеризуемая угловым коэффициентом, зависит в большей степени от скорости перемешивания, чем от температуры. Так, процесс экстракции иттрия протекает в диффузионной области, что подтверждает энергия активации процесса, составившая $16,2 \pm 1,3$ кДж/моль.

Помимо РЗЭ, устойчивые комплексные соединения с Д2ЭГФК образует железо (III), содержание которого в фосфорной кислоте в несколько раз

превышает суммарное содержание РЗЭ. Для разделения иттрия и железа на стадии экстракции нужно подобрать такие параметры, при которых будет протекать преимущественно извлечение иттрия.

Для определения энергии активации процессов экстракции иттрия и железа была построена зависимость $\ln(k)$ от обратной температуры (рис. 1).

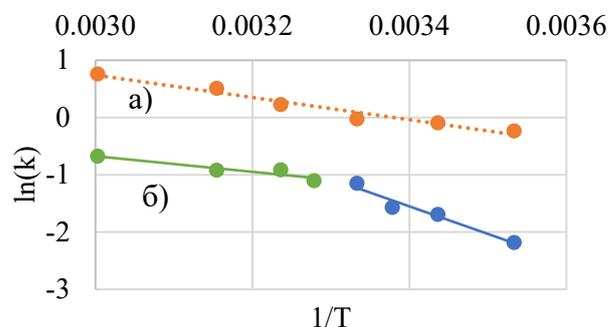


Рисунок 1. Зависимость $\ln(k)$ от обратной температуры для а) иттрия; б) железа

При экстракции железа наблюдаются две прямые, различный угол которых указывает на изменение лимитирующей стадии. При температурах до 300 К лимитирующей стадией является химическая реакция, что подтверждает высокое значение энергии активации: $40,0 \pm 1,4$ кДж/моль. При повышении температуры (305-333 К) энергия активации уменьшается до $11,4 \pm 1,2$ кДж/моль, следовательно, процесс протекает в диффузионной области. Так, разделение элементов в ходе экстракции целесообразнее проводить в низкотемпературной области, где лимитирующие стадии различны.

Равновесие при экстракции иттрия достигается быстрее, чем при экстракции железа (III), что указывает на необходимость проведения экстракции за время до 2 мин для эффективного разделения элементов (рис. 2). Коэффициент разделения для пары Y/Fe при этом составляет 23,15.

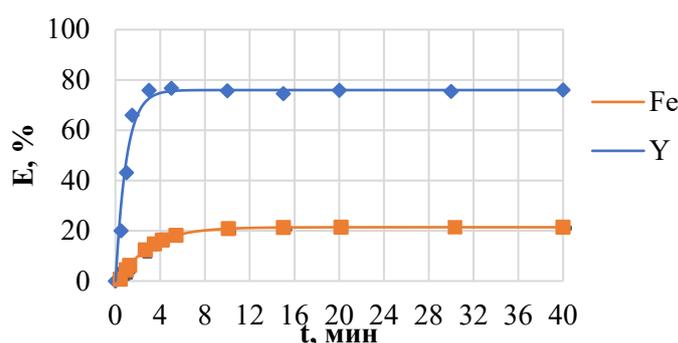


Рисунок 2. Зависимость степени извлечения катионов железа (III) и иттрия от времени контакта фаз ($T = 301$ К, 400 об/мин)

При исследовании твердофазной экстракции иттрия было выявлено, что равновесие в системе устанавливается за 2 часа, при этом скорость перемешивания твёрдого сорбента слабо влияет на скорость экстракции. Как и при жидкостной экстракции, степень извлечения иттрия слабо зависит от температуры, однако при увеличении температуры время достижения равновесия снижается до 1 ч.

Так как Д2ЭГФК экстрагирует металлы по катионообменному механизму, твёрдый экстрагент можно рассматривать как ионообменную смолу. Нелинейная зависимость $\ln(1 - I) = -kt$ при различных скоростях перемешивания характеризует отсутствие сопротивления плёночной диффузии, поэтому в работе использовались кинетические уравнения, описывающие процесс диффузии частиц в зерне:

$$I = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-kt) \quad (3)$$

$$\ln(1 - I^2) = -kt \quad (4)$$

Коэффициенты скорости, рассчитанные по обоим кинетическим уравнениям, согласуются между собой. Значение энергии активации твердофазной экстракции составило $18,5 \pm 2,0$ кДж/моль, характеризующее закономерность гелевой кинетики.

Результат совместной сорбции иттрия и железа приведён на рис. 3.

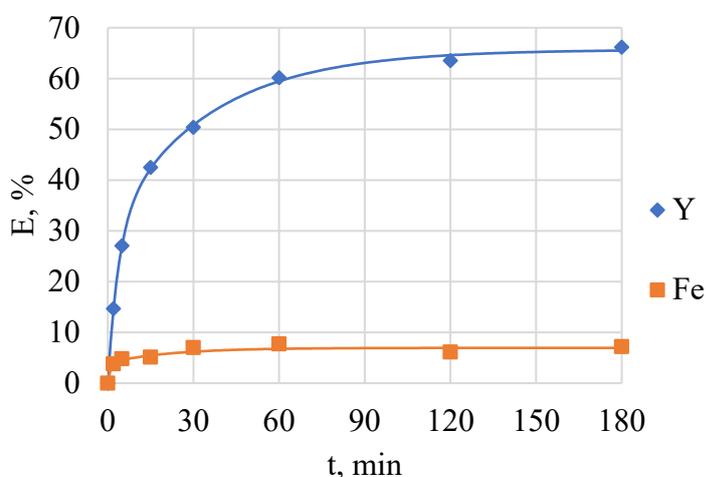


Рисунок 3. Зависимость степени извлечения катионов железа (III) и иттрия от времени контакта фаз, 298 К, 75 кач/мин, Т:Ж=1:10

Таким образом, при проведении твердофазной экстракции понизить степень извлечения железа (3+) в неравновесных условиях невозможно, в отличие от жидкостной экстракции. Однако абсолютная степень извлечения железа в фазу ТВЭКСа значительно меньше по сравнению с жидкостной экстракцией и составляет не более 9 %. Время достижения равновесия для твердофазной экстракции существенно превышает время достижения равновесия для жидкостной экстракции.

Работа выполнена при поддержке РНФ в рамках проекта № 19-19-00377.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО СОСТАВА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ
ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Михеева В.Ю.^а, Сергеев В.В.^а

^а Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет", Россия, 199106, Санкт-Петербург, линия 21-я В.О., дом 2
e-mail: 89173889819@mail.ru

Фактором, препятствующим проведению жидкостной экстракции, является использование растворителей органического происхождения, которые являются легковоспламеняющимися, летучими и высокотоксичными. Использование твердофазной экстракции по сравнению с жидкостной имеет несомненное преимущество в проведении процесса извлечения целевого компонента, в совместимости данной операции с непрерывным потоком кислых солевых растворов, что может обеспечить масштабируемость процесса.

Объектом исследования являются технологические растворы переработки апатитового концентрата состава: L_n (0,07-0,1%), где L_n – сумма РЗМ, P_2O_5 (16-28%), SO_3 (1,3-1,5%), Al_2O_3 (0,1-0,2%), CaO (0,3-0,8%), Fe_2O_3 (0,1-0,2%), SiO_2 (0,7-1,4%), F (0,8-1,1%).

В качестве твердофазных экстрагентов (ТВЭКСов) были использованы Д2ЭГФК (ди-2 (этилгексил) фосфорная кислота); ТОДГА (N, N, N, N-тетра-*n*-октилдигликоламид); МТОДГА(N, N, N, N-тетра-*n*-октилдигликоламид монозамещенный) и 1-бутил-3-метилимидазолий бис[(трифторметил)сульфонил]имид в качестве ионной жидкости (ИЖ).

Обнаружено, что в системах с большим содержанием фосфат ионов наилучшими показателями селективности по отношению к редкоземельным элементам (РЗЭ) тяжелой группы обладают кислые фосфорорганические экстрагенты, в частности Д2ЭГФК.

На основании полученных экспериментальных данных составлен ряд экстрагируемости тяжелых РЗЭ ($Yb > Er > Y > Ho > Dy$), а также рассчитаны показатели селективного извлечения РЗЭ тяжелой группы (табл.1).

Таблица 1. Коэффициенты разделения пар тяжелых РЗЭ при исходных концентрациях моделирующих состав технологических растворов фосфорной кислоты

$\beta_{Yb/Er}$	$\beta_{Er/Dy}$	$\beta_{Dy/Eu}$	$\beta_{Yb/Eu}$
9,0	4,8	3,7	162,7

Использование ТВЭКС-Д2ЭГФК эффективно для выделения тяжелой группы РЗЭ из технологических фосфорнокислых растворов. Однако установлено, что применение экстрагента данного типа для извлечения остальных РЗЭ нецелесообразно ввиду низких показателей их экстракционного извлечения.

Для последующего извлечения и разделения средней и легкой группы редкоземельных элементов из технологических растворов были использованы гликольамидные экстрагенты - как отдельно, так и с добавлением ионной жидкости (табл. 2).

Таблица 2. Сравнительная характеристика используемых ТВЭКСов

Показатель	ТОДГ А	МТОДГ А	ТОДГА +ИЖ	МТОДГА +ИЖ	ТОДГА+И Ж+МТОДГ А	Д2ЭГФК
Распределе ние Се	<0,1	<0,1	7,6	16,2	6,9	<0,1
Распределе ние Y	4,7	0,8	10,9	52,6	1,3	19,6
Разделение Y/Се	>47	>8	1,4	3,2	0,2	>196

Согласно сравнительной характеристике, наблюдается значительное повышение распределения РЗЭ в органическую фазу в присутствии ионной жидкости, при этом наилучшие показатели извлечения РЗЭ легкой группы (на примере Се) получены при совместном использовании экстрагента с ионной жидкостью, а именно МТОГДА+ИЖ.

При этом, присутствие ионной жидкости уменьшает селективность применяемого экстрагента. Таким образом, после извлечения РЗЭ дальнейшее разделение целесообразней осуществлять без добавления ионной жидкости.

В ходе исследования были определены основные технологические характеристики исследованных твердотельных экстрагентов. Проведены также и теоретические исследования, включающие выбор и обоснование селективной твердофазной экстракционной системы для извлечения редкоземельных элементов из технологических растворов переработки апатитового концентрата, оптимальные параметры извлечения, разделения и концентрирования РЗЭ.

Работа выполнена в рамках проекта № 19-19-00377 "Технологические основы извлечения и отбора стратегически важных редкоземельных элементов из апатитовой продукции" от 22 апреля 2019 года, поддержанного Российским научным фондом в конкурсе 2019 года "Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых исследований отдельными научными группами".

ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ ГЛИЦИНА Нуртазина Н.Д.^а, Сыздыкова Л.И.^а

^а Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
Казахстан, 050040, Алматы, пр. аль-Фараби, 71
e-mail: nurtazina.nn@gmail.com

В настоящее время, несмотря на значительные достижения в области пиromеталлургии, с целью решения проблем, связанных с высокими производственными затратами и генерацией таких токсичных газов как оксид серы (IV), сероводород и углекислый газ в процессах высокотемпературной плавки, интерес представляет использование гидрометаллургических способов переработки низкосортных сульфидных руд и концентратов. Была широко признана важность разработки альтернативных гидрохимических методов для извлечения меди из минерального сырья [1-3]. Таким образом, разработка селективного, низкотоксичного и экономически выгодного процесса перевода ионов меди из твердой фазы сульфидных минералов в раствор является актуальной задачей.

В связи с этим в настоящей работе была исследована кинетика окисления сульфидных минералов меди атмосферным кислородом и перекисью водорода в присутствии щелочного раствора глицина. В качестве сульфидных минералов меди были использованы мономинеральные образцы халькозина (Cu_2S) и борнита (Cu_5FeS_4) Джебказганского месторождения.

В свою очередь, глицин как экологически эффективный реагент [4-5], способствует извлечению ионов меди из медьсодержащих минералов в раствор за счет образования стабильного глицинатного комплекса меди (II):



Данная реакция осуществима в щелочной среде, так как большая часть глицина в изученном интервале pH среды (8÷11) существует в виде глицинат-анионов ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$).

Процесс перевода ионов меди из халькозина и борнита ($m_{\text{минерала}}=0.1$ г) в раствор был исследован при комнатной температуре, скорости перемешивания реакционной смеси 160 об/мин, продолжительности опыта от 5 до 30 минут. Концентрацию ионов меди и железа в растворе после процесса извлечения данных металлов из сульфидных минералов определяли атомно-абсорбционным методом на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu AA-6200.

На рисунке 1 и 2 представлены кинетические кривые процесса окисления халькозина и борнита в системах «1M Gly-1M NaOH-O_{2(атм.)}» и «0.1M Gly-0.1M NaOH-O_{2(атм.)}» соответственно.

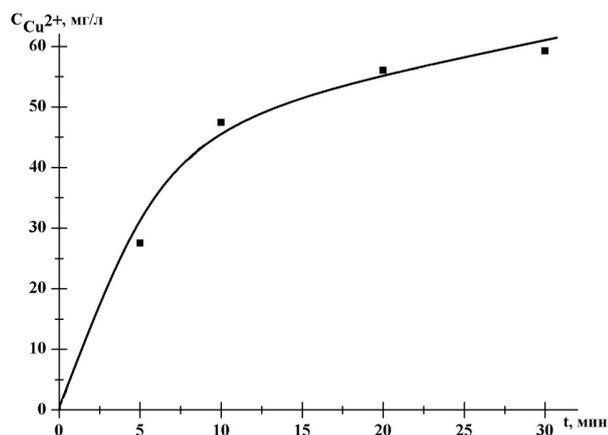


Рисунок 1. Зависимость концентрации извлеченных ионов меди в системе «Cu₂S-1M Gly-1M NaOH-O_{2(атм.)}» от времени извлечения

По данным кинетическим кривым видно, что при увеличении продолжительности опыта концентрация извлеченных ионов меди из твердой фазы в раствор увеличивается и достигает в течение 30 минут соответственно значений 59.25 мг/л для халькозина и 29.18 мг/л для борнита.

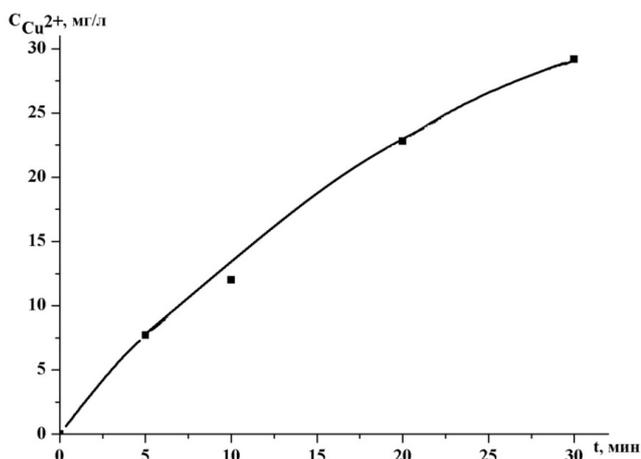


Рисунок 2. Зависимость концентрации извлеченных ионов меди в системе «Cu₅FeS₄-0.1M Gly-0.1M NaOH-O_{2(атм.)}» от времени извлечения

С добавлением в систему перекиси водорода в качестве окислителя во время глицинового растворения халькозина и борнита в щелочной среде, заметен значительный эффект извлечения ионов меди из твердой фазы сульфидных минералов в раствор по сравнению с результатами без использования данного окислителя. Эффективность извлечения ионов меди увеличилась примерно в 7 раз для халькозина, а для борнита в 16 раз при t=30 минут (рисунок 3).

Также в работе образцы халькозина и борнита до и после процесса окисления были изучены методами СЭМ, ИК-спектроскопии и РФА, которые позволили качественно оценить и подтвердить эффективность извлечения ионов меди из данных минералов в раствор.

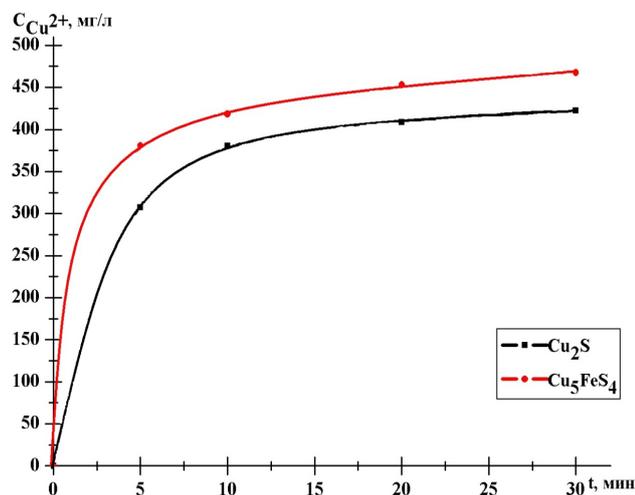


Рисунок 3. Зависимость концентрации извлеченных ионов меди в системе «0.1M Gly-0.1M NaOH-0.1M H₂O₂» от времени извлечения

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что использование простейшей аминокислоты – глицина вместе с перекисью водорода в щелочной среде способствует эффективному окислительному выщелачиванию халькозина и борнита в относительно короткие промежутки времени при условиях, близких к условиям окружающей среды. Полученные результаты открывают новое перспективное направление исследований, ориентированных на разработку низкотемпературного способа извлечения ионов меди из твердой фазы сульфидных минералов в раствор.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Solis-Marcial O.J., Lapidus G.T. *Hydrometallurgy*, 2013, **131–132**, 120-126.
- [2] Olvera O., Valenzuela P., Dixon D., Asselin E. *Hydrometallurgy*, 2017, **169**, 552-563.
- [3] Choubey P.K., Lee J., Kim M., Kim H-S. *Hydrometallurgy*, 2018, **178**, 224-230.
- [4] Tanda B. C., Eksteen J. J., Oraby E. A. *Hydrometallurgy*, 2018, **178**, 264–273.
- [5] Hao W., Feng Y., Huang W., Haoran L., Liao Sh. *Hydrometallurgy*, 2019, **185**, 111–116.

Авторы выражают благодарность сотруднику лаборатории анализа металлов ДГП Центр физико-химических методов исследования и анализа РГП КазНУ им. аль-Фараби Оразалину А.К. за оказанную помощь при проведении атомно-абсорбционного исследования.

Также авторы выражают благодарность к.х.н., доценту кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) Проскуриной О.В. за оказанную помощь при анализе поверхностей минералов методами СЭМ и РФА.

ОПРЕСНЕНИЕ МОРСКОЙ ВОДЫ ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ

Петрова Ю.А.^a, Сустанов Т.А.^a, Липин В.А.^a

^a Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Россия, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4
e-mail: sustebrother@mail.ru

В регионах страны, где основным источником воды является вода с высоким солевым фоном, опреснение является актуальной задачей. Эти воды могут стать ценным ресурсом для промышленного использования. Традиционно промышленное опреснение морской воды осуществляется дистилляцией, обратным осмосом, ионным обменом и т.д. [1-3]. Однако энергозатраты на такие способы зачастую не оправданы. Использование полиамфолитных материалов позволит сократить расход реагентов и этапов процесса опреснения морской воды [4-6].

Целью работы являлось изучение возможности применения полиамфолитных гидрогелей, на основе слабой кислоты /сильного основания, с различными эквимольными соотношениями для опреснения солесодержащей воды.

Полиамфолитные гидрогели получали на основе частично гидролизованного полиакриламида (ПАА) и алифатического диамина (этилендиамина (ЭДА)) [7] с эквимольными соотношениями 1:0,1; 1:0,25; 1:0,5 соответственно. Была исследована зависимость степени набухания от рН и ионного состава водного раствора.

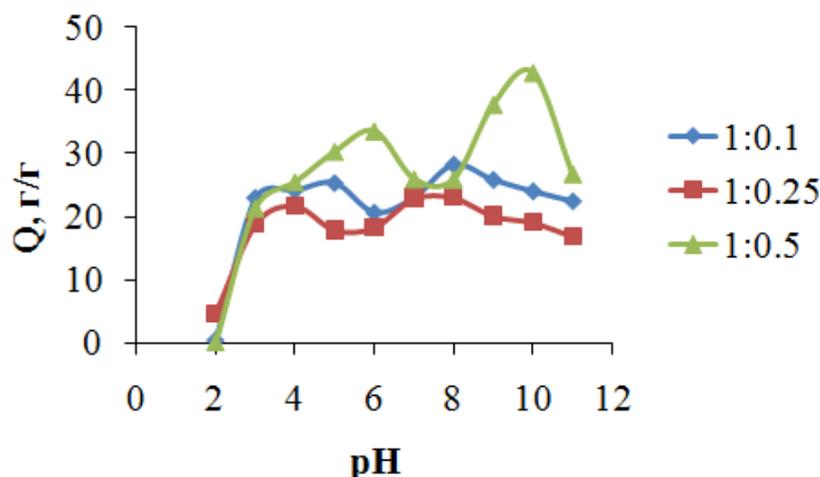


Рисунок 1. Зависимость степени набухания полиамфолитного гидрогеля (Q) от рН водного раствора при соотношении ПАА и ЭДА 1:0,1; 1:0,25; 1:0,5

Из рис.1 следует, что свободные функциональные группы ЭДА диссоциируют во всем диапазоне рН. В сильно кислой среде при рН=2, в которой происходит полная диссоциация карбоксильных групп, сильно заряженные аминные группы притягиваются к карбоксильным, что вызывает сжатие полимерной сетки. Однако полиамфолитный гидрогель с соотношением 1:0,5 ПАА и ЭДА соответственно в диапазоне рН = 3-11 ведет себя как полиэлектролит, за исключением нейтральной среды, в которой полимерная сетка стремится к состоянию коллапса.

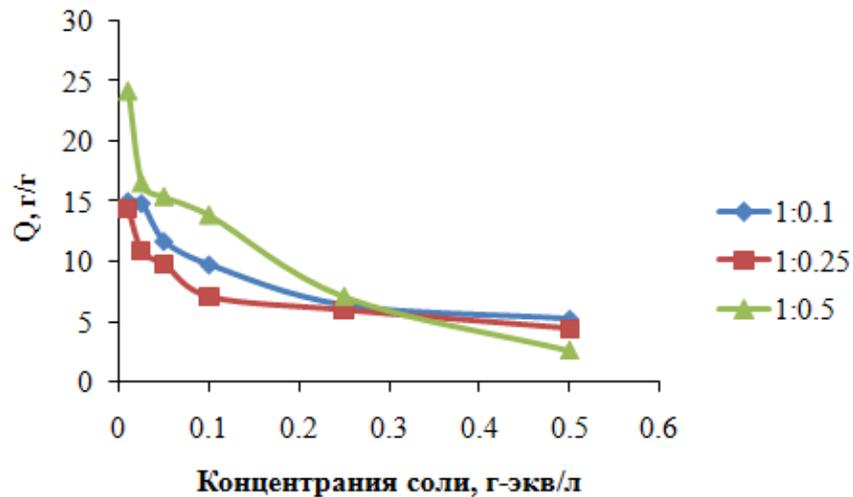


Рисунок 2. Зависимость степени набухания (Q) полиамфолитных гидрогелей от концентрации NaCl при соотношении ПАА и ЭДА 1:0,1; 1:0,25; 1:0,5

В слабосолевом растворе электролита происходит незначительное изменение степени набухания, но при увеличении концентрации сильного электролита степень набухания резко уменьшается, что связано с тем, что избыток ионов Na^+ и Cl^- снижает осмотическое давление внутри полимерной сетки и приводит к уменьшению набухания полиамфолитных гидрогелей (рис 2).

В водно-солевом растворе в диапазоне $\text{pH} = 2-11$ для полиамфолитных гидрогелей с соотношением 1:0,1 и 1:0,25 наблюдается антиполиэлектролитный эффект (рис.3). В целом взаимодействие сильного электролита и полимерной сеткой гидрогелей приводит к сильному притяжению комплементарных ионов и сжатию полимерной сетки, что свидетельствует об удалении NaCl из раствора.

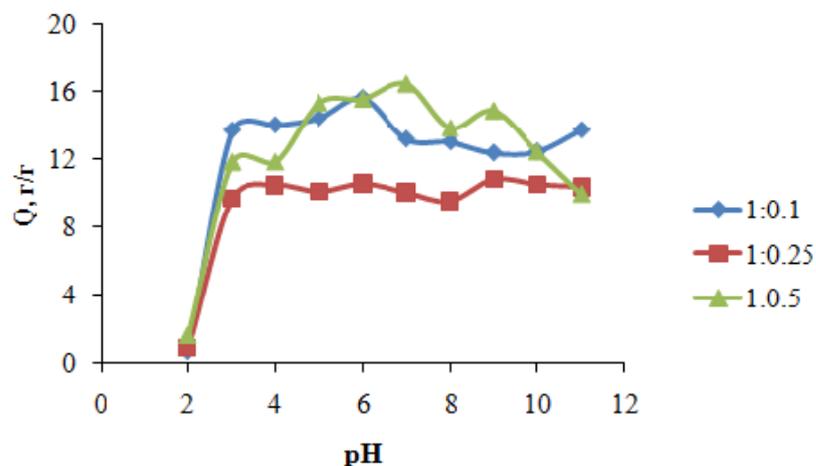


Рисунок 3. Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей от pH 0,01N водного раствора NaCl при соотношении ПАА и ЭДА 1:0,1; 1:0,25; 1:0,5

Проведенные исследования показали, что полиамфолитные гидрогели на основе гидролизованного ПАА и ЭДА с различными эквимольными соотношениями способны поглощать соли из растворов.

Таким образом, была показана принципиальная возможность использования полиамфолитных гидрогелей, содержащих сильнозаряженные функциональные группы, в качестве материалов для опреснения морской воды.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шитова В.О. Успехи в химии и химической технологии. М: 2014, **28(2)**, 8.
- [2] Дымникова О. В., Кривоблоцкая Д. А., Дорждерем Б. Безопасность техногенных и природных систем, 2017, **2**, 27.
- [3] Бирюк В. В., Благин Е. В., Горшкалев А. А. и др. Вестник Брестского государственного технического университета, 2016, **4**. 18.
- [4] Alfrey T.Jr., Fuoss R.M., Morawetz H., Pinner H. *JACS*, 1952, **74**, 438.
- [5] Ezell RG, Charles L, Cormick Mc. *J Appl Polym Sci*, 2006, **104**, 2812.
- [6] Kudaibergenov S., Nuraje N., Adilov Zh., Abilkhairov D. et.all. *J. Appl. Polym. Sci*, 2014, **132(2)**, 41256.
- [7] Липин В.А., Суставова Т. А., Петрова Ю.А., Баржеева И.С. Известия СПбГТИ(ТУ), 2020, **52(78)**, 41.

МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ

Прманова Ж.К.^а, Демьянцева Е.Ю.^а, Андранович О.С.^а

^а Санкт-Петербургский государственных университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, 198095, Ивана Черных, 4
e-mail: zh.prmanova@mail.ru

Самым распространенным в настоящее время является сульфатный способ делигнификации древесины. При сульфатном варочном процессе неомыляемые вещества переходят в раствор, смоляные и жирные кислоты омыляются и в виде натриевых солей вместе с нейтральными веществами переходят в сульфатный щелок (черный щелок).

В процессе упаривания и при отстаивании черного щелока всплывает фракция веществ с низкой плотностью и нерастворимых в воде веществ, которые образуют сульфатное мыло [1].

Целью данной работы являлось исследование мицеллообразования в водно-щелочных растворах основных компонентов лиственного сульфатного мыла - олеата натрия и неомыляемых веществ, а также их смесей, и влияние на него температуры и состава смеси.

Методом отрыва кольца Дю-Нуи при разных температурах были определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ) и поверхностные активности индивидуальных компонентов олеата натрия и неомыляемых веществ, а также их смесей при соотношении 3:1 и 4:1 соответственно.

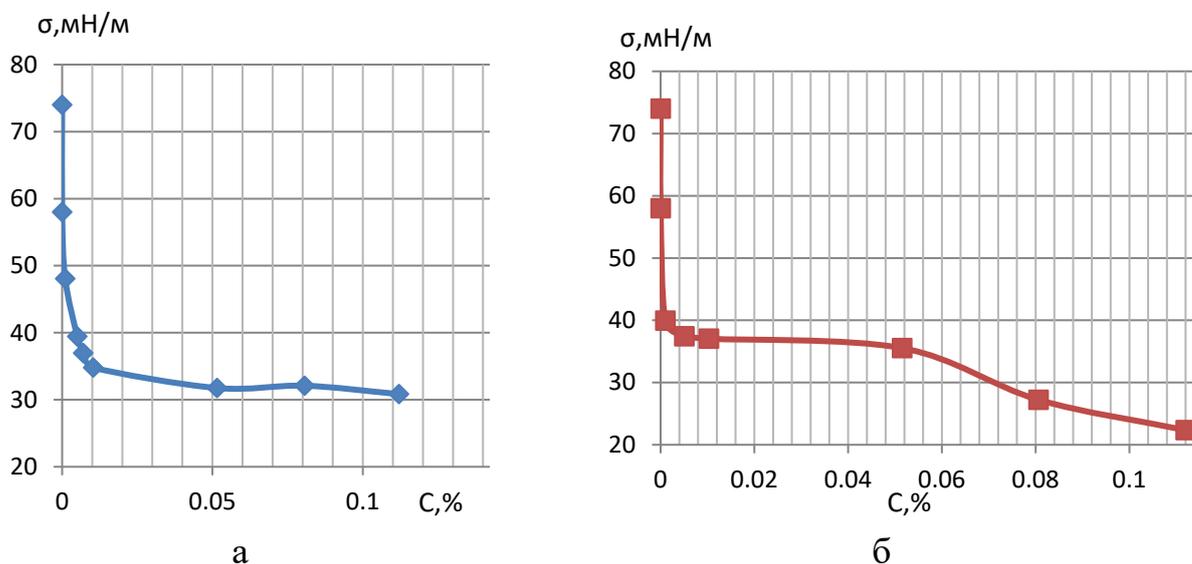


Рисунок 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации олеата натрия (а) и неомыляемых веществ (б), при $t=20^{\circ}\text{C}$

На рисунке 2 представлена зависимость ККМ от температуры олеата натрия.

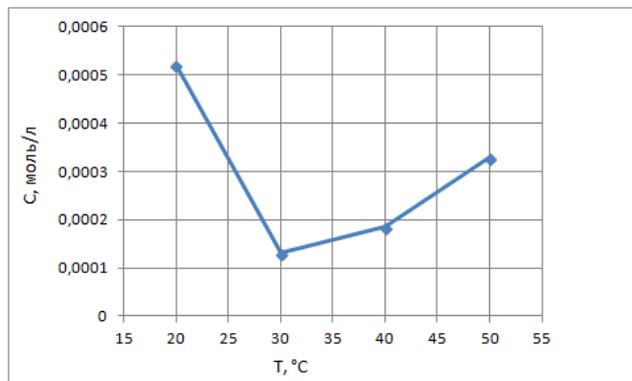


Рисунок 2. Зависимость ККМ олеата натрия от температуры

Такая U-образная форма кривой с минимумом в области около 30-35°C может быть объяснена изменением структурой воды и характера гидратации поверхностно-активных ионов с изменением температуры. Представления о тетраэдрическом окружении молекул воды привели к выводу о высокой ажурности строения воды и наличии в ней пустот, размеры которых равны или превышают размеры молекул воды.

Относительно влияния температуры на структуру и свойства воды известно, что температурный интервал 30-40°C следует рассматривать, как предел, после которого разрушается квазикристаллическая тетраэдрическая структура воды, т.е. происходит уменьшение структурированности воды. При низких температурах энергия активации трансляционной подвижности молекул воды уменьшается. В растворе же тепловому движению молекул воды препятствуют большие поверхностно-активные ионы. Таким образом, существует температура около 30°C, которая соответствует минимальному значению ККМ. При больших и меньших температурах требуется большая концентрация молекул ПАВ, чтобы образовались мицеллы [2].

При введении неомыляемых веществ к олеату натрия при соотношении компонентов 20:80 соответственно наблюдаемая ранее закономерность в зависимости ККМ от температуры в растворах олеата натрия сохраняется, при увеличении количества неомыляемых веществ до соотношения 25:75 она отсутствует. Гидрофобизация мицелл при добавлении неомыляемых веществ к олеату натрия способствует процессу мицеллообразования [3].

Проведенный анализ мицеллообразующих свойств основных компонентов листовного сульфатного мыла олеата натрия и неомыляемых веществ при разных температурах станет этапом в поиске успешного технологического решения в процессе выделения сульфатного мыла из отработанного щелока.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Богомолов Б.Д. Переработка сульфатных и сульфитных щелоков. – М: Лесная промышленность, 1989. 24-27 с.
- [2] Коротких О.П., Кочурова Н. Н. Термодинамические параметры мицеллообразования пентадецилсульфата натрия //Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) – 2014.- 17 с.
- [3] Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ pH НА ПРОЦЕСС КАРБОНИЗАЦИИ ОСАДКОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

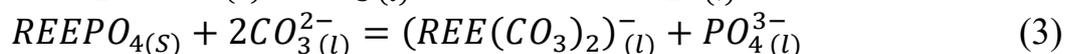
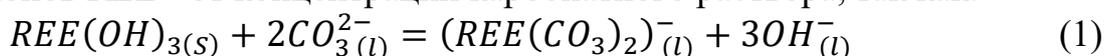
Свахина Я.А.^а, Герасёв С.А.^а, Кашурин Р.Р.^а, Титова М.Е.^а, Жадовский И.Т.^а

^а Санкт-Петербургский горный университет, Россия, 199106, Санкт-Петербург,
21-я линия В.О., 2
e-mail: y_svakhina@mail.ru

С быстрым темпом развития современной промышленности встает актуальный вопрос рециклинга таких отходов производства, как красный шлам и фосфогипс. Вовлечение техногенного сырья в переработку дает возможность извлечения редкоземельных металлов (РЗМ), находящихся преимущественно в виде их нерастворимых соединений, а именно в гидроксидной, карбонатной и фосфатной формах [1].

В настоящее время активно развиваются различные технологии переработки вторичного сырья сорбционными, экстракционными и другими способами [2, 3]. Также широко применяются минерально-кислотное и карбонатно-щелочное выщелачивание осадков РЗМ из техногенных отходов [4].

Для изучения поведения осадков редких земель в процессе карбонизации необходимо установить зависимость степени извлечения в раствор ионов REE³⁺ от концентрации карбонатного раствора, так как:



Полученные в ходе эксперимента данные зависимости концентрации РЗМ в растворе и степени извлечения металла из его гидроксидов и карбонатов от концентрации карбонат-иона представим в виде таблицы 1.

Таблица 1. Растворимость гидроксидов и карбонатов РЗМ в присутствии карбонат-иона.

C(CO ₃ ²⁻) _{ақ} , моль/л	Nd ₂ (CO ₃) ₃		Gd ₂ (CO ₃) ₃		Y ₂ (CO ₃) ₃	
	C(Nd ³⁺) _{ақ} · 10 ³ , моль/л	η, %	C(Gd ³⁺) _{ақ} · 10 ³ , моль/л	η, %	C(Y ³⁺) _{ақ} · 10 ³ , моль/л	η, %
0,289	0,250	11,7	0,350	48,5	1,325	47,5
0,506	0,838	39,3	0,600	71,5	1,775	63,6
1,085	1,55	72,8	1,05	83,0	2,15	77,1
C(CO ₃ ²⁻) _{ақ} , моль/л	Nd(OH) ₃		Gd(OH) ₃		Y(OH) ₃	
	C(Nd ³⁺) _{ақ} · 10 ³ , моль/л	η, %	C(Gd ³⁺) _{ақ} · 10 ³ , моль/л	η, %	C(Y ³⁺) _{ақ} · 10 ³ , моль/л	η, %
0,289	0,250	9,8	0,338	14,08	0,88	24,5
0,506	0,413	16,1	0,650	27,13	1,63	45,6
1,085	0,65	25,4	1,200	50,08	2,00	56,1

Так как растворение фосфатов неодима, гадолиния и иттрия идет в более концентрированных растворах при температуре 90°C, то представим полученные данные в таблице 2.

Таблица 2. Растворимость фосфатов РЗМ в присутствии карбонат-иона.

C(CO ₃ ²⁻) _{aq} , моль/л	NdPO ₄		GdPO ₄	
	C(Nd ³⁺) _{aq} · 10 ³ , моль/л	η, %	C(Gd ³⁺) _{aq} · 10 ³ , моль/л	η, %
1	0,2	10,06	0,05	2,65
2,5	0,8	40,07	0,9	47,63
4,5	1,2	60,59	1,35	71,16
C(CO ₃ ²⁻) _{aq} , моль/л	YPO ₄			
	C(Y ³⁺) _{aq} · 10 ³ , моль/л	η, %		
1	1,1	42,48		
2	1,4	54,10		
3	1,8	69,00		

Максимальная степень извлечения редкоземельных металлов, находящихся в гидроксидной и карбонатной формах, отмечается в растворах с концентрацией карбонат-иона в водной фазе 1 моль/л. Для фосфатных форм наибольшая степень извлечения наблюдается при концентрации карбонат-иона в растворе 3М для YPO₄ и 4,5М для NdPO₄ и GdPO₄.

Целесообразно было рассмотреть влияние pH на процесс карбонизации осадков редкоземельных металлов при постоянном отношении жидкой фазы к твердой, аналогичном при построении изотерм растворимости, при C_{K₂CO₃} = 1 моль/л для гидроксидов и карбонатов и при C_{K₂CO₃} = 2 моль/л для фосфатов. Полученные в процессе растворения осадков неодима, гадолиния и иттрия данные представим в виде зависимости концентрации металла в растворе от pH, которые изображены на рисунках 1-3.

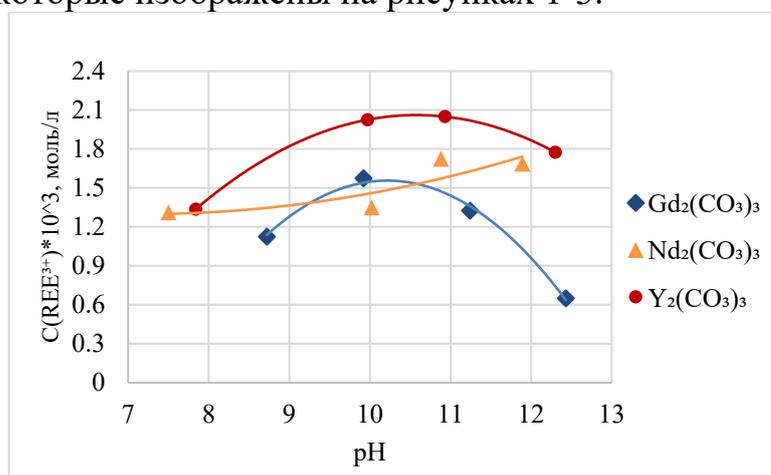


Рисунок 1. Влияние pH на карбонизацию карбонатов РЗМ

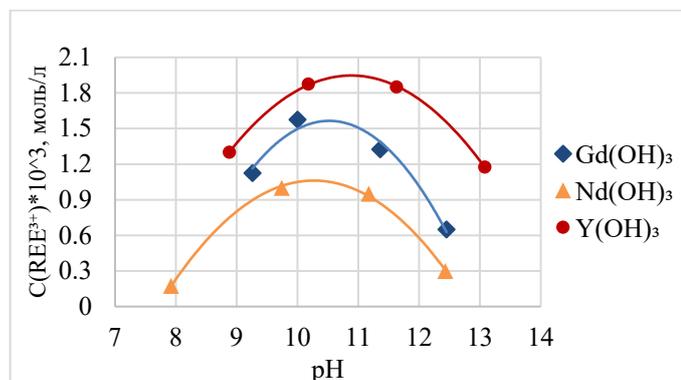


Рисунок 2. Влияние pH на карбонизацию гидроксидов РЗМ

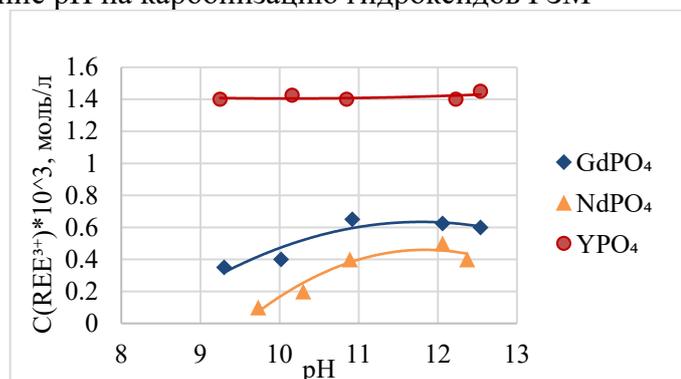


Рисунок 3. Влияние pH на карбонизацию фосфатов РЗМ

Согласно полученным кривым, наиболее высокая степень извлечения РЗМ в раствор наблюдается при $\text{pH} \approx 9,8-10,2$ для гидроксидов и карбонатов и при pH от 11 до 12 для фосфатов. В случае с легкими лантаноидами степень извлечения значительно повышается в более щелочных средах.

Таким образом, в настоящей работе были получены зависимости концентрации РЗМ в растворе и степени извлечения металла из его карбонатов, гидроксидов и фосфатов от концентрации карбонат-иона и исследовано влияние pH на степень извлечения РЗМ в раствор.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гайдуков Е.Н., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение гидроксидов и оксалатов лантана // Успехи в химии и химической технологии. - 2016. -Т. 30, № 3(172). - С.24-25.
- [2] Сахаров Ю.Н. Особенности процесса кристаллизации фосфогипса в технологии экстракционной фосфорной кислоты из фосфатного сырья Джерой-Сардинского месторождения. / Ю.Н. Сахаров и др. // Ученые записки Казан. Госуд. Академии ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана. – 2006. – Т.189. – С. 347-354.
- [3] Папкина М.В., Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов и других элементов из растворов фосфорной кислоты. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 2. с. 163-172.
- [4] Пягай И.Н., Кожевников В.Л., Пасечник Л.А., Скачков В.М. Переработка отвального шлама глиноземного производства с извлечением скандиевого концентрата // Записки горного института. 2016. Т. 218. С. 225- 232.

АЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ АРИЛБРОМИДОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Pd/MN100

Уткина А.В.^a, Быков А.В.^a

^a Тверской государственный технический университет, Россия, 170023, Тверь, пр.
Ленина, 25
e-mail: alena.svet.00@yandex.ru

Реакция образования сложных эфиров посредством взаимодействия арилгалогенидов с нуклеофилами в присутствии монооксида углерода катализируется комплексами палладия [1]. На данный момент разработано множество каталитических систем синтеза сложных эфиров из арилгалогенидов, однако преобладающее их большинство – гомогенные комплексы, главный недостаток которых – трудность отделения комплекса от реакционной смеси. По этой причине вопрос поиска и разработки гетерогенных каталитических систем, способствующих улучшению технологических параметров процесса и работающих в мягких условиях при низком давлении СО, не теряет своей актуальности и сегодня.

В данной работе в качестве альтернативы гомогенной каталитической системе рассмотрен катализатор на основе ацетата палладия, стабилизированного в промышленной полистирольной сетке MN100.

Каталитическая система Pd/MN100 получена пропиткой по влагоемкости подготовленного порошка полимера раствором ацетата палладия и последующей сушкой на воздухе при температуре $70 \pm 5^\circ\text{C}$.

Восстановление катализатора было проведено газообразным водородом при 300°C . Полученный после восстановления катализатор хранили в бюксе на воздухе.

Для изучения процесса жидкофазного алкоксикарбонилирования функционализированных арилбромидов при атмосферном давлении в качестве модельного субстрата был выбран п-броманизол, результатом карбонилирования которого являются анисовая кислота и ее эфиры. В качестве основания, необходимого в изучаемой реакции, были использованы трибутиламин, неорганические гидроксиды и карбонаты. Для изучения влияния природы растворителя на технологические параметры процесса были протестированы протонные и апротонные растворители, а именно: бутанол-1, диметилсульфоксид и диметилформамид. Кроме того, были изучены влияние температуры и химического состояния палладия на скорость и интегральную селективность процесса по отношению к целевому продукту. Время реакции составляло 24 часа.

Анализ состава катализатора производили методом газовой хромато-масс-спектрометрии, стабильность полимерной матрицы подтверждалась методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения, а химическое состояние палладия устанавливали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Первые тестовые эксперименты с участием синтезированной каталитической системы были осуществлены в присутствии трибутиламина в

качестве основания, который является наиболее часто используемым основанием в реакциях алкоксикарбонилирования арилгалогенидов [1]. Растворителем в данной серии опытов выступал бутанол-1. Температура реакционной массы 105°C. Содержание п-броманизола в исходной смеси составляло 0,8 ммоль, катализатора – 0,1000г.

В ходе эксперимента установлено, что при соотношении трибутиламин:пара-броманизол равном 0,5 моль/моль, недостаток основания препятствует высокой конверсии субстрата, так как при данном соотношении начинают активно синтезироваться продукты побочных реакций.

При увеличении мольного соотношения трибутиламин:п-броманизол до 1,0 моль/моль наблюдается значительный рост конверсии субстрата ($x=76\%$) и заметное увеличение интегральной селективности ($S=86\%$), при этом основным продуктом реакции является бутилализат.

При дальнейшем увеличении соотношения основания к субстрату фиксируется снижение интегральной селективности процесса вследствие протекания побочной реакции п-броманизола с трибутиламином.

Для изучения влияния природы растворителя на скорость и селективность процесса была проведена серия каталитических тестов, в которых в качестве протонного растворителя был протестирован бутанол-1, а представителями растворителей апротонной природы стали диметилсульфоксид и диметилформамид. Результаты экспериментов сведены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние природы растворителя

Растворитель	x, %	S, %
бутанол-1	75,8	86,1
ДМСО	17,5	39,3
ДМФА	10,6	72,7

Как видно из таблицы 1, использование бутанол-1 в исследуемом процессе является более предпочтительным, т. к. при участии ДМФА и ДМСО наблюдается резкое падение скорости реакции и уменьшение селективности процесса вследствие протекания побочных реакций, приводящих к образованию бензойной кислоты и продуктов димеризации.

Эффективность работы каталитической системы в значительной степени определяется правильностью подбора условий проведения реакции, поэтому, следующая серия экспериментов была направлена на изучение зависимости параметров процесса от температуры, а также от природы неорганических оснований и степени восстановленности палладия.

При использовании в качестве основания гидроксида натрия увеличение температуры реакционной массы с 85 до 105°C приводит к возрастанию достигаемой степени превращения за 24 часа с 78 до 100%, что очевидно связано с зависимостью констант скорости химических реакций от температуры, однако интегральная селективность по целевому продукту снижается с ростом температуры. Дальнейшее повышение температуры реакционной массы до 115°C приводит к резкому падению конверсии субстрата за то же время эксперимента вследствие увеличения парциального

давления паров растворителя вблизи температуры его кипения и, следовательно, уменьшением парциального давления СО над реакционным раствором.

Влияние химического состояния палладия (табл.2) как фактора, оказывающего воздействие на скорость процесса, малозначительно, однако восстановление палладия приводит к снижению интегральной селективности процесса. Таким образом, использование восстановленного катализатора в изучаемом процессе нежелательно.

Таблица 2. Сравнение достигаемых за 24 часа степени превращения и интегральной селективности процесса в присутствии невосстановленного и восстановленного катализаторов

Катализатор	Состояние палладия	T, °C	S%	x%
Невосстановленный	Ацетат палладия	95	71	87
Восстановленный	Pd(0)	95	46	81

В связи с тем, что в присутствии невосстановленной каталитической системы достигаются более высокие значения скорости и селективности процесса, последующее каталитическое тестирование оснований проводилось в присутствии невосстановленного Pd/MN100. Результаты тестирования сведены на рисунке 1.

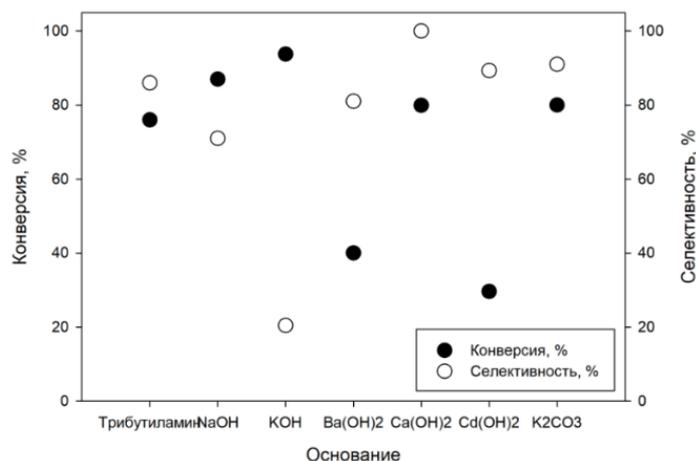


Рисунок 1. Результаты каталитического тестирования оснований в реакции жидкофазного алкоксикарбонилирования п-броманизола при атмосферном давлении

Как видно из рисунка 1, результаты, полученные в присутствии карбоната калия в качестве основания, сопоставимы с результатами эксперимента, полученными в аналогичных условиях с использованием в качестве основания трибутиламина.

Сопоставление между собой результатов опыта с использованием гидроксида натрия или калия в качестве основания и данных, полученных в аналогичных условиях процесса с трибутиламином, позволяет сделать вывод о том, что селективность процесса уменьшается с увеличением основных

свойств гидроксида щелочного металла, несмотря на возрастание конверсии при использовании неорганического основания.

Гидроксиды бария и кадмия как основания по сравнению с трибутиламином соответствуют меньшей степени превращения субстрата, однако сами процессы протекают с сопоставимой селективностью.

При использовании гидроксида кальция в качестве основания продуктом превращения субстрата регистрируется только бутилализат, т. е. достигается 100% селективность процесса карбонилирования по бутилализату. Конверсия субстрата в данном случае сопоставима с конверсией, достигаемой за аналогичное время в реакции с участием трибутиламина.

Более того, использование обезвоженного гидроксида кальция позволило сократить время реакции с 24 до 2 часов с сохранением 100% селективности.

Обобщенный анализ результатов экспериментов показывает, что синтезированная каталитическая система на основе ацетата палладия, стабилизированного в промышленной полистирольной сетке MN100, может эффективно использоваться в качестве альтернативы гомогенным комплексам в процессах жидкофазного алкоксикарбонилирования функционализированных арилбромидов при атмосферном давлении.

По результатам исследования показано, что при использовании в качестве катализатора Pd/MN100 интегральная селективность и скорость процесса карбонилирования сильно зависят от природы растворителя, соотношения основание:субстрат, условий проведения процесса, в т. ч. от температуры реакционной массы, а также от природы и концентрации основания. Одновременно с этим выявлено, что степень восстановленности палладия незначительно влияет на скорость процесса.

Замена трибутиламина на гидроксид кальция в качестве основания позволяет достигнуть 100% селективности процесса, при этом использование обезвоженного Ca(OH)₂ способствует сокращению времени реакции до 2 часов (с сохранением 100% селективности)

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Schoenberg, A.; Bartoletti, I.; Heck, R.F. (1974). Palladium-catalyzed carboalkoxylation of aryl, benzyl, and vinylic halides. *J. Org. Chem.*, **39**, 3318-3326.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ФУЛЛЕРЕНОЛ – PrCl₃ –
H₂O и
ФУЛЛЕРЕНОЛ – NdCl₃ – H₂O**
**Цветков К.А.^а, Кескинов В.А.^а, Шаймарданов Ж.К.^б, Шаймарданова
Б.К.^б**

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

^б Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серихбаева, Казахстан, 070000, Усть-Каменогорск, ул. Серикбаева 19
e-mail: ktsvetkov7@gmail.com

В настоящее время фуллеренолы являются самыми изученными и многообещающими водорастворимыми производными фуллеренов [1]. Однако, физико-химические свойства фуллеренола и его производных в многокомпонентных системах изучены недостаточно [2,3]. В частности, в системах фуллеренол – РЗМ – вода имеются данные о следующих неорганических солях (Pr(NO₃)₃, GdCl₃, SmCl₃, LaCl₃, LuCl₃) [4].

В работе были поставлены следующие задачи: выбор и оптимизация метода определения концентрации фуллеренола C₆₀(OH)₂₂₋₂₄ в водных растворах, синтез и идентификация хлоридов РЗМ (NdCl₃, PrCl₃), выбор и оптимизация методов определения их концентрации в водных растворах, разработка метода определения концентраций компонентов исследуемых систем при их совместном присутствии, исследование распределения компонентов в изучаемой системе.

Растворимость в тройных системах фуллеренол-d – соль РЗМ (PrCl₃) – H₂O при 25°C изучалась методом изотермического насыщения в ампулах. Условия насыщения были следующими: время насыщения t = 14-16 ч, температура насыщения поддерживалась с точностью 25 ± 0.1 °C, насыщение производилось в условиях шейкер-термостата при частоте встряхивания ω ≈ 2 с⁻¹. По окончании встряхивания ампулы выстаивались в термостатируемом режиме в течение 30 мин.

На ветви кристаллизации кристаллогидратов PrCl₃·7H₂O и NdCl₃·6H₂O в гетерогенную смесь, содержащую воду и заведомый избыток кристаллогидрата последовательно добавлялись различные количества фуллеренола также при условии полного растворения последнего.

Определение концентрации редкоземельных элементов осуществлялось методом прямого комплексометрического титрования раствором двунариевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты – Na₂H₂ЭДТА (условия титрования – ацетатный буферный раствор – CH₃COOH + CH₃COONa, индикатор 1% раствор ксиленового оранжевого, переход в точке эквивалентности фиолетово-малиновый → лимонно-желтый).



Вследствие весьма вероятного подкисления анализируемого раствора в ходе титрования по реакции выше, к раствору в ходе титрования дополнительно добавлялся ацетатный буферный раствор.

Определение концентрации фуллеренола осуществлялось спектрофотометрическим методом по электронным спектрам поглощения смешанных растворов в ближней ультрафиолетовой области.

Спектр характеризуется монотонным усилением поглощения при уменьшении длин волн и не содержит характеристических пиков. Тем не менее, это абсолютно не мешает определять концентрацию фуллеренола согласно закону Бугера–Ламберта–Бера в той области длин волн, в которой практически не поглощают вторые компоненты насыщенных растворов – PrCl_3 , NdCl_3 – а именно в ближней ультрафиолетовой области (а именно: $\lambda = 276$ нм (для раствора PrCl_3) и $\lambda = 391$ нм (для раствора NdCl_3)). Выполнение закона Бугера–Ламберта–Бера для растворов фуллеренола-d на длине волны $\lambda = 330$ нм наблюдается во всей области концентраций.

Для расчета весовой концентрации компонентов в растворе ($\text{C}_{\text{C}_{60}(\text{OH})_{22-24}}$ (масс. %)) определялась также плотность насыщенных тройных растворов $\text{C}_{60}(\text{OH})_{22-24} - \text{PrCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_{60}(\text{OH})_{22-24} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C методом пикнометрии (кварцевые пикнометры, объем ~ 2.5 см³, точность определения $\Delta\rho = 0.002$ г/см³).

Установлено, что обе диаграммы растворимости – простые эвтонические, содержащие по 2 ветви кристаллизации - $\text{C}_{60}(\text{OH})_{22-24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_{60}(\text{OH})_{22-24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На обеих диаграммах имеется по одной нонвариантной точке – эвтонике, отвечающих насыщению сразу двумя парами кристаллогидратов.

На длинной ветви кристаллизации $\text{C}_{60}(\text{OH})_{22-24} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ наблюдается эффект высаливания фуллеренола из насыщенных растворов, напротив на короткой ветви кристаллизации $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ имеется выраженный эффект всаливания хлоридов РЗЭ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сидоров Л.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
- [2] Латыпов З.З. Фуллерены и углеродные нанокластеры. М.: НП, 2005. 84 с.
- [3] Semenov K.N. Fullerenols: Physicochemical properties and applications, 2016, **44 (2)**, 59.
- [4] Семенов К.Н. Водорастворимые фуллеренолы: синтез, физико-химические свойства, применение. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2015. 70 с.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-08-00143 А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА И
ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

Шипилова Ю.Ю.^a, Логинов С.В.^a

^a Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра общей химической технологии и катализа
e-mail: shipilova.iuliya@yandex.ru

В условиях развития современной промышленности сточные воды предприятий и городских коммуникаций несут в себе большую угрозу для экосистемы и здоровья человека. Сточные воды химических производств содержат тяжелые металлы в виде ионов и солей, это значительно увеличивает их токсичность. Поэтому вопросы эффективной очистки сточных вод в настоящее время весьма актуальны [1,2]. Ливневые сточные воды, кроме того, могут содержать значительные количества жидких углеводов. На разных этапах извлечения ионов применяется тот метод, который является наиболее эффективным и экономически менее затратным: реагентный, сорбционный, ионнообменный, электрохимический, флотация и другие.

На кафедре общей химической технологии и катализа проведены работы по получению и изучению свойств черней, полученных из костной муки и кофейного жмыха ретортным способом, показано, что физико-химические и колористические свойства полученных продуктов соответствуют требованиям стандартов качества для художественных материалов [3,4]. В настоящее время исследуются образцы продуктов пиролиза отходов растениеводства, полученных в пилотной установке РХАТ5 фирмы «Сорбтех» (Москва) и в лабораторном муфеле:

-кофейного жмыха, отхода объектов общепита (муфель);

-рисовой шелухи, отхода производства риса в Краснодарском крае.

Некоторые характерные свойства изученных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики продуктов пиролиза отходов растениеводства

Характеристики	Продукт пиролиза	
	Кофейный жмых	Рисовая шелуха
Удельная поверхность, м ² /г	387	69
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,58	0,40
Йодное число, мг/г	175	-
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	200	-

Образец пиролиза кофейного жмыха в динамических условиях показал высокую степень извлечения тяжелых металлов, по кадмию 87%, по никелю 99%, при скорости фильтрации 3 см³/мин, даже при относительно высоких концентрациях Me²⁺, порядка 10 мг/дм³. При извлечении жидких углеводов из водных эмульсий показано значение сорбции 0,43 г/г по техническому маслу.

Образец пиролиза рисовой шелухи в динамических условиях сорбции при высокой суммарной концентрации Me^{2+} , около 50 мг/дм^3 , показал степень извлечения по кадмию равную 72%, по никелю 95%, при скорости фильтрации $3 \text{ см}^3/\text{мин}$.

С привлечением методов рентгено-флюоресцентного анализа, ИК-спектроскопии, гравиметрии, определения сухого остатка, численного моделирования и других выведена структурная формула представительной ячейки продукта пиролиза рисовой шелухи, изображенная на рисунке 1.

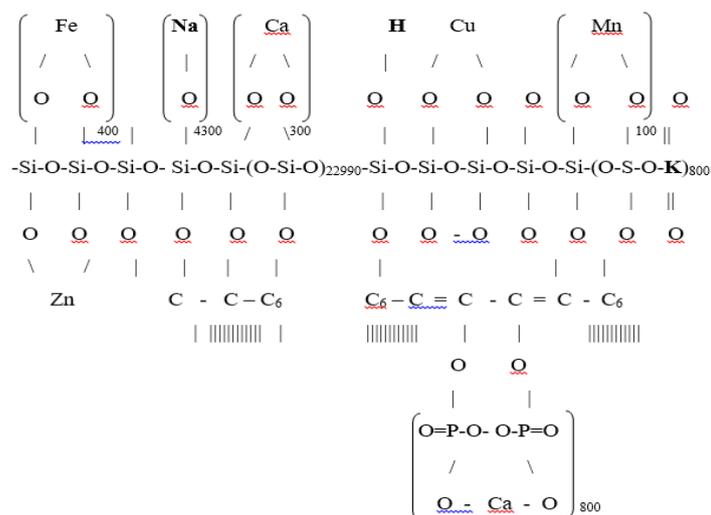


Рисунок 1. Представительная ячейка продукта пиролиза рисовой шелухи [5]

Показано, что извлечение металлов с фильтрующей насадкой из пиролизата рисовой шелухи, главным образом, происходит по ионообменному механизму, при этом при низких концентрациях металлов в большей степени сорбируется никель, а в меньшей - кадмий, при высоких концентрациях, наоборот, в большей степени - кадмий, в меньшей – никель. В процессе извлечения металлов из растворов происходит ионный обмен по схеме:



В настоящее время проводятся исследования образцов термообработки растительных отходов, полученных непосредственно от сельскохозяйственных предприятий и в результате низкотемпературного пиролиза (до 600°C) или газификации последних на установке РХАТ5.

Результаты ситового анализа показывают, что в образцах преобладают частицы более 1,0 мм, таблица 2.

В таблице 3 представлены результаты определения удельной поверхности образцов по тепловой десорбции азота.

Практически, большая часть проб ($\geq 75\%$ масс.) приходится на частицы размером >1 мм. Очевидно, дополнительное измельчение частиц данной фракции позволит увеличить удельную поверхность образцов, что скажется на их сорбционных свойствах.

Таблица 2. Данные ситового анализа

Проход, мм	Остаток на сите, г				
	Рисовая шелуха (продукт пиролиза)	Рисовая шелуха (продукт газификации)	Кофейная шелуха (продукт пиролиза)	Скорлупа фундука (продукт пиролиза)	Скорлупа грецкого ореха (продукт пиролиза)
1,0	30,55	23,84	30,22	39,15	39,77
0,63	6,05	9,27	6,67	0,43	0,17
0,5	1,55	2,72	1,82	0,13	0,05
0,315	1,23	2,18	1,02	0,13	0,01
0,25	0,37	1,1	0,23	0,11	0,00
0,16	0,05	0,12	0,01	0,03	0,00
<0,16	0,02	0,17	0,03	0,02	0,00
Всего	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00

Таблица 3. Удельная поверхность образцов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г
Рисовая шелуха (продукт пиролиза)	22,6
Рисовая шелуха (продукт газификации)	13,4
Кофейная шелуха (продукт пиролиза)	18,4
Скорлупа фундука (продукт пиролиза)	19,3
Скорлупа грецкого ореха (продукт пиролиза)	19,7

Проводятся работы по определению типа и механизма адсорбции на представленных образцах с построением изотерм адсорбции металлов и жидких углеводородов из различных модельных растворов и характерных производственных сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Климов, Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е.С. Климов, М.В. Бузаева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.1
- [2] Панасевич, А.А. Сорбенты на основе природных дисперсных минералов для извлечения НПАВ из сточных вод / А.А. Панасевич, Г.М. Климова, Ю.И. Тарасевич // Химия и технология воды. - 1991. - Т. 13, № 5. - С.412–418.
- [3] Шипилова Ю.Ю., Логинов С.В. Рециклинг растительных отходов с получением черной и сорбентов // Материалы научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 191-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ) и работе в нем Д.И. Менделеева, СПб, 27-29 ноября 2019 г.- СПб: 2019, С.103
- [4] [Логинов, С.В. Физико-химические основы и экологические аспекты производства черной из отходов и субпродуктов животноводства / С.В. Логинов, А.А. Луккен // дизайн. Материалы. Технология. – 2013. - № 1 (26). С.71-78.
- [5] Шипилова Ю.Ю., Логинов С.В. Предпосылки получения высококачественных черной из пищевых отходов // Сборник тезисов IX научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий, СПб, 2019, С.139.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВА ГАФНИЕВОЙ БРОНЗЫ

Ширшова П.Ю.^а, Столбовский А.В.^{а,б}, Фалахутдинов Р.М.^б,
Мурзинова С.А.^б

^а УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

^б Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук, Россия, 620108, Екатеринбург, Софьи Ковалевской, 18
e-mail: sirsovapolina@gmail.com

Использование чистой меди в качестве конструкционного материала крайне ограничено вследствие ее высокой пластичности и очень низкой термической стабильности. Однако, именно, использование меди дает преимущество изделиям, для которых необходима высокая электро- или теплопроводность и, зачастую, для деталей контактных групп в электротехнических изделиях или теплообменников, работающих при повышенных нагрузках ее использование не имеет альтернативы. Считается [1], что легирование элементами, имеющими наименьшую растворимость в меди (Zr, Hf и др.), позволяет достигнуть максимально высокой температуры начала рекристаллизации. Однако применение редкоземельных металлов может существенно повысить себестоимость конечного продукта, что на данный момент исключает массовое применение таких сплавов.

Поэтому задачей данной работы было, опираясь на имеющиеся результаты исследований, провести анализ возможностей оптимизации состава гафниевой бронзы с целью снизить концентрацию дорого легирующего элемента.

Для решения поставленной задачи был выбран подход основанный на использовании термодинамических расчётов равновесных фазовых диаграмм[2], поскольку, имеющиеся в литературе экспериментальные данные по системе Cu-Hf в виде фазовой диаграммы состояния [3] не позволяют с достаточной точностью оценить изменение фазового состава сплава в области содержания Hf менее чем 0.5 ат. %.

Результаты моделирования на основе CALPHAD-метода [2] в области содержания гафния до 0,05 ат. % с применением термодинамических параметров, предложенных в работе [4] представлены на рис. 1.

Сравнение результатов расчёта, влияющих на оценку выделения фазы Cu_5Hf , с экспериментальной диаграммой [3] показало достаточное сходство. Ключевые параметры фазовой диаграммы в области твердого раствора Hf в медной матрице, полученные в результате расчёта и на основе экспериментальных данных представлены в табл. 1.

Исходя из полученных результатов расчёта максимальное содержание гафния в меди можно получить при содержании легирующего элемента около 0,4 ат. %, что соответствует 0,9 вес. %. Что и было реализовано в работе [5]. Однако, закалка на пересыщенный твердый раствор гафния в меди производилась с 900 °С (1173 К). В соответствии с расчётом при данной температуре формируется структура, состоящая из 0,9911 мольной доли Cu, с

растворённым в ней Hf и, соответственно, 0,0089 фазы Cu_5Hf . Максимальная концентрация гафния в меди при данной температуре, также определяется из полученных данных и составляет 0,0025 мольной доли, что значительно меньше максимально возможной концентрации 0,004 (0,4 at. %). Такое существенное снижение концентрации легирующего элемента обусловлено значительной температурной зависимостью растворимости Hf в области высоких температур, что хорошо видно на диаграмме состояния системы (рис. 1). При этом связанный в выделения гафний уже не будет участвовать в формировании дисперсных частиц при дальнейшем старении сплава. Что делает его практически бесполезным для целей повышения термической стабильности и формирования высоких прочностных характеристик материала.

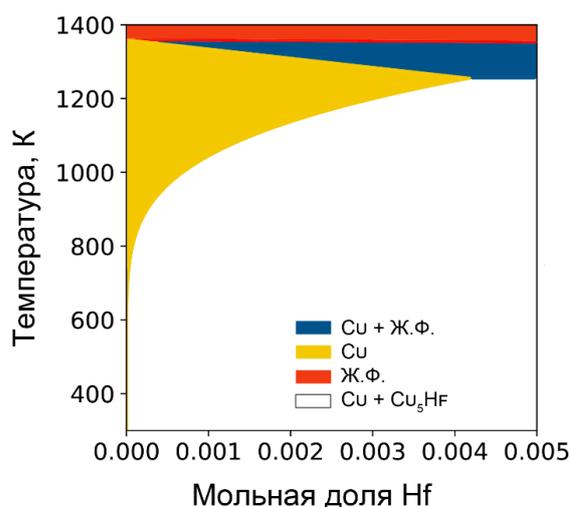


Рисунок 1. Часть рассчитанной фазовой диаграммы (Cu угол) для системы Cu-Hf на основе термодинамических данных, предложенных в работе [4].

Таблица 1. Ключевые параметры фазовой диаграммы системы Cu-Hf (Cu-угол)

Элемент диаграммы	Эксперимент [3]	Расчёт
Температура эвтектического превращения	988 °C (1261 K)	988 °C (1261 K)
Тройной стык (начало области) эвтектического превращения	~ 0,004	0,0042

Полученные в исследовании [5] технологические характеристики сплава состава Cu – 0.9 вес. % Hf, закалённого от 900 °C можно было реализовать на сплаве состава Cu – 0.56 вес. % Hf, что позволило бы сэкономить около 40% относительно дорогого легирующего элемента.

Также необходимо отметить, что результаты [5] включают альтернативную обработку исследованного сплава, заключающуюся не в закалке, а достаточно медленном охлаждении, что привело к практически полному связыванию легирующего элемента в выделения второй фазы. При этом после дополнительного анализа представленных в работе [5] результатов было установлено, что термическая стабильность полученных структур после обработки методом кручения под высоким давлением имеет

достаточно близкие с образцом после закалки и деформации показатели при несколько меньших значениях микротвердости.

Поскольку зависимость концентрации растворённого в медной матрице Hf от электросопротивления сплава имеет линейную зависимость [6], то по результатам сопоставления значений электропроводности, представленных в исследовании [5] дополнительно можно оценить приблизительную концентрацию Hf в матрице меди после отжига сплава, которая составила около 0,0004 мольных доли, что обеспечило достаточную термическую стабильность структуры сопоставимую с закалённым состоянием. Это можно объяснить результатами проведённых термодинамических расчётов, которые показали, что от комнатных температур и вплоть до 403 °С (675 К) предельная концентрация Hf меди не превышает $1 \cdot 10^{-5}$ мольной доли. Что значительно ниже получаемых, при обработке сплава отжигом, концентраций гафния в медной матрице.

Таким образом, проведенное исследование с использованием термодинамических расчётов показало, что для обеспечения достаточного уровня термической стабильности структур достаточно получить концентрации гафния в меди около 0,0004 мольных доли или эквивалентного состава сплава Cu – 0.09 вес. % Hf. Что позволит при разработке будущих сплавов практически на порядок снизить содержание легирующего элемента без значительного снижения характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Shangina D.V., Bochvar N.R., Dobatkin S.V. *J. Mater. Sci.*, 2012, **47**, 7764.
- [2] Spencer P. *Calphad*, 2008, **32(1)**, 1.
- [3] Subramanian P., Laughlin D. *J. Phase Equilib*, 1988, **9(1)**, 51.
- [4] Zhong Y., Saengdeejing A., Kecskes L., Klotz B., Liu Z. *Acta Mater.*, 2013, **61**, 660.
- [5] Shangina D.V., Gubicza J., Dodony E., Bochvar N.R., Straumal, P.B., Tabachkova, N.Y., Dobatkin S.V. *J. Mater. Sci.*, 2012, **49(19)**, 6674.
- [6] Николаев А.К. Сплавы для электродов контактной сварки. М.: Metallurgy, 1978. 96 с.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Функция» номер госрегистрации АААА-А19-119012990095-0).

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРНОМ ОКРУЖЕНИИ, КАК
ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ СУЗУКИ**
Шкерина К.Н.^а, Пономарчук Е.Е.^а, Никошвили Л.Ж.^а

^а Тверской государственный технический университет,
Россия, 170026, г. Тверь, наб. А.Никитина, 22
e-mail: kshkerina@mail.ru

Реакция кросс-сочетания Сузуки между арилгалогенидами и арилбороновыми кислотами является эффективным инструментом получения активных фармацевтических ингредиентов. Традиционно реакция Сузуки проводится с применением гомогенных комплексов палладия. В качестве альтернативы рассматривают безлигандные каталитические системы. В катализаторах данного типа Pd существует в нескольких взаимопревращающихся формах, одна из которых, по меньшей мере, проявляет каталитическую активность [1]. В рамках данной работы исследовано поведение моно- (Pd) и биметаллических (Au-Pd) безлигандных катализаторов реакции Сузуки с содержанием Pd 1%(масс.), синтезированных на основе сверхсшитого полистирола (СПС) марки MN100, производимого компанией Purolite Ltd. (Великобритания). Необходимо отметить, что катализаторы обоих типов содержали наночастицы палладия (рисунок 1) диаметром (2-5 нм) – в качестве источника каталитически активных форм Pd.

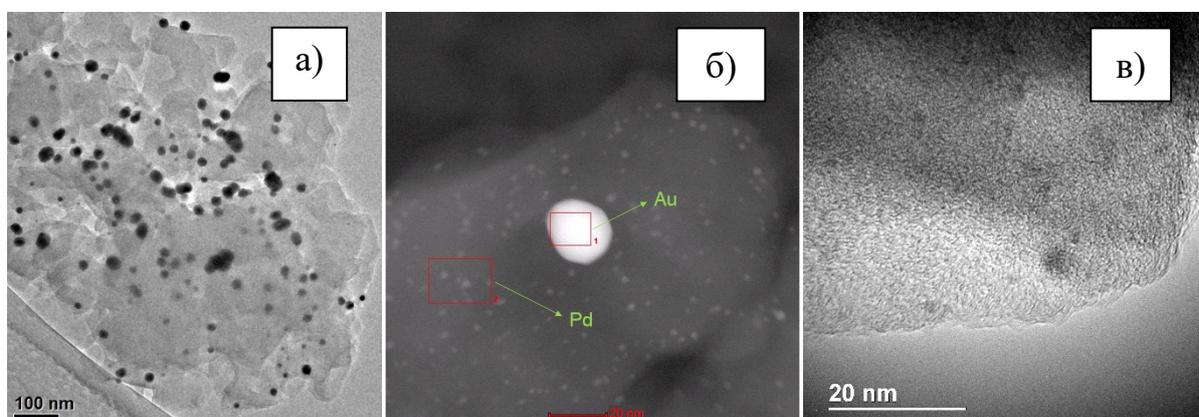


Рисунок 1. Светлопольное и темнопольное изображения катализатора Au-Pd/СПС (а, б) и светлопольное изображение монометаллического образца Pd/СПС (в), полученные методами просвечивающей электронной микроскопии (а, в) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (б)

Проверка каталитических свойств Pd/СПС и Au-Pd/СПС осуществлялась на примере модельной реакции кросс-сочетания 4-броманизола (BrAn) и фенолбороновой кислоты (ФБК) в присутствии NaOH. Реакция проводилась при 60°C на воздухе в смеси этанол/вода (4:1) при скорости перемешивания 900 об./мин при варьировании количества NaOH (от 1,5 ммоль до 3,8 ммоль) и ФБК (от 1,5 ммоль до 3 ммоль). Количество BrAn во всех экспериментах составляло 1 ммоль, мольная доля Pd по отношению к BrAn составляла 0.28 мольн.%. Целевым продуктом реакции являлся 4-метоксибифенил (МБФ),

побочным – бифенил – результат гомосочетания ФБК. Анализ проб катализатора осуществлялся методом газовой хроматомасс-спектрометрии (GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония)).

Результаты, полученные в ходе варьирования концентрации NaOH и ФБК, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние концентрации NaOH и ФБК на поведение монометаллического катализатора Pd/СПС (значения конверсии и селективности приведены на время реакции 60 мин)

Количество ФБК, ммоль	Количество NaOH, ммоль	Конверсия BrAn, %	Селективность по МБФ, %
1,5	1,5	92	94
1,5	2,0	97	93
2,0	2,5	~100	90
2,5	3,0	~100	85
3,0	3,8	~100	76

На основании полученных данных выбраны оптимальные условия проведения реакции Сузуки с применением Pd/СПС (количество ФБК 2,5 ммоль, количество NaOH 3,0 ммоль), которые позволяют достичь 100% конверсии BrAn при 89% селективности по МБФ за 40 мин реакции в отсутствие необходимости использования инертной атмосферы и агентов фазового переноса. Как отмечалось в исследовании McGlacken с соавт. [2], использование воздуха вместо инертного газа может ускорить кросс-сочетание за счет формирования пленки PdO на поверхности наночастиц.

В ходе изучения влияния введения золота в состав катализатора показано, что образец Au-Pd/СПС позволяет довести реакцию до 100% конверсии BrAn за 15 мин при селективности по МБФ порядка 94-95%. Кроме того, для образца Au-Pd/СПС показано, что применение 1,5-кратного избытка ФБК оказывается достаточным, чтобы довести реакцию до 100% конверсии BrAn за время 15 мин, что выгодно отличает данный катализатор от монометаллического аналога Pd/СПС.

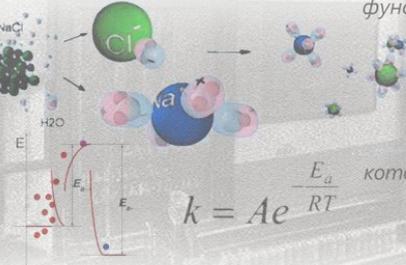
ЛИТЕРАТУРА

- [1] Eremin D.B., Ananikov V.P. *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **346**, 2.
- [2] Collins G., Schmidt M., O'Dwyer C., Holmes J.D., McGlacken G.P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 4142.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-08-00429. Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Васильеву А.Л. (лаборатория электронной микроскопии Курчатовского комплекса НБИКС-технологий Национального исследовательского центра «Курчатовский институт») за помощь в проведении ПЭМ и ПРЭМ.



"Теоретическая сторона физической химии была и, вероятно, останется доминирующей. Именно благодаря этой особенности она оказала такое большое влияние на родственные науки, фундаментальные и прикладные, и на этом основании физическая химия может рассматриваться как превосходная школа точных рассуждений для всех, изучающих естественные науки"



"В большом количестве космогонических мифов говорится, что мир возник из большой воды, которая была первичной материей. Во многих случаях, как, например, в индийской мифологии, это первичное вещество – раствор, из которого выкристаллизовалась твёрдая земля"

Сванте Аррениус
 в возрасте 28 лет создал теорию электролитической диссоциации
 в возрасте 30 лет открыл основной закон химической кинетики

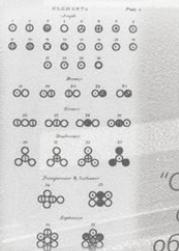
Секция 2

Физическая химия в конструировании, синтезе и анализе материалов



ELEMENTS			
Hydrogen 1	Strontian 42		
Azure 5	Barytes 68		
Carbon 5	Iron 26		
Oxygen 7	Zinc 66		
Phosphorus 9	Copper 55		
Sulphur 16	Lead 207		
Magnesia 24	Silver 197		
Lime 28	Gold 197		
Soda 46	Platina 177		
Potash 55	Mercury 200		

"Материя, хотя и в крайней степени делима, тем не менее, не является делимой бесконечно. То есть должен быть предел, за который мы не можем идти дальше... Я выбрал слово "атом", чтобы обозначить эти конечные частицы"



"Символы Берцелиуса ужасают... Мне кажется, они одинаково озадачивают адептов науки и обескураживают учеников, а также омрачают красоту и простоту атомной теории"

Джон Дальтон
 в возрасте 38 лет разработал атомистическую концепцию

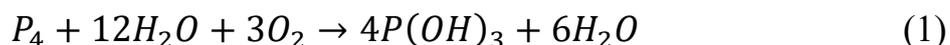
ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ ЖЁЛТОГО ФОСФОРА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА МЕДЬ(II)-ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Омирзакова А.Т.^а, Амангелди А.М.^а, Максотова К.С.^а, Бакирова Б.С.^а,
Акбаева Д.Н.^а

^а Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика
Казахстан
e-mail: islam2006don@gmail.com

Селективное раскрытие тетраэдрической молекулы P₄ и его непосредственная функционализация приобретает всё большее значение в связи с поиском новых экологически чистых процессов получения фосфорсодержащих продуктов. Многостадийный промышленный процесс сопровождается выделением большого количества хлороводорода, что вызывает дополнительные расходы на его нейтрализацию и снижает выход фосфорсодержащих продуктов, а также создаёт серьезные экологические проблемы. Взаимодействие жёлтого фосфора с протогенными соединениями - водой, щелочами, спиртами, тиолами, аминами и фенолами – приводит к образованию разнообразных производных фосфора P(I), P(III) и P(V) со связью Р-гетероатом (O, S или N), которые являются полупродуктами для получения широкой гаммы веществ, обладающих практически полезными свойствами [1-3]. В частности известно, что кислоты фосфора, например, применяются в неорганическом и органическом синтезе, в качестве восстановителей, в производстве термостойких пластмасс, кормовых и технических фосфатов, в пищевой, медицинской и военной промышленности.

Нами изучена реакция окислительного гидроксирования жёлтого фосфора (P₄) в водно-толуольных растворах средах в мягких условиях (60 °С, P_{O₂} = 1 атм) на основе бромида меди(II) CuBr₂ и поливинилового спирта (ПВС) с образованием фосфорной кислоты.



Синтезирован комплекс бромид меди(II)-ПВС и установлен его состав методами кондуктометрии и потенциометрии. На основе анализа результатов потенциометрического и кондуктометрического анализа установлено образование полимерного комплекса бромид меди(II)-ПВС, его состав, устойчивость, термодинамические характеристики комплексообразования, что позволило найти оптимальные условия синтеза полимерметаллического комплекса. Методы ИК-спектроскопии и метод сканирующей электронной микроскопии позволили подтвердить координацию полимерного лиганда ПВС в комплексе, а также изучить морфологию и особенности поверхности комплекса. Обнаружена каталитическая активность катализаторов и промотирующее действие ПВС на скорость окисления жёлтого фосфора кислородом в водно-органических растворах до эфиров кислот фосфора. Максимальная скорость поглощения кислорода наблюдается при мольном соотношении реагентов [Cu(ПВС)₃Br₂]:[P₄] = (3-6):1. Основным продуктом

реакции является фосфорная кислота (62-96 %). Установлено, что реакция окисления P_4 в водно-толуольных растворах протекает по окислительно-восстановительному механизму через две ключевые стадии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н.П. Тарасова, В.Ю. Балицкий. Окисление элементарного фосфора в воде под действием ионизирующего излучения //Ж. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 6. – С. 1172-1177.
- [2] Pat. 0151416 DE. Synthese von Phosphor(III)-Verbindungen ausgehend von weissem Phosphor /Sterzel H.-J., Brand A.; veröffent. 19.07.2001. – 16 s.
- [3] Б.Е. Иванов, Е.К. Бадеева, С.С. Крохина. Взаимодействие элементарного фосфора с фенолами //Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1988. – № 11. – С. 2632-2634.

**НИЗКОКОЭРЦИТИВНАЯ СВЧ-КЕРАМИКА НА БАЗЕ LiZnTi ФЕРРИТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ТИТАНОРГАНИКИ
Беляк В.Е.^а**

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: veb21@bk.ru

Литиевые ферриты являются важным классом функциональных материалов, который широко используется для производства различных СВЧ-устройствах двойного назначения. Несмотря на то, что существует большое количество различных методов их получения до сих пор остается актуальным вопрос разработки новых технологий их производства с целью улучшения функциональных параметров готовых изделий на их основе. Одним из перспективных ферритов который позволяет решить данную задачу является метод растворного горения, который позволяет осуществлять направленный синтез различных наноструктур [1].

В данной работе Li-Zn-Ti ферриты были получены методом глицин-нитратного горения с использованием титанорганики и глицина в качестве хелатного агента и топлива. Для получения нанокристаллического порошка были использованы кристаллогидраты нитратов цинка (II) и железа (III), карбонат лития, триэтаноламинтитанат, глицин и 3М азотная кислота. Готовые керамические изделия в форме колец были получены по классической керамической технологии при различных режимах спекания (температура обжига - 1000 – 1000 °С, время выдержки – 8 ч.). Исходные синтезированные порошки и полученная керамика исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектральным микроанализом, рентгеновской дифрактометрией и вибрационной магнитометрией

Полученные данные свидетельствуют, что в зависимости от выбранных условий глицин-нитратного горения возможен синтез предкерамических наноструктурированных порошков литий-цинк-титановых ферритов различного состава. При существенном избытке и недостатке топлива ($G/N = 0.4$ и 1.0) наблюдается появление примесной фазы оксида титана, тогда как при стехиометрическом соотношении G/N формируется однофазный феррит. Магнитные параметры как порошка, так и керамики зависят от выбранных условий и изменяются в следующих диапазонах: $H_c = 0.57 - 4.32$ Ое, $M_r = 879 - 1467$ Гс, $M_s = 1894 - 2951$ Гс.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Martinson K.D., Sakhno D.D., Belyak V.E, Kondrashkova I.S. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2020, **29(4)**, 202.

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЛИ ОТХОДЫ В ДОХОДЫ

Беспалов Д.С.^а

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

Мировое производство свинца постепенно наращивает свои темпы. При этом логично предположение о появлении большого количества отходов производств. Сдача свинца на утилизацию зачастую не является выгодной и возвращает лишь часть себестоимости металла.

Потребление химических соединений свинца промышленностью – 13% от всего производства свинца.

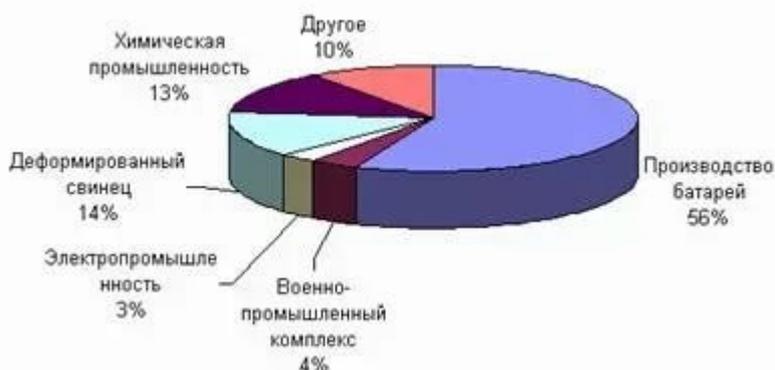


Рисунок 1. Использование свинца в промышленности

Цены на аммиачную селитру можно назвать стабильными.

Проект предлагает способ получения соединений свинца, применяемых в производстве пигментов, химических реактивов и пиротехнических материалов, пластмасс и хрусталя, используя отходы промышленности и быта, содержащие свинец. Предлагаемый способ отличается скоростью, простотой и дешевизной.

Способ позволяет наиболее выгодно реализовать металл, превратив отход в товарные химические реактивы!

Цель: Создание ряда методик по получению соединений свинца для лабораторной практики.

Задачи:

- Изучить литературу,
- провести ряд синтезов по получению соединений свинца,
- подтвердить или опровергнуть гипотезу
- сделать вывод об экономической выгоды аммиачно-селитряного способа окисления цветных металлов.

Гипотеза: При взаимодействии свинца с расплавленной аммиачной селитрой (нитратом аммония) он окисляется, переходя в новые соединения, представляющие интерес для лабораторной практики.

Объект исследования: отходы, содержащие металлический свинец.

Предмет исследования: экономически выгодные способы приготовления химических реактивов из отходов промышленности, содержащих тяжелые металлы.

ИЗОБРЕТЕНИЕМ является новая технология приготовления ценных химических реактивов.

Экспериментальная часть

В экспериментальной части исследования приведены методики получения свинцовых белил, массикота.

1. ПОЛУЧЕНИЕ СВИНЦОВЫХ БЕЛИЛ

Реакции, происходящие в ходе синтеза:

1) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Pb} = 2\text{NH}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - реакция образования нитрата свинца.

2) $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ - реакция самоокисления нитрата аммония.

3) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ - образование осадка гидроксида свинца.

4) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$ - реакция между парами воды и аммиаком, благоприятствующая реакции №3

5) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}(\text{NO}_3) + \text{PbCO}_3$; комплекс карбоната свинца с осаждаемым гидроксидом свинца - $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ - есть свинцовые белила.

Выход около 80% в пересчёте на нитрат аммония (92 г готовых белил).

Калькуляция: Насколько же выгоден данный способ?

Средняя цена за химический реактив по стране такова:

Таблица 1. Средняя стоимость свинцовых белил

Свинец(II) углекислый основной	кг Ч	1250,16р.
--------------------------------	------	-----------

Стоимость продажи аккумулятора на металлолом в РФ м.б от **16 до 45 рублей** за килограмм веса АКББУ. Существует практика сдачи АКББУ на металлолом с доплатой за новую батарею. Это распространенная практика, но, в таком случае, стоимость каждого кг **снижается** примерно на 1,1 руб., **что крайне невыгодно**. В аккумуляторах содержатся: свинец высокой степени чистоты (приблизительно 1/7 от веса батареи) и оксид свинца (2) – массикот [7].

Удобрение «аммиачная селитра» в среднем стоит **50-60 рублей** за кг.

Стоимость балансирующих грузиков из свинца на металлолом в РФ лежит в пределах **от 35 до 60 рублей** за кг веса.

Стоимость продажи чистого свинца (кабельного или аккумуляторного переплавленного) на металлолом в РФ может доходить **до 90 рублей** за кг веса.

Сода питьевая или кальцинированная - **60-100 рублей** за кг.

Средняя стоимость свинцовых белил: 1250 рублей/ кг. На 96 г – 120 рублей

Исходя из указанной методики:

Затрачено на химические реактивы, необходимые для проведения синтеза:

-аммиачная селитра-нитрат аммония, 200 г – **10 рублей**

-свинец металлический, 100 г – **6,5 рубля**

-сода питьевая, 80 г – 6,5 рублей

Себестоимость – 23 рубля

Так, методика даёт выигрыш 81% по себестоимости (!).



Рисунок 2. Полученные свинцовые белила

2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА СВИНЦА (II)

Реакции, происходящие в ходе синтеза:

1) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Pb} = 2\text{NH}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - реакция образования нитрата свинца.

2) $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ - реакция самоокисления нитрата аммония.

3) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ - образование осадка гидроксида свинца.

4) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$ - реакция между парами воды и аммиаком, благоприятствующая реакции №3.

5) $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

6) $\text{Pb}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$

Выход практически количественный в пересчёте на свинец ($\approx 12,7$ г).



Рисунок 3. Получение оксида свинца (II)

Калькуляция:

Средние цены за химические реактивы по стране таковы:

Таблица 2. Стоимость оксида свинца разной степени чистоты

Свинец(II) окись	кг	ТЕХН	501,04р.
Свинец(II) окись	кг	Ч	613,60р.
Свинец(II) окись	кг	ЧДА	649,00р.
Свинец(II) окись	кг	ХЧ	696,20р.
Свинец(II) окись	кг	ОСЧ	743,40р.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНЫХ ЗАРЯДОВ ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ Ag-Pd СПЛАВОВ

Богданова А.С.^а

^а Воронежский государственный университет, Россия, 394018, Воронеж,
Университетская пл., 1
e-mail:bogdanova_anna98@mail.ru

Палладий-содержащие сплавы используются в электрокатализе и водородной энергетике. Образование оксидов на поверхности в условиях эксплуатации способно кардинально изменить поведение межфазной границы. Кинетические исследования анодного оксидообразования на металлах и сплавах затруднены определением парциальных характеристик нескольких одновременно протекающих процессов: активного растворения металла со свободных участков или сквозь поры оксидной пленки, роста оксида и его химического растворения.

В данной работе предложен способ разделения зарядов, включающий смену раствора между этапами анодного потенциостатического окисления и катодного потенциодинамического восстановления. Такой подход позволяет удалить растворимые продукты окисления и рассчитать заряд, характеризующий восстановление нерастворимых продуктов окисления.

Исследования проведены в деаэрированном водном растворе 0,1 М КОН на Ag-Pd сплавах с различным содержанием палладия ($X_{Pd} = 5, 10, 15$ и 20 ат.%). Области потенциалов формирования оксида Ag(I) на каждом сплаве определены по анодным вольтамперограммам (рис. 1).

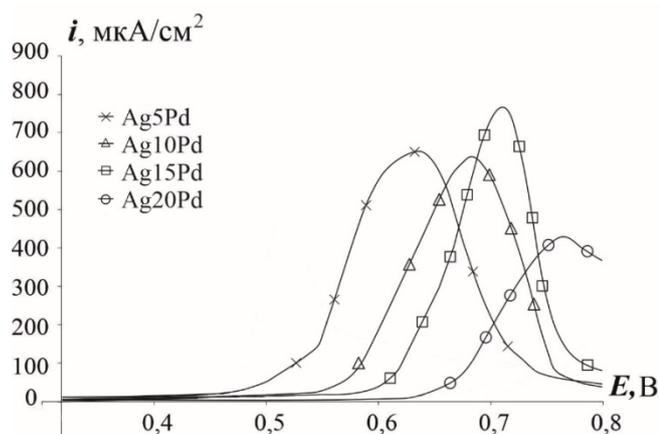


Рисунок 1. Анодные вольтамперограммы сплавов Ag-Pd

Анодное формирование оксида Ag(I) осуществлялось при выбранном потенциале E_a (табл. 1) с контролем анодного заряда q_a .

Таблица 1. Потенциалы анодного формирования (E_a), плотности зарядов анодного окисления (q_a) катодного восстановления (q_c) оксидов на сплавах

X_{Pd} , ат. %	E , В	q_a , мКл/см ²	$q_c(Ag_2O)$, мКл/см ²	$q_c(PdO)$, мКл/см ²
5	0,600	20,0	14,0	2,6
10	0,650	20,0	12,5	4,3
15	0,680	20,0	11,2	7,5
20	0,720	20,0	8,9	8,2

На катодных вольтамперограммах, полученных в области от потенциала свободной коррозии до потенциала начала выделения водорода, присутствуют два максимума (рис. 2). При потенциалах около 0,3 В, скорее всего, восстанавливается оксид Ag(I), что согласуется с результатами [1]. Пик при потенциалах около -0,05 В предположительно отвечает восстановлению оксида палладия, поскольку амплитуда пика увеличивается с ростом концентрации палладия в сплаве.

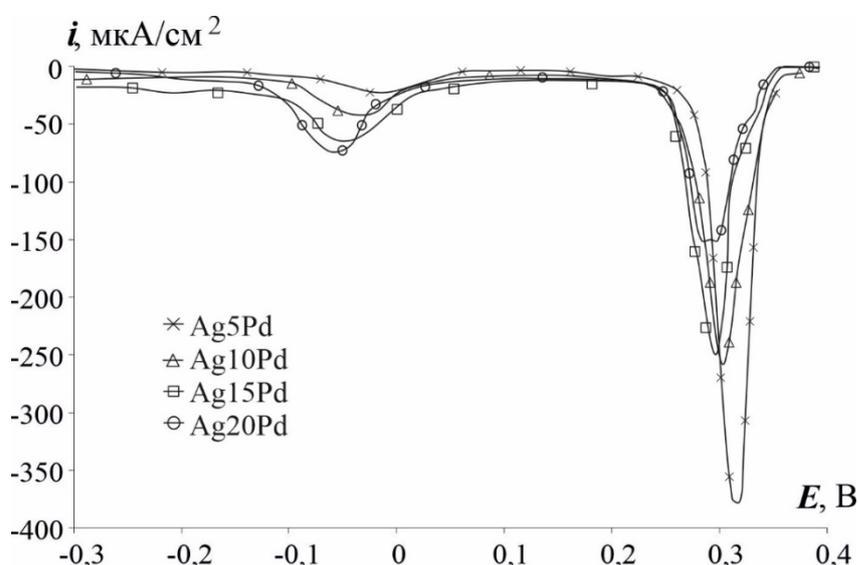


Рисунок 2. Катодные вольтамперограммы сплавов Ag-Pd после окончания поляризации и смены раствора

Катодные заряды восстановления Ag_2O снижаются, а PdO – повышаются при увеличении концентрации палладия в сплаве (табл. 1). Суммарное значение плотностей катодных зарядов под пиками остается меньше плотности анодного заряда. Следовательно, одновременно с оксидообразованием действительно протекает процесс активного растворения компонентов сплава с незанятых участков поверхности электрода или сквозь дефекты оксидной пленки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Грушевская С.Н., Введенский А.В., Зайцева В.О. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2020. V. 22, №1. – С. 48.

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ n-АЛКАНА C₂₃H₄₈ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Борисов А.К.^a, Гурьева С.А.^a, Марихин В.А.^a

^a Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия,
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
e-mail: borisov.ak@bk.ru

Нормальные алканы представляют собой линейные углеводородные цепи, с длинами молекул не более 100 углерод-углеродных связей. Гомологический ряд алканов описывается химической формулой CH₃-(CH₂)_(n-2)-CH₃. Несмотря на простую молекулярную структуру, длинноцепочечные n-алканы являются строительными блоками многих молекул и, кроме того, представляют большой физический интерес из-за сложного поведения при фазовых переходах (ФП).

Изучение эволюции ФП в твёрдых телах, включая полимеры и длинноцепочечные молекулярные кристаллы, в том числе и n-алканов, представляет собой одно из важнейших направлений физико – химии. Однако значительный разброс характеристик полимеров затрудняет установление обобщающих закономерностей фазовых превращений. Поскольку химически бездефектные n-алканы можно рассматривать как модельные объекты для полимеров, исследование ФП в гомологических рядах позволит получить количественные закономерности взаимосвязи структуры и свойств полиэтилена.

Целью настоящей работы являлось исследование структурных трансформаций при температурах фазовых переходов в нормальных алканах, на примере трикозана C₂₃H₄₈, методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ИК – Фурье спектроскопии.

Для исследования методом ДСК были подготовлены монодисперсные образцы трикозана со степенью очистки ~ 99,9% и массой 0,3 мг, позволившей уменьшить термосопротивление. Исследование проводилось на калориметре ДСК-500 при варьировании скоростей сканирования от 0,2 до 5 К/мин. На рис. 1 представлена полученная методом ДСК зависимость теплоёмкости от температуры, демонстрирующая твердофазный переход, по температуре предшествующий плавлению. Ранее было установлено [1] что это размытый фазовый переход I рода (ФП-1). Как видно из рисунка, основной пик, соответствующий ФП-1, имеет несимметричную форму. Кроме того, присутствуют пики слабой интенсивности, характеризующие появление различных дефектов.

Анализ формы пиков проводился согласно термодинамической теории самосогласованного поля [2] применительно к симметричным Λ-образным размытым переходам первого рода.

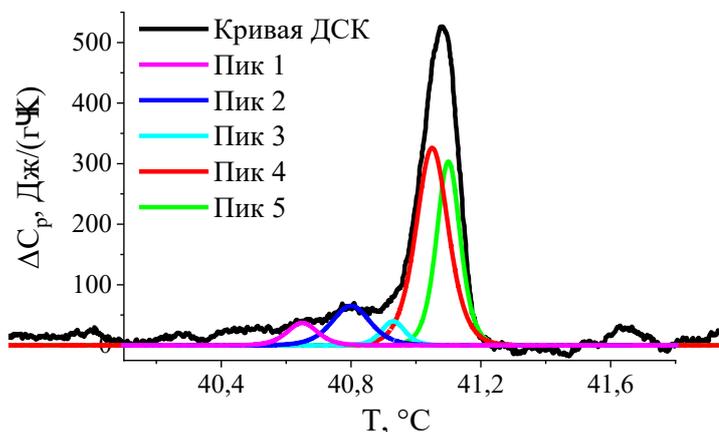


Рисунок 1. Экспериментальная кривая ДСК для ФП-1 трикозана при нагревании со скоростью 0,2 K/min и ее разложение на теоретические пики.

Теория анализирует изменение системы взаимодействующих частиц различных фаз, в частности, образование и последующий рост устойчивых зародышей новой фазы в матрице старой. Основная идея теории состоит в том, что в объеме старой фазы происходит локализация многочисленных флуктуаций в виде стабильных зародышей новой фазы, так называемых элементарных объемов перехода ω . Дальнейшее развитие перехода осуществляется путем последовательных добавлений зародышей с объемом ω на возникшую межфазную границу.

Соотношение для температурной зависимости теплоемкости при размытом фазовом переходе имеет вид:

$$\Delta C_p(T) = 4\Delta C_{\max} \times \exp[B(T-T_0)/T_0] \times [1 + \exp[B(T-T_0)/T_0]]^{-2}, \quad (1)$$

где T_0 – температура пика ФП-1, К; ΔC_{\max} – максимальное значение теплоемкости при $T = T_0$, Дж/(г·К); B – атермический параметр.

Было проведено разделение основного несимметричного пика ФП-1 на два симметричных пика Λ -образной формы по соотношению (1). Аналогичным образом выделены еще три пика слабой интенсивности. Разделение представлено на рис. 1, по результатам которого найдены T_0 , ΔC_{\max} и теплоты переходов q_0 для каждого из полученных пиков. Все термодинамические параметры представлены в табл. 1.

Таблица 1. Термодинамические параметры ФП-1 в трикозанае.

№ пика	1	2	3	4	5
T_0 , К	313,65	313,80	313,93	314,05	314,10
ΔC_{\max} , Дж/(г·К)	37	53	66	326	304
q_0 , Дж/г	4,6	10,2	3,8	43,1	29,3

Мы предполагаем, что в температурном интервале ФП-1 сосуществуют две квазинезависимые структурные составляющие – сердцевинки ламелей, содержащие метиленовые последовательности, и межламеллярные прослойки, образованные вандерваальсовым контактом соседних ламелей. Полученные значения q_0 были соотнесены с рассчитанными энергиями

межмолекулярного взаимодействия для CH_3 и CH_2 групп, согласно [3], что позволило выявить следующие этапы протекания ФП-1 (рис. 1):

1. Появление конформационных дефектов (пик 1 и предшествующие ему эндотермические эффекты);
2. Фазовое превращение в межламеллярных прослойках, охватывающее концевые CH_3 и ближайшие к ним CH_2 группы (пики 2 и 3);
3. Фазовое превращение в сердцевинах ламелей (пики 4 и 5).

Для подтверждения полученных выше результатов проведен детальный анализ методом ИК – Фурье спектроскопии. Для изучения поведения молекулярных колебаний были получены ИК спектры трикозана при ступенчатом повышении температуры с шагом 0,1 К от 292 до 325 К (Bruker IFS-88 FTIR spectrometer, Germany).

В работе [4] по изучению кинетики структурного ФП-1 в трикозанах $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ было показано, что в сердечниках ламелей переход развивается по гетерогенному механизму с превращением исходных орторомбических суб-ячеек в гексагональные. В настоящей работе интерес направлен на исследование изменений в поверхностных слоях ламелей. С этой целью была изучена спектральная область $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2), включающая валентные колебания C–H связей в концевых метильных CH_3 группах. Согласно [5], в исследуемом частотном диапазоне наблюдается 8 полос поглощения, для которых приняты следующие обозначения: r^+ – симметричные валентные колебания в CH_3 группах (2871.0 см^{-1}); r_a^-, r_b^- – in-plane и out-of-plane компоненты антисимметричных валентных колебаний в CH_3 -группах (2960.6 и 2955.0 см^{-1}); d^+, d^- – симметричные и антисимметричные валентные колебания в CH_2 группах в цепи (2849.0 и 2918.4 см^{-1}); d_w^+ – симметричные валентные колебания в конечных CH_2 -группах (2858.3 см^{-1}). Кроме того, имеются 2 полосы r_{FR}^+ и d_{FR}^+ , обусловленные Ферми-резонансом симметричных валентных колебаний r^+ и d^+ с обертоном деформационных колебаний CH_2 групп.

Изменения частот валентных колебаний d^+, d^- в сердцевинах ламелей наблюдаются в интервале $\Delta T = 40.3 - 41.0^\circ\text{C}$ (рис. 3(в)), эти результаты согласуются с нашей работой [4], но можно заключить, что полный переход в кристаллических сердечниках ламелей происходит к 41.7°C .

Рис. 3(а, б) демонстрирует, что в трикозанах первыми чувствуют ФП-1 валентные колебания концевых CH_3 групп ($\Delta T = 39.5 - 41.0^\circ\text{C}$), поэтому начальный зародыш новой фазы появляется именно в межламеллярном пространстве. Резкие трансформации частот изучаемых полос при 40.6°C мы связываем с переходом к гексагональной укладке молекул, при которой скачком меняется контакт концевых групп в соседних ламелях. Из рис. 3(г) видно, что характер изменения колебаний C–H связи в конечных CH_2 группах (соседних с CH_3) подобен зависимостям (а, б). На основании чего, можно подтвердить результаты, полученные методом ДСК.

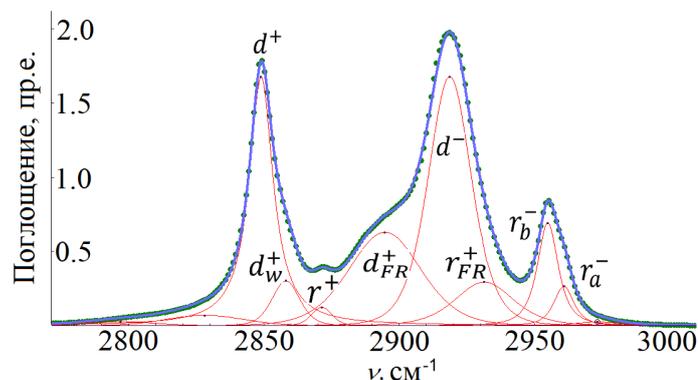


Рисунок 2. Пример выделения полос в ИК спектре трикозана при $T = 19.0^\circ\text{C}$.

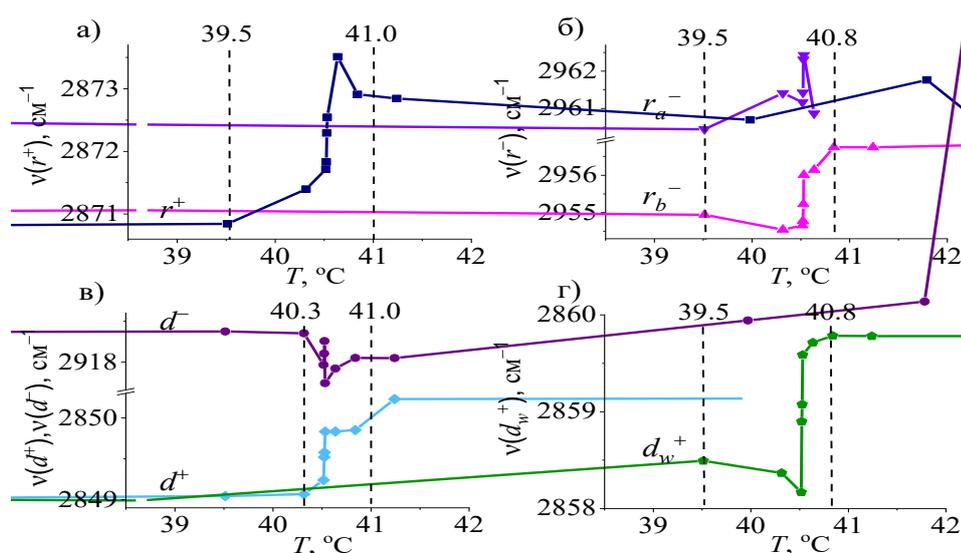


Рисунок 3. Температурные зависимости частот полос r^+ (а); r_a^- , r_b^- (б); d^+ , d^- (в); d_w^+ (г) валентных колебаний С–Н связи.

Из результатов, полученных методами ДСК и ИК – Фурье спектроскопии, можно заключить, что в представителе нечётных n-алканов, трикозана $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$, начальные зародыши гексагональной фазы при структурном фазовом переходе I рода образуются в межламеллярных прослойках, содержащих концевые CH_3 и ближайшие к ним CH_2 группы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Якушев П.Н., *ФТТ*, 2017, **59**, 2044.
- [2] Малыгин Г.А. *Успехи Физич. Наук.*, 2001, **171**, 187.
- [3] Van Krevelen D.W. *Properties of polymers correlations with chemical structure*. N.-Y., 1972. 480p.
- [4] Gureva S.A., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Volchek B.Z., Medvedeva D.A. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, **1400**, 055040.
- [5] MacPhail R.A., Straws H.L., Snyder R.G. *J. Phys. Chem*, 1984, **88**, 334.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПОЛУЧЕНИЯ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ LiTaO_3 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Вишняков П.С.^а, Митрофанов И.В.^а

^а Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29,
e-mail: vishnyakovpaul@gmail.com

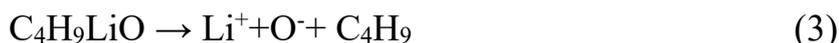
Перспективным способом повышения безопасности и уменьшения размеров современных источников электропитания является использование твердых электролитов, в частности оксидных систем [1]. В данной работе рассматривается термодинамика получения твердого электролита (танталата лития – LiTaO_3) с использованием метода молекулярного наслаивания (МН, в англоязычной литературе известного как Atomic Layer Deposition, ALD). Целью работы является построение упрощенной модели, которая позволяет обосновать возможность получения твердого электролита LiTaO_3 методом МН.

В качестве исходных реагентов для синтеза использовались литий трет-бутоксид ($\text{C}_4\text{H}_9\text{LiO}$), который осаждается на подложку из оксида тантала (V) (Ta_2O_5) с образованием устойчивого соединения LiTaO_3 [2].

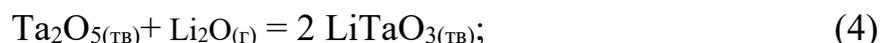
Термодинамическая модель базируется на следующих утверждениях:

- реакция происходит при пониженном давлении [3];
- температурный интервал реакции принимается от 423,15К [4] и до 923,15К [5];
- рассмотренный процесс принимается квазистатическим, таким образом мерой возможности протекания реакции служит энергия Гиббса;
- краевые и размерные эффекты тонких пленок, получаемых методом МН, при образовании соединения не учитываются.

При создании модели принимается во внимание структура молекулы лития трет-бутоксид [6] и что разложение происходит уже при 423,15К [7] по предполагаемым механизмам и на основании имеющихся термодинамических констант:



По этой причине в качестве исследуемых реакций выступают:



Термодинамическая возможность протекания реакции 4–6 как функция от температуры при пониженном давлении рассчитывается по формуле:

$$\Delta_r \bar{G}(T) = \frac{\Delta_r G^o(T) - RT \ln(\prod P_p / \prod P_r)}{n} \quad (7)$$

где $\Delta_r \bar{G}(T)$ – энергия Гиббса реакции на 1 моль исходных веществ, кДж/моль;

$\Delta_r G^o(T)$ – стандартная энергия Гиббс реакции, кДж; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура реакции, К; P_p – приведенное давление продуктов реакции в газовой фазе; P_r – приведенное давление исходных продуктов в газовой фазе; n – количество исходного вещества, моль.

Давление газовой фазы рассчитывается по закону Дальтона из условия, что при низком давлении смесь газов можно считать смесью идеальных газов для которых справедливо:

$$P_i = x_i P^o \frac{T}{T^o} \quad (8)$$

где P_i – парциальное давление i компонента газовой смеси, Па; x_i – мольная доля i компонента газовой смеси; P^o – исходное суммарное давление газовой смеси, Па; T – температура реакции, К; T^o – исходная температура газовой смеси, К.

Для расчета зависимости использовалась программа MathCAD и открытая база данных термодинамических констант [8]. Полученная зависимость для реакций 4–6 изображена на рисунке 1.

Результаты термодинамического расчета системы данным методом показывают:

1. энергия Гиббса реакций 4–6 отрицательная, что свидетельствует о смещении равновесия реакции в сторону образования продуктов реакции для каждого рассмотренного механизма;
2. наименьшим значением энергии Гиббса на заданном промежутке температур обладает реакция 5, что говорит о более полном протекании реакции;
3. с ростом температур для реакции 4–6 наблюдается тенденция к смещению в сторону равновесия, что говорит об уменьшении склонности к образованию LiTaO_3 и о необходимости подбора температур реакции в зависимости от необходимого количества получаемого продукта.

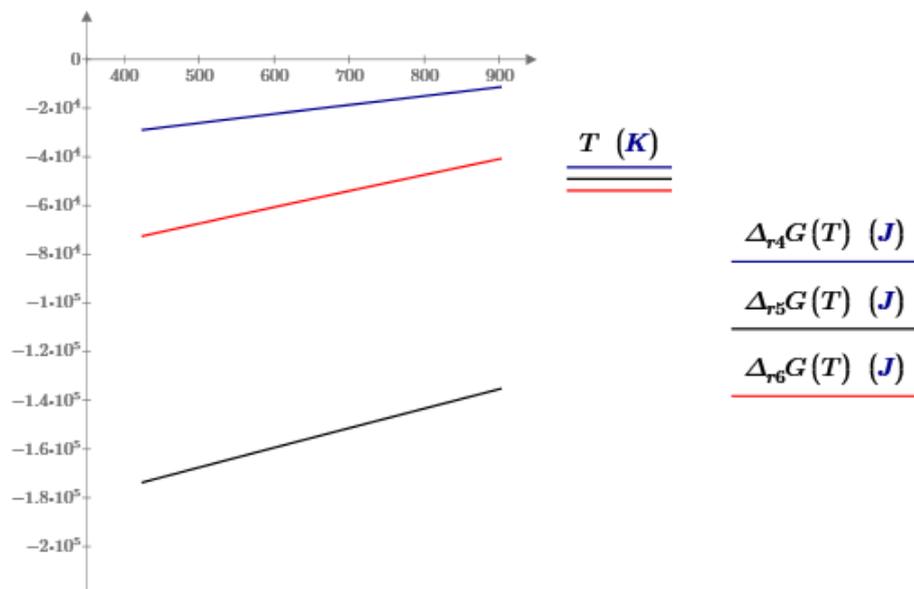


Рисунок 1. График зависимость мольной энергии Гиббса реакций $\Delta_r\bar{G}(T)$ в интервале температур 423,15 – 923,15К

Таким образом термодинамический расчет предсказывает возможность синтеза LiTaO₃. Подтверждение теоретических расчётов было проведено на установке ALD Picosun-R150 в научно-исследовательской лаборатории «Функциональные материалы», СПбПУ. Рассмотренная в работе модель расчета может быть применена к синтезу иных материалов методом МН.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Визгалов В.А. Твердые электролиты и их использование в современных химических источниках тока, 2019, Москва
- [2] Hirohashi J. Characterization of domain switching and optical damage properties in ferroelectrics, 2006, Stockholm
- [3] Johnson R.W., Hultqvist A., Bent S.F. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications, 2014
- [4] Li X. Atomic layer deposition of solid-state electrolyte coated cathode materials with superior highvoltage cycling behavior for lithium ion battery application, 2014
- [5] Решения АСО для промышленности Picosun брошюра, 2014
- [6] Chemistry database at the National Institutes of Health (NIH). URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lithium-tert-butoxide>
- [7] Chemical structure database URL: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.108193.html>
- [8] База данных Термические Константы Веществ. URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>

Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований 0784-2020-0022.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА
ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ Co_3O_4
РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ**

**Выприцкая А.И.^а, Восканян Л.А.^а, Каменский М.А.^а,
Осмоловская О.М.^а, Елисеева С.Н.^а**

^а Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Россия,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
e-mail: lina.vypr@gmail.com

Оксиды переходных металлов (такие как Fe_3O_4 , NiO , SnO_2 , Co_3O_4) являются перспективными анодными материалами для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) вследствие их высокой теоретической удельной емкости (> 600 мАч/г) [1]. Особенно интересен оксид кобальта Co_3O_4 , поскольку его удельная ёмкость (890 мАч/г) практически вдвое превышает ёмкость широко используемых анодов на основе графита (372 мАч/г). Помимо этого, размер кристаллографической ячейки позволяет использовать Co_3O_4 как анодный материал для натрий-ионных аккумуляторов. Однако, его практическое применение ограничено низкой электронной проводимостью Co_3O_4 , его нестабильностью в ходе многократных процессов заряд/разряда и низкой производительностью при высоких токах.

Один из способов повысить стабильность анодных материалов на основе Co_3O_4 – наноструктурирование исходных электроактивных зерен, варьируя их морфологию. На сегодняшний день известно множество форм получаемых оксидов: наносферы, полые наносферы, нанопроволоки, наностержни, наноллисты и другие [2]. Однако до сих пор не установлено четкой взаимосвязи между морфологией зерна (то есть способом и условиями синтеза) и его электрохимическими характеристиками.

Целью данной работы являлось изучение влияния морфологических параметров (фазовый состав, размер, форма частиц и размер кристаллитов) наночастиц на электрохимические свойства электродных материалов.

Образцы получали методом гидротермального синтеза (варьируемые параметры: температура и природа осадителя). Полученные продукты были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, была измерена удельная поверхность. Было показано, что частицы имеют размеры менее 100 нм; в зависимости от условий синтеза могут быть получены поликристаллические наночастицы Co_3O_4 сферической и кубической формы.

Электрохимические тесты электродных материалов на основе Co_3O_4 осуществлялись в макетах литий-ионных аккумуляторов CR 2032 (против литиевого электрода) методами гальваностатического заряд/разряда, циклической вольтамперометрии. Были приготовлены электродные материалы в следующем соотношении: Co_3O_4 – 70 масс. %, сажа – 20 масс. %, связующее (поливинилиденфторид) – 10 масс. %. Полученные суспензии были нанесены на медную фольгу (толщина при нанесении 150 мкм, мкм, масса Co_3O_4 – 1.1 – 2.5 мг·см⁻²) и высушены под вакуумом при 80 °С.

Электрохимические тесты электродных материалов на основе Co_3O_4 против лития были проведены в диапазоне потенциалов 0.01 – 3.0 В отн. Li/Li^+ . Регистрация заряд/разрядных кривых осуществлялась в диапазоне токов 0.2 – 2 С, где ток 1 С = 890 мА/г.

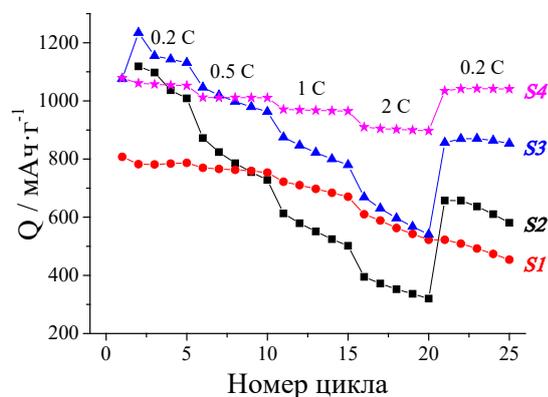


Рисунок 1. Зависимости удельной ёмкости Co_3O_4 -электродов в зависимости от тока заряда для материалов с различными морфологическими параметрами

Было показано, что начальная ёмкость электродов на основе Co_3O_4 , увеличивается с уменьшением размера кристаллитов. Стабильность ёмкостного отклика для электродных материалов на основе оксида кобальта, как при различных токах, так и при длительном циклировании возрастает при переходе от сферических частиц к кубическим, дополнительным фактором является размер кристаллитов.

Таким образом, нами показано, что варьирование морфологических параметров образцов Co_3O_4 позволяет оказывать значительное влияние на электрохимические свойства электродных материалов на его основе, что требует дальнейшего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, Chem. Rev. **113** (2013) 5364–5457.
- [2] Z. Wang, S. Zhang, L. Yue, B. Wu, J. Mi, Solid State Ionics **312** (2017) 32–37.
- [3] Y. Shi, X. Pan, B. Li, M. Zhao, H. Pang, Chem. Eng. J. **343** (2018) 427–446.

Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ, грант № 26455158. Исследования методом рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были проведены с использованием оборудования РЦ Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

**ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ СОСТАВА
(Mg_{1-x},Co_x)₃Si₂O₅(OH)₄ В АТМОСФЕРАХ ВОЗДУХА И АРГОНА
Гаврилов В.И.^{а,б}, Храпова Е.К.^{а,б}, Козлов Д.А.^{в,г}, Красилин А.А.^а**

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

^б Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова, Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

^в Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1

^г Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН,
Россия, 199991, Москва, Ленинский просп., 31

e-mail: ggvri@bk.com

Гидросиликаты со структурой галлуазита, имоголита и хризотила являются одними из первых известных науке нанотрубок и наносвитков. Нанотубулярное строение данной группы минералов было предположено еще в 1930 г. [1]. Создание синтетических аналогов данных минералов позволяет существенным образом модифицировать состав, морфологию, а также расширить области применения данных гидросиликатов.

В данной работе изучаются особенности строения гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила, возникающие при замещении катионов магния в октаэдрическом подслое на катионы кобальта (II) при проведении процедур синтеза на воздухе и в атмосфере аргона.

Наносвитки с расчётной химической формулой (Mg_{1-x}Co_x)₃Si₂O₅(OH)₄ ($x = 0, 0.2, \dots 1$) синтезировались гидротермальным методом при 240°C в течение 7 суток в 0.1 М водном растворе NaOH. В случае синтеза в атмосфере аргона использовалась вода, подготовленная перегонкой в токе аргона водного раствора 5 мас.% Na₂SO₃ с последующим вакуумированием вода, с остаточным содержанием растворённого кислорода 0.1 мг/л и удельной электропроводностью 4 мкСм/см. Ориентировочное остаточное содержание кислорода в перчаточном боксе, использованном для синтеза исходных композиций и герметизации автоклавов, составляло 0.6 об.%. Продукты гидротермальной обработки исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Фазовый состав продуктов гидротермальной обработки (рисунки 1,2) представляет собой, в основном, смесь слоистого гидросиликата и Co₃O₄. При этом содержание слоистого гидросиликата в образцах, синтезированных на воздухе, значительно уступает его содержанию в образцах, синтезированных в атмосфере аргона. Объём элементарной ячейки (рисунок 2) при замещении магния на кобальт уменьшается в среднем на 5% при любом x .

Образование гидросиликатных наносвитков для случая синтеза в атмосфере аргона было подтверждено данными ПЭМ исследования (рисунок 3). Также было установлено наличие фаз Co₃O₄ и пластинчатого аналога гидросиликатных наносвитков.

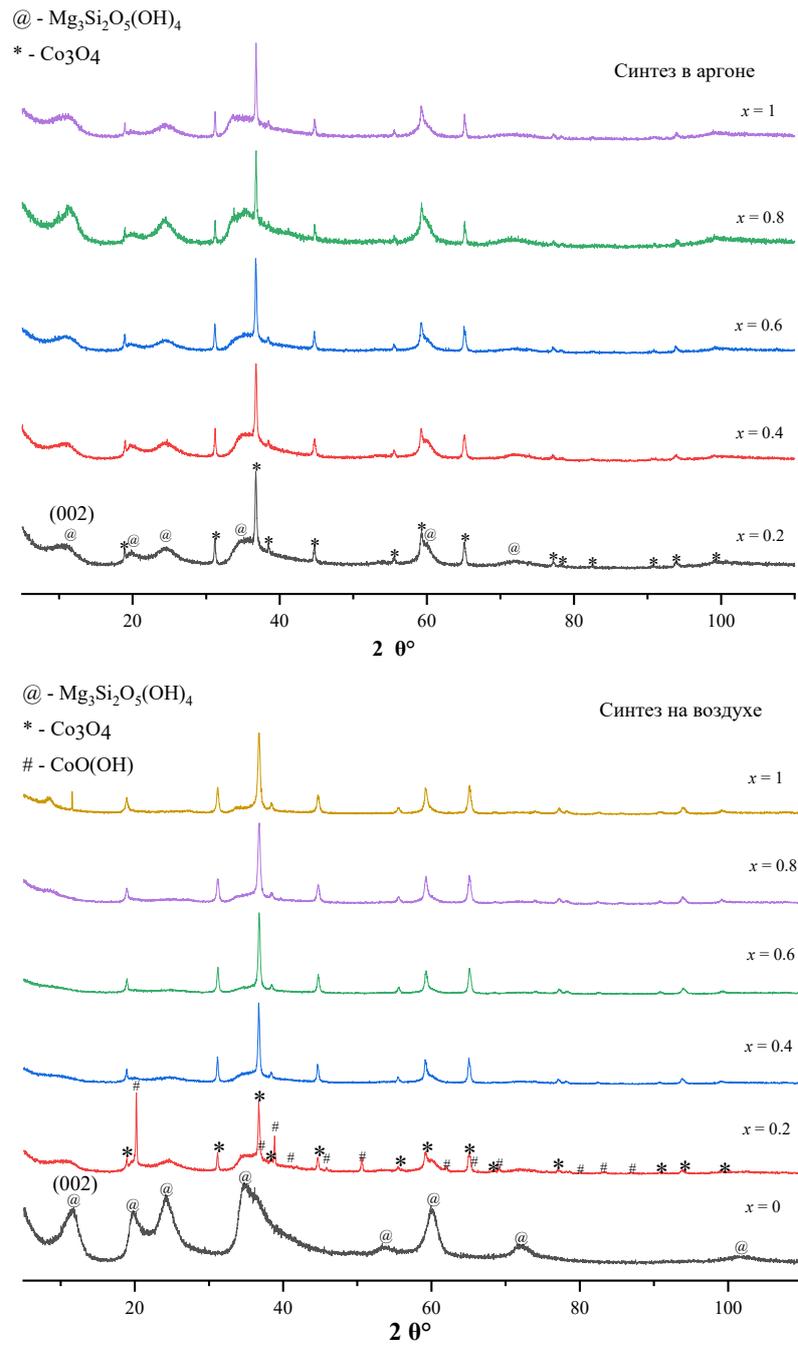


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки

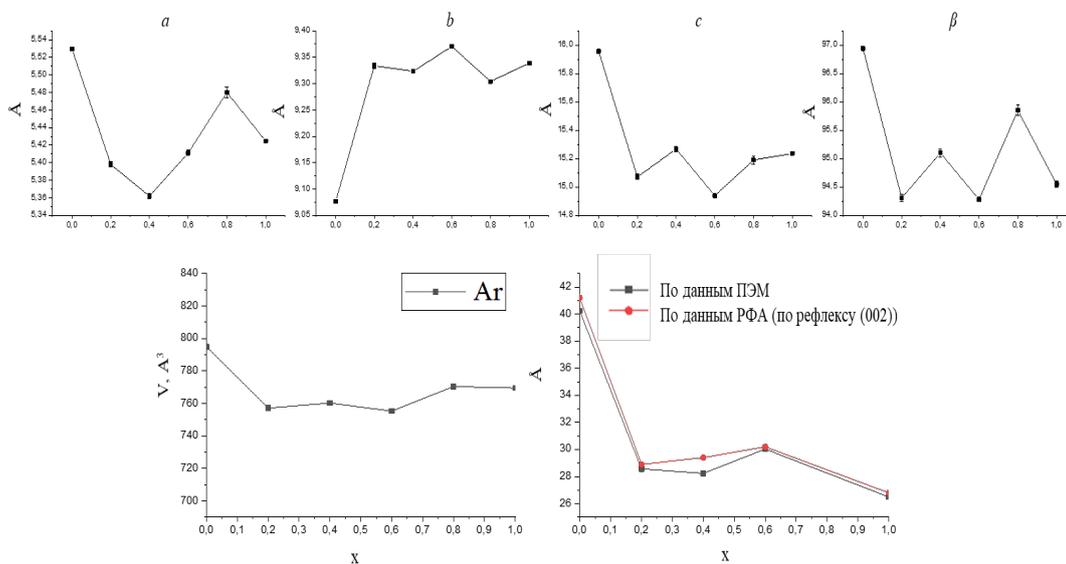


Рисунок 2. Параметры (a , b , c , β) и объём элементарной ячейки слоистых гидросиликатов. Сравнение средних толщин стенки наноситки по данным ПЭМ и РФА (рефлекс (002))

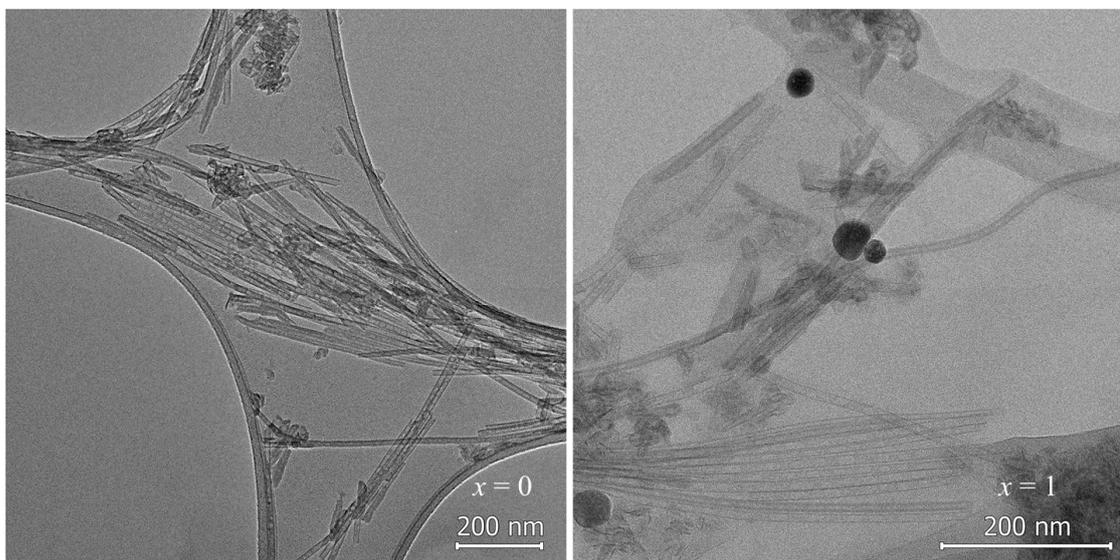


Рисунок 3. ПЭМ микрофотографии продуктов гидротермальной обработки с $x = 0$ и 1

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pauling, L. The structure of the chlorites /L. Pauling //Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 1930. – V. 16. – P. 578-582.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант 19-13-00151).

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАМФОЛИТА И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Горкина Т.Е.^а, Суставова Т.А.^а, Липин В.А.^а

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и
дизайна Высшая школа технологии и энергетики,
Россия, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4
e-mail: t.e.gorkina@mail.ru

В последнее время вырос интерес к исследованию образования межмолекулярных комплексов между полиамфолитами и поверхностно-активными веществами (ПАВ). Такие комплексы часто используются в медицине, фармацевтической, косметической и пищевой промышленности [1-3].

Целью работы является изучение влияния полиамфолита на основе сильного основания и слабой кислоты на поверхностное натяжение разбавленного раствора поверхностно-активного вещества (додецилсульфата натрия).

Полимер амфотерного типа был получен на основе полиакриловой кислоты и этилендиамина. Полиамфолит проявил устойчивость в широком диапазоне рН в среде сильных электролитов [4-6].

Было проведено исследование влияние добавления полиамфолита на поверхностное натяжение ПАВ. В ходе работы было установлено, что поверхностное натяжение на границе жидкость-газ уменьшается с добавлением полиамфолита в раствор ПАВ.

Полученные результаты показали, что добавление разбавленного раствора полиамфолита к разбавленному раствору ПАВ приводит к резкому понижению поверхностного натяжения за счет образования комплексов с высокой поверхностной активностью.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kudaibergenov S. E., Tatykhanova G. S., Klivenko A. N. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, **133**, 43784.
- [2] Kudaibergenov S. E., Sadakbayeva Zh.K., Tatykhanova G. S., Medard N., Seitov A.S., Abdullin Kh. A. *Macromol. Symp.*, 2012, **375**, 7.
- [3] Kudaibergenov S.E. *Advances in polymer science*, 1999, **144**, 115.
- [4] Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., Горкина Т.Е. *Патент РФ 2714670*, 2020.
- [5] Липин В.А., Суставова Т.А., Горкина Т.Е. *Известия СПбГТИ(ТУ)*, 2020, **52**, 36
- [6] Горкина Т.Е., Иркова А.С., Суставова Т.А., Липин В.А. *ДНИ НАУКИ – 2019*, 2019, 32.
- [7] Липин В.А., Суставова Т.А., Горкина Т.Е. *Вестник СПбГУТД*, 2017, **5**, 135.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ C₆₀
Воднева, А.М.^а, Григорьян В.В.^а, Чарыков Н.А.^а, Субботин Д.И.^а,
Летенко Д.Г.^б

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

^б Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, 190005, Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул., 4
e-mail: v_i_ka99@mail.ru

Фуллерены и их производные, в настоящее время, находят широкое применение в различных областях науки и техники. При этом, уникальность электронного строения и физических свойств фуллеренов и их производных, так же определяет уникальность наноматериалов на их основе [1].

Синтез полимера на основе C₆₀ осуществляется по типу реакции Вюрца-Фиттига с различными модификациями. Реакция Вюрца-Фиттига, в классическом варианте, это реакция получения алкилбензолов из смеси алифатических и ароматических галогенидов действием металлического натрия (цинка) в инертном растворителе. (В качестве растворителя часто применяются эфир, бензол, ксилол и циклогексан. Из галоидных алкилов наиболее подходящими обычно оказываются хлориды).

Синтез полимера осуществляется в два этапа. На первом, проводится реакция получения бромпроизводного фуллерена. На втором этапе, уже синтезируется сам полимер.

Синтез бромпроизводного фуллерена проводится по следующей методике: В 15 мл растворителя при комнатной температуре растворяют 400 мг C₆₀, далее раствор отфильтровывают через бумажный фильтр для удаления следов не растворившегося фуллерена, затем к раствору добавляют тысячекратный избыток молекулярного Br₂ (≈1.1 мл). После этого, раствор отстаивают при комнатной температуре в течение нескольких дней, затем его отфильтровывают и промывают 2 мл гексана и 2 мл дихлорметана. Избыток Br₂ и о-дихлорбензола отгоняют в вакуумном сушильном шкафу при комнатной температуре и остаточном давлении 0.01 мм рт.ст. В результате получается коричнево-черный мелкодисперсный порошок смешанного сольвата [2-4].

Синтез полимера на основе C₆₀ проводится следующим образом: навеска C₆₀Br₆ помещается в керамическую лодочку на дно, сверху помещаются гранулы Zn, обработанные в HCl разб. 5%, не дожидаясь высыхания гранул в лодочке, чтобы образовалась оксидная пленка более 1 мм. Лодочку помещают в кварцевую трубку (2 м), далее в трубчатую печь, затем закрывают отверстие печи солевой ватой. Через трубку подают Ar с расходом 1 пузырек в секунду (15 мл/сек). Трубку с лодочкой нагревают до 800°C 1,5 часа. Далее, лодочку извлекают и содержимое промывают HCl в течение 2х часов, затем полученный осадок отфильтровывают и высушивают при 80°C в течение часа.

Полученные изображения бромпроизводного фуллерена C_{60} и полимера на его основе на рентгеновском микроскопе Vega3 Tescan представлены на рисунках 1 и 2 соответственно.

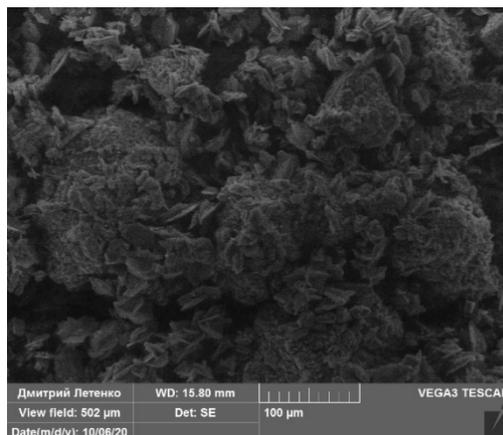


Рисунок 1. Изображение бромпроизводного фуллерена C_{60} на рентгеновском микроскопе Vega3 Tescan

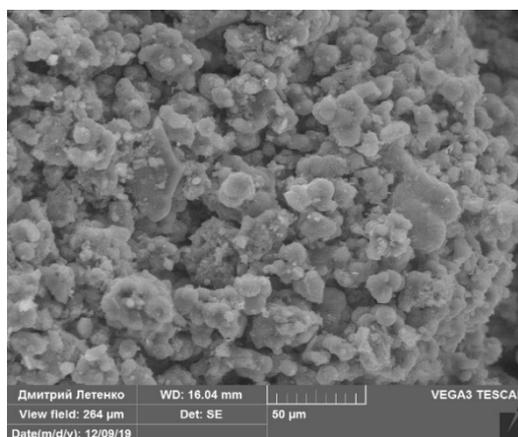


Рисунок 2. Изображение полимера на основе бромпроизводного фуллерена C_{60} на рентгеновском микроскопе Vega3 Tescan

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., and Smalley R. E. C_{60} : Buckminsterfullerene // *Nature*. **318**, 162-163 (1985).
- [2] Семенов, К. Н. Растворимость $C_{60}Br_n$ ($n = 6, 8, 24$) в водно-этанольных смесях при 25 °C / К. Н. Семёнов, Н. А. Чарыков, В. А. Кескинов, А. К. Пяртман, О. В. Арапов // *Журн. Прикл. Химии*. – 2010. – N. **4(25)** – С.120-130.
- [3] Khakina E.A. Halogenated fullerenes as precursors for the synthesis of functional derivatives of C_{60} and C_{70} / E.A. Khakina, P.A. Troshin // *Russ. Chem. Rev.* – 2017. – V. **86(9)**. – P. 805 – 830
- [4] Troyanov S.I. Synthesis and Structures of Fullerene Bromides and Chlorides / S.I. Troyanov, E. Kemnitz // *Eur. J. Org. Chem.* – 2005. – V. **1**. – P. 4951–4962.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ОКСИДА ГРАФЕНА И ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА**

**Гусарова Е.А.^{а,б}, Звягина А.И.^б, Кузьмина Н.В.^б, Александров А.Е.^б,
Аверин А.А.^б, Калинина М.А.^б**

^а Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

^б Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Россия
e-mail: liisagus@mail.ru

Создание ультратонких наноструктурированных материалов, обладающих фотопроводимостью, является актуальной задачей современной органической электроники, а также химической сенсорики и фотокатализа. Фотопроводимость в органических и композитных элементах достигается за счет возбуждения компонентов системы под действием видимого света и эффективного разделения носителей заряда в упорядоченной ультратонкой структуре. В этой связи особый интерес представляют гибридные системы на основе графена и его производных, выполняющих роль электропроводящего слоя, и различных органических фотосенсибилизаторов-хромофоров. В данной работе предложен способ сборки таких систем на основе ультратонких слоев восстановленного оксида графена (вОГ) и 10,12-пентакозадиинной кислоты (ПДК). Восстановленный оксид графена является дешевым и простым в получении химическим производным графена и может выступать в качестве основного проводящего слоя, в то время как полимеризованная ПДК, также являющаяся полупроводником, выступает в качестве поглощающего элемента. Планарное строение ультратонкой системы позволяет обеспечить взаимодействие сопряженных электронных систем каждого слоя, что потенциально должно способствовать эффективному разделению заряда и появлению фототока.

Поскольку эффективность переноса заряда напрямую зависит от упорядоченности системы, цель данной работы состояла в разработке метода получения ультратонких однородных покрытий на основе вОГ и ПДК. Ранее нами было показано, что благодаря наличию гидрофильных и гидрофобных участков, ОГ способен к самопроизвольному формированию адсорбционных слоев на межфазной границе масло/вода [1, 2]. В работе органическая фаза была заменена на тонкий слой ПДК, что не повлияло на способность ОГ адсорбироваться на межфазной границе и в то же время позволило получить двухслойную систему ОГ/ПДК в одну стадию. Сформированные таким образом слои переносили на твердые подложки и подвергали УФ-облучению для полимеризации ПДК и последующему микроволновому нагреву для восстановления ОГ.

Полученные системы были проанализированы с помощью различных физико-химических методов, таких как спектрофотометрия, атомно-силовая спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния. Присутствие обоих компонентов в полученных пленках подтверждается характеристическими полосами ОГ и ПДК в спектрах поглощения (рис.1а). Стоит отметить, что ПДК в системе находится в так называемой «голубой» форме, которая характеризуется высокой упорядоченностью молекул и хорошей электропроводностью. В объемном состоянии полимер самопроизвольно превращается в разупорядоченную «красную» форму, что негативно сказывается на его электрических свойствах. Анализ спектров поглощения и комбинационного рассеяния во времени показал, что в полученных пленках происходит стабилизация «голубой» формы полимера. По данным атомно-силовой микроскопии пленки представляют собой слоистые покрытия, в которых поверх плотного слоя ОГ лежат двумерные кристаллы ПДК (рис. 1б). Толщина таких пленок составляет около 5 нм, что соответствует двухслойной пленке ПДК на поверхности монослоя ОГ. Равномерность распределения ПДК на поверхности подложки была показана картированием с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (рис.2). В данном методе карта поверхности строится на основании интенсивностей полосы С=С ПДК на различных участках тонкой пленки. Также с помощью данного метода можно определять степень полимеризации ПДК на различных фрагментах полученной системы, т.к. С=С связь присутствует только в полимере.

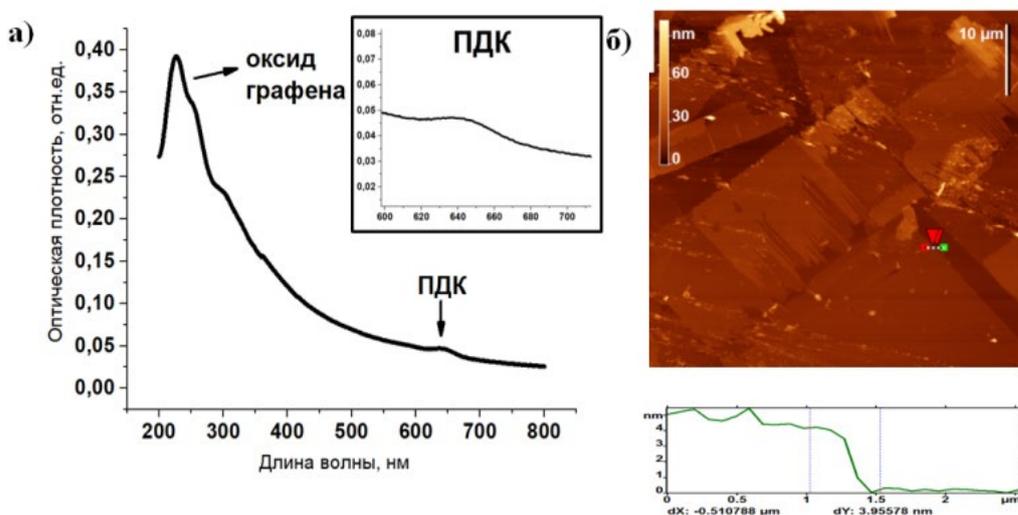


Рисунок 1 а) Спектр поглощения и б) АСМ-изображение и профиль ультратонкой гибридной системы на основе 10,12-пентакозадииневой кислоты и оксида графена.

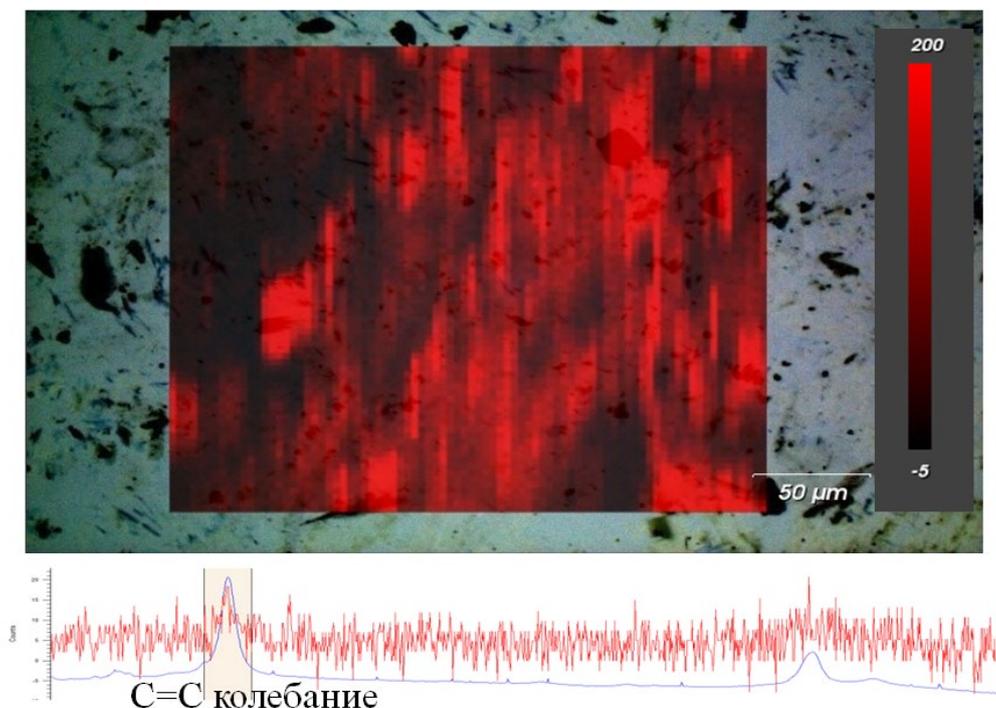


Рисунок 2. Карта поверхности системы ПДК/ОГ, полученная с помощью спектроскопии КР на основании интенсивностей C=C полосы

Сравнение морфологии покрытий, полученных в одну стадию и путем последовательного переноса слоев ОГ и ПДК показало, что одностадийная сборка приводит к формированию более однородных и плотных покрытий.

Совокупность полученных свойств делает такие системы перспективными объектами для создания фотопроводящих покрытий для оптоэлектронных элементов, которые могут найти применение в солнечной энергетике. Также разработанный нами подход позволяет заменить ПДК на другие олигомерные хромофоры-ПАВ, тем самым варьируя свойства гибридов в широком диапазоне.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zvyagina, A. I., Melnikova, E. K., Averin, A. A., Baranchikov, A. E., Tameev, A. R., Malov, V. V., ... & Arslanov, V. V. (2018). A facile approach to fabricating ultrathin layers of reduced graphene oxide on planar solids. *Carbon*, **134**, 62-70.
- [2] Zvyagina, A. I., Gusarova, E. A., Baranchikov, A. E., Averin, A. A., Ezhov, A. A., & Kalinina, M. A. (2019). Fabrication of uniform monolayers of graphene oxide on solid surfaces. *Surface Innovations*, **7(3–4)**, 210-218.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-13-00279

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
С ПОМОЩЬЮ ДИФРАКЦИИ
Гуцалова А.А.^а**

^а Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,
механики и оптики, Россия, 197101, Санкт-Петербург, Ломоносова, д. 9
e-mail: gutsalova.a@bk.ru

Рентгеновское излучение представляет собой электромагнитное излучение, занимающее диапазон длин волн от $\sim 800\text{\AA}$ до $0,0001\text{\AA}$, (энергия кванта излучения от 15,5 эВ до $12,4 \cdot 10^7$ эВ). Для возбуждения рентгеновского излучения используются рентгеновские трубки. Фторид лития широко применяют в качестве анализатора для изучения монохроматического излучения [1].

Проанализировать немонохроматическое излучение можно с помощью монокристалла. Когда рентгеновские волны длиной λ падают на систему параллельных и равноотстоящих атомных плоскостей под углом скольжения θ , взаимное усиление рассеянных лучей происходит в направлениях, для которых разность хода волн, отраженных от соседних параллельных атомных плоскостей решетки, составляет одну или несколько длин волн. Это описывается уравнением Брэгга:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

где d – ширина межплоскостного расстояния в кристалле, $n=1, 2, \dots$ – порядок дифракции.

Нами проводилось исследование характеристического излучения меди с помощью монокристалла фторида лития. Установили рабочие параметры с помощью программы Measure: режим авто и связанных колебаний, временной шаг – 2с, угловой шаг – $0,1^\circ$, угол развертки $6\text{--}55^\circ$ при использовании монокристалла LiF, анодное напряжение $U_A = 35$ кВ и анодный ток $I_A = 1$ мА. 2. Сняли зависимость интенсивности рентгеновских лучей, испускаемых медным анодом как функцию угла скольжения θ при использовании монокристалла LiF как анализатора. Заполнили таблицу 1 и 2 согласно полученным данным, соответственно для K_α и K_β .

Таблица 1. Результаты измерений и вычислений (K_α)

Порядок дифракции n	Угол скольжения θ°	Угол скольжения θ рад	$\sin(\theta)$	$\Delta\theta$ рад	λ пм
1	22,1	0,3857	0,006732	0,0066	158,02
2	49,5	0,8639	0,015277		154,01

Таблица 2. Результаты измерений и вычислений (K_α)

Порядок дифракции n	Угол скольжения θ°	Угол скольжения θ рад	$\sin(\theta)$	$\Delta\theta$ рад	λ пм
1	19,9	0,3473	0,006061	0,0043	138,72
2	43,3	0,7557	0,013189		138,75

Нашли длину волны λ и поправку угла $\Delta\theta$. На основании полученных длин волн рассчитали энергию E характеристических линий меди. Которое составило $E_{\alpha}= 7946$ эВ и $E_{\beta}= 8936$ эВ.

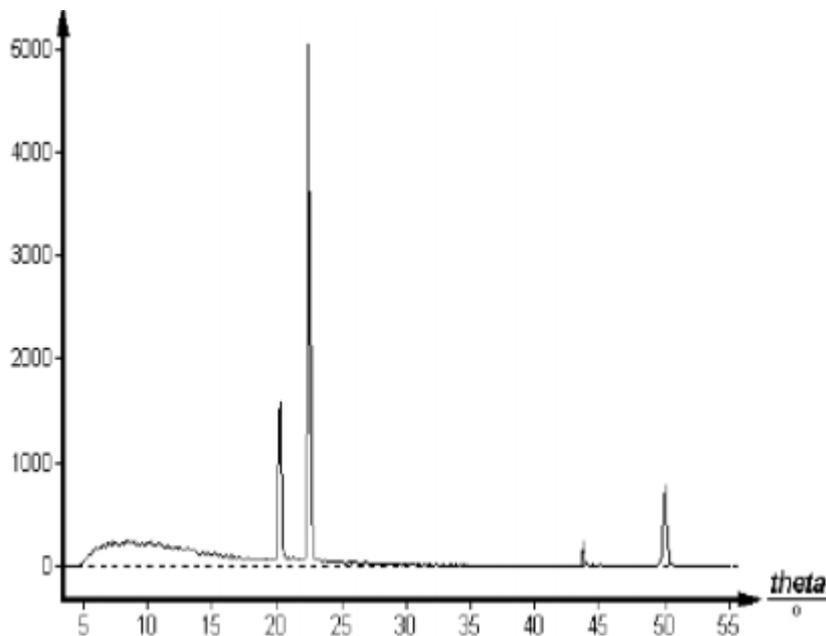


Рисунок 1. Интенсивность рентгеновского излучения меди как функция угла скольжения; анализатор – монокристалл LiF

По полученному спектру были сделаны расчеты средних значений длин волн и энергий для K_{α} и K_{β} линий, которые составили 156 пм и 138,73 пм соответственно. Учтена поправка $\Delta\theta$ из-за люфтов, дискретности шага в форму Брэгга по измерениям положения линий в двух порядках дифракции.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ландсберг Г. С. *Оптика*. — М.: Наука, 1976, 346 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТОВ НА ТИТАНЕ В
СИСТЕМЕ $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Дорошенко А.Е.^{а,б}, Крутько В.К.^б, Мусская О.Н.^б, Кулак А.И.^б,
Рабчинский С.М.^в

^а Государственное учреждение образования «Институт подготовки научных кадров
Национальной академии наук Беларуси»,
Республика Беларусь, 220070, Минск, ул. Радиальная, 38Б

^б Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси»,
Республика Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1

^в Белорусский государственный университет,
Республика Беларусь, 220050, Минск, ул. Ленинградская, 14
e-mail: annador13066@gmail.com

Известно, что кальцийфосфаты (КФ), особенно апатитовые структуры, обладают высокой остеокондуктивностью из-за сродства к костной ткани, а также биоактивностью и биосовместимостью [1], что позволяет их использовать в качестве материала для изготовления имплантатов. Однако, апатитовые структуры в индивидуальном состоянии не пригодны для использования в качестве замены костных тканей вследствие их низкой прочности. Для повышения механических характеристик биоматериалов их наносят на прочные металлические подложки и различные керамические и полимерные матрицы [2, 3]. Метод электрохимического осаждения позволяет получать однородные КФ покрытия на токопроводящих подложках при комнатной температуре [4, 5], что приводит к формированию высококристаллических осадков с низкими остаточными напряжениями и возможностью включения антибиотиков и факторов роста *in situ*.

Основной ортофосфат кальция формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, известный в химической и медицинской литературе под названием гидроксиапатит (ГА), является основной неорганической составляющей костной и зубной тканей живого организма, и составляет около 65% от всего костного матрикса [6, 7]. Брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является метастабильной в физиологических условиях КФ фазой, что позволяет его использовать в качестве матрицы для роста слоев ГА. Брушитное покрытие на имплантате значительно повышает его сродство к кости.

Электрохимическое осаждение проводили в двухэлектродной ячейке в условиях постоянной плотности тока из суспензионного электролита 0,776 М CaCO_3 / 0,332 М $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (Carl Roth $\geq 99\%$, р.а.), при величине рН 5, комнатной температуре и постоянном перемешивании. Осаждение КФ проводили при плотности тока 20–40 мА/см², время осаждения составляло 5–20 мин. В качестве анода и катода использовали титан (марки ВТ 1–0), который предварительно очищали механически и обезжиривали этиловым спиртом.

Кальцийфосфатные покрытия, полученные на титане из электролита $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ осаждались в виде плотного и неоднородного слоя. Процесс электрохимического синтеза протекал интенсивно, сопровождался

выделением большого количества газа и образованием значительного количества мелкодисперсного осадка в объеме электрохимической ячейки. Осадок кроме не прореагировавшего карбоната кальция модификации кальцит содержал брушит, карбонат ГА (кГА) и апатит (рис. 1 а). Размер кристаллитов составил 35 нм для осадка, полученного при 30 мА/см² и 30 нм для осадка, полученного при 40 мА/см². Следовательно, можно предположить, что при больших плотностях тока процесс протекает интенсивнее и скорость образования зародышей превышает скорость их роста.

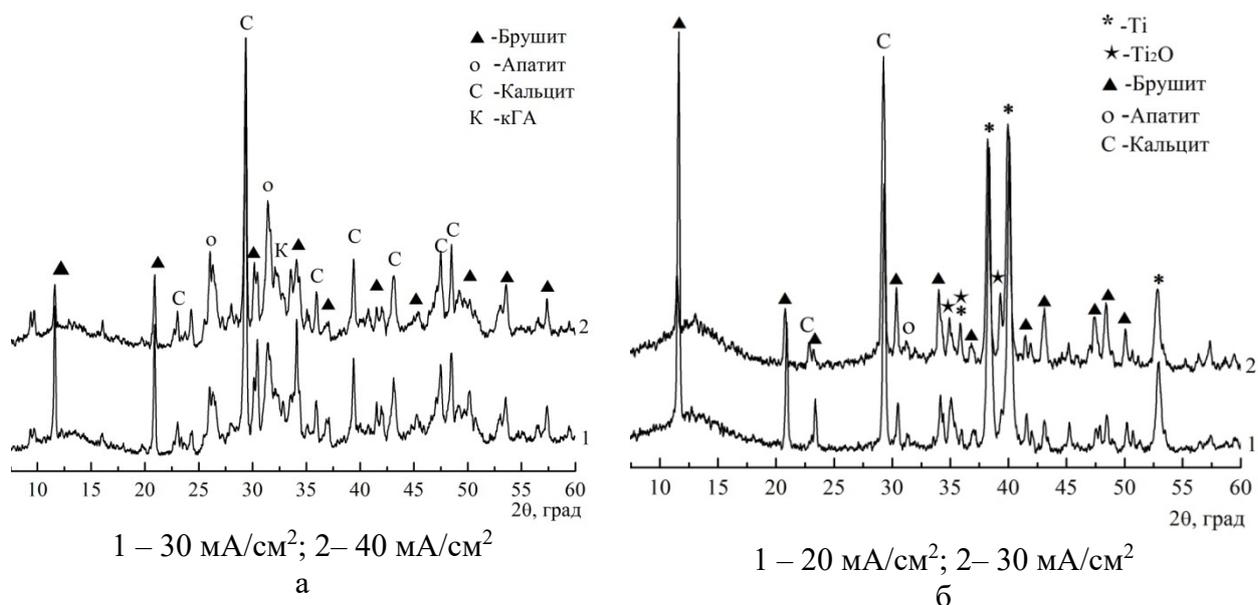


Рисунок 1. Рентгендифрактограммы КФ, электроосажденных в течение 10 мин в объеме электрохимической ячейки (а) и на титановой пластине (б)

В гальваностатическом режиме в электролите CaCO₃ / Ca(H₂PO₄)₂ масса КФ покрытий возрастает до 7 мг пропорционально увеличению плотности тока до 40 мА/см² и времени осаждения до 20 мин. С увеличением плотности тока КФ покрытие становится более неоднородным, размер кристаллитов уменьшается от 44 нм до 39 нм, что свидетельствует о преобладании скорости процесса образования новых кристаллитов над скоростью их роста. Установлено, что КФ покрытия, помимо фазы брушита содержат карбонат кальция модификации кальцит и апатит (рис. 1 б). Кроме того, на рентгендифрактограмме появляются пики оксида титана, что может свидетельствовать о частичном окислении титановой подложки.

На СЭМ изображении видно (рис. 2), что КФ покрытие состоит из кристаллической фазы, представляющей собой слой пластинчатых кристаллов брушита размером (2,6–3,0)×(3,0–4,0) мкм, ориентированных перпендикулярно титановой подложке; аморфной фазы кальцита и апатита в виде отдельных участков агрегатов неправильной формы размером (10–20)×(30–40) мкм, разделяющихся между собой протяженными канальными порами.

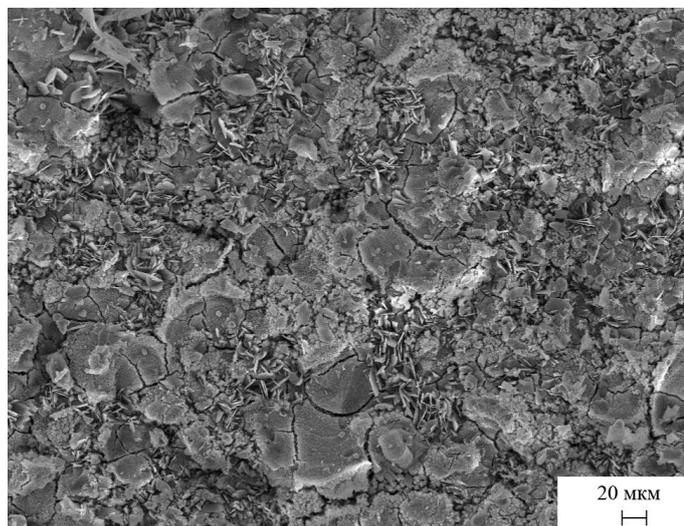


Рисунок 2. СЭМ изображение КФ покрытия, электроосажденного при 40 mA/cm^2 в течение 10 мин

Основным требованием для биоматериалов, вводимым в костную ткань, является апатиобразующая способность, т.е. способность образовывать апатитовый слой, за счет которого происходит взаимодействие и связывание между костной тканью и биоматериалом. Образование такого апатита может быть воспроизведено при выдерживании в модельном растворе Simulated Body Fluid (SBF) содержащим ионы в концентрациях, сопоставимых с их концентрациями в плазме крови человека [8]. Выдерживание образцов в растворе SBF позволяет оценивать биоактивность/биосовместимость *in vitro* синтетического материала для костной пластики.

На рентгендифрактограммах КФ покрытий ($20\text{--}30 \text{ mA/cm}^2$, 10 мин), выдержанных в модельном растворе SBF в течение 4 нед (рис. 3 а), наблюдается полное исчезновение пиков брусита, появляется гало рентгенаморфного КФ. При этом кальцит не претерпевает превращений и остается в покрытии неизменным, а КФ покрытие становится значительно тонким и однородным. Рентгенаморфный КФ апатитовой структуры после термообработки при 800°C кристаллизуется и представляет собой ГА (рис. 3 б). Карбонат кальция под воздействием высокой температуры разлагается до оксида кальция и углекислого газа, титановая подложка покрывается слоем оксида титана (IV) модификации рутил.

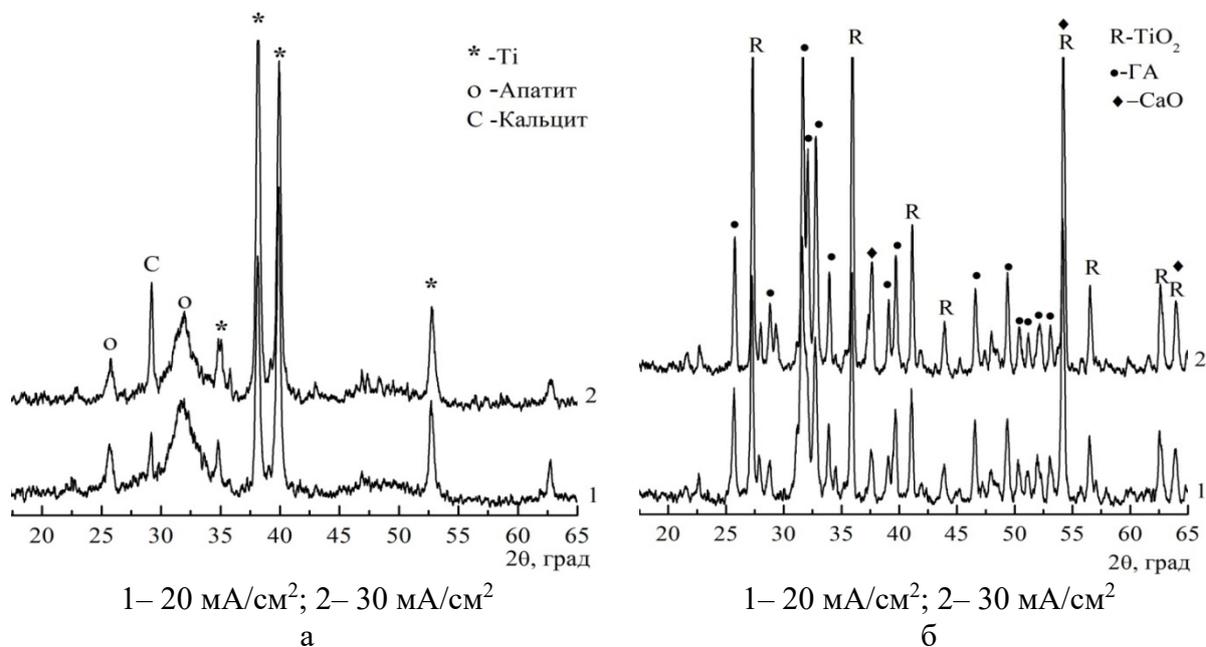


Рисунок 3. Рентгендифрактограммы КФ покрытий после выдерживания в SBF в течение 4 нед до (а) и после термообработки при 800°C (б)

Таким образом из суспензионного электролита $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ при $\text{Ca/P}=1,67$ в гальваностатическом режиме (20–40 mA/cm^2 в течение 10–20 мин) были получены композитные КФ покрытия, состоящие из брушита, кальцита и апатита. Путем выдерживания таких покрытий в растворе SBF брушит был переведен в аморфизированный апатит, который после термообработки при 800°C переходит в ГА. Полученные КФ покрытия на титане могут найти применение в травматологии, стоматологии, ортопедии и др. областях медицины.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Basu S., Basu B. *ACS Applied Bio Mater.*, 2019, **12**, 5263.
- [2] Venugopal J., Prabhakaran M., Zhang Y., Low S., Choon A., Ramakrishna S. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Math., Phys. Eng. Sci.*, 2010, **368**, 2065.
- [3] Крутько В.К., Кулак А.И., Мусская О.Н., Лесникович Л.А., Уласевич С.А. Межвуз. Сб. научн. трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». Тверь, 2014, **6**, 214.
- [4] Gutman S. G. *Journal of Electrostatic*, 2009, **67(4)**, 672.
- [5] Zhang Y., Tao Y., Pang J., Wang W., Wang T. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, **16**, 633.
- [6] Dorozhkin S. V. *Progress in biomaterials*, 2016, **5(1)**, 9.
- [7] Крутько В.К., Кулак А.И., Мусская О.Н., Лесникович Ю.А. *София*, 2017, **1**, 50–57.
- [8] Jalota S., Bhaduri S., Tас A. *Mater. Science and Engineering*, 2006, **27**, 432.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ГПНИ «Химические технологии и материалы» (задание 1.04).

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРИМОСТИ
ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ОКСИДА Al_2O_3 И ЕГО ГИДРАТОВ В КИСЛЫХ И
ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ**

ЕЛОВИКОВ Д.П.^a, Школьников Е.В.^b

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

^b Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
им. С. М. Кирова, Россия, 194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5
e-mail: syncdima@mail.ru

Важное значение при использовании различных материалов на основе оксидов алюминия и их гидратов имеют химическая стойкость и растворимость в водных кислых и щелочных средах [1,2]. Количественные экспериментальные данные о равновесной растворимости этих материалов в воде и водных средах малочисленные [3], противоречивые [4] или отсутствуют [5]. Экспериментальное определение истинной равновесной растворимости гидроксидов и оксидов алюминия затруднено характерной склонностью их к образованию золь, а также из-за медленного установления гетерогенного химического равновесия и низкой величины растворимости в водных средах [1].

По критически выбранным термодинамическим данным, как и ранее [1], с учетом гидроксокомплексов Al(III) рассчитано влияние pH водной среды в интервале 3–14 на равновесную растворимость S модификаций Al_2O_3 , $AlO(OH)$ и $Al(OH)_3$ при 25 °C.

На основании результатов тщательного медленного потенциометрического и кондуктометрического титрования водных растворов $Al(NO_3)_3$ водным раствором $NaOH$ при 20 °C определен состав устойчивых гидроксокомплексов $Al(OH)_n$, которые были учтены при расчете молярной растворимости, где $n=1, 2, 3, 4$, (рис. 1)

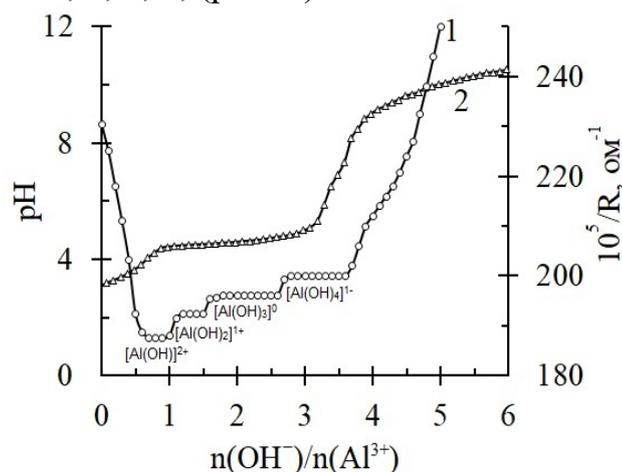


Рисунок 1.

Кондуктометрическое (1) и потенциометрическое (2) титрование 100.0 мл 0,0010M водного раствора $Al(NO_3)_3$ водным 0,100M $NaOH$ раствором при 20 °C.

Таблица 1. Термодинамические параметры растворения модификаций оксида алюминия и его гидратов в воде и водных средах при 25⁰С

Твёрдая фаза	$-\Delta_f G_{298}^0$	$\Delta_{sol} G_{298}^0$	pK_S^0	H ₂ O			NaOH	S, моль/л в 1М NaOH
	кДж/моль			pH ⁰	S ⁰	[Al(OH) ₃]	pS _{min}	
					моль/л			
AlO _{1.5} *	772	166.7	29.2	7.15	6.8 · 10 ⁻³	6.3 · 10 ⁻³	2.17	>19.2
γ-AlO _{1.5}	781.9±0.3	176.6 ±0,5	30.9±0.1	7.15	8.8 · 10 ⁻⁴	8.2 · 10 ⁻⁴	3.06	>19.2
Al(OH) ₃ *	1139.3±2.4	178.14±2.4	31.17±0.4 2	7.14	7.3 · 10 ⁻⁵	6.8 · 10 ⁻⁵	4.14	19.2
δ-AlO _{1.5}	786.2	180.92	31.66	7.13	2.4 · 10 ⁻⁵	2.2 · 10 ⁻⁵	4.62	6.21
κ-AlO _{1.5}	786.9	181.64	31.79	7.13	1.8 · 10 ⁻⁵	1.7 · 10 ⁻⁵	4.77	4.6
β-Al(OH) ₃	1144.6	183.44	32.10	7.11	8.6 · 10 ⁻⁶	8.0 · 10 ⁻⁶	5.07	2.25
α-AlO _{1.5}	791.1±0.1	185.8±0.1	32.52±0.0 2	7.08	3.3 · 10 ⁻⁶	3.1 · 10 ⁻⁶	5.49	0.86
α-Al(OH) ₃	1149.5±0.4	188.32±0.4	32.96±0.0 7	7.04	1.2 · 10 ⁻⁶	1.1 · 10 ⁻⁶	5.92	0.31
γ-AlO(OH)	913.9±3.0	190.0±3.0	33.25±0.5 3	7.03	6.1 · 10 ⁻⁷	5.7 · 10 ⁻⁷	6.21	0.16
γ-Al(OH) ₃	1155.1±0.7	193.9±0.7	33.94±0.1 2	7.01	1.2 · 10 ⁻⁷	1.1 · 10 ⁻⁷	6.92	3.3 · 10 ⁻²
α-AlO(OH)	922.0±2.5	198.1±2.5	34.67±0.4 4	7.00	2.3 · 10 ⁻⁸	2.1 · 10 ⁻⁸	7.64	6.1 · 10 ⁻³

*-аморфная фаза

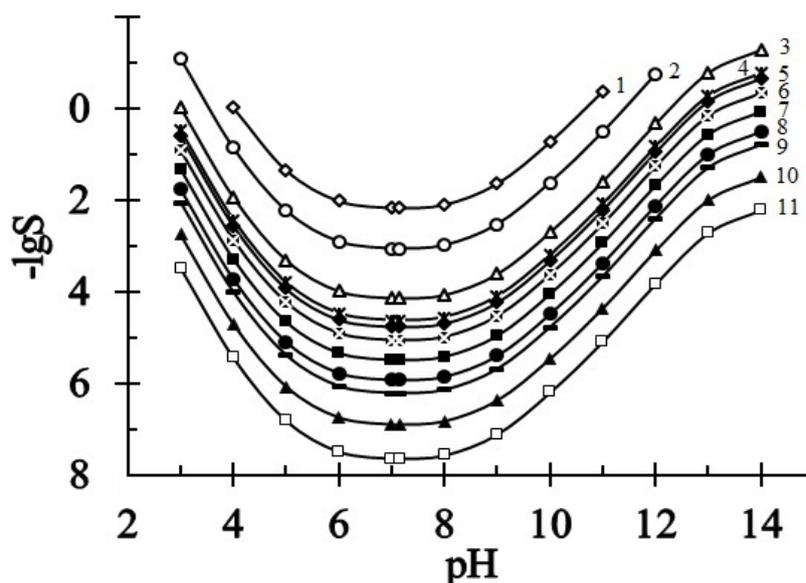


Рисунок 2. Зависимости молярной растворимости S (моль/л) твёрдых оксидов и гидроксидов алюминия от величины pH водной среды при 25 °С. 1- Al₂O₃(аморфный), 2- γ-Al₂O₃, 3- Al(OH)₃(аморфный), 4- δ-Al₂O₃, 5- κ- Al₂O₃, 6- β-Al(OH)₃(нордстрандит), 7- α-Al₂O₃(корунд), 8- α-Al(OH)₃ (байерит), 9- γ-AlO(OH) (бемит), 10- γ-Al(OH)₃(гиббсит), 11- α-AlO(OH) (диаспор)

Рассчитаны минимальная молярная растворимость (от $2 \cdot 10^{-8}$ для α - $\text{AlO}(\text{OH})$ до $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л для аморфного Al_2O_3) и оптимальная величина pH (7.15) наиболее полного осаждения оксидов и гидроксидов алюминия в водных средах при 25°C (таблица 1).

Молярная растворимость существенно зависит от состава и структуры кристаллов и возрастает на 2–3 порядка при переходе от стабильных кристаллических корунда α - Al_2O_3 , диаспора α - $\text{AlO}(\text{OH})$ и гиббсита γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ к аморфным модификациям (рис.2).

Как видно из рис. 3, экспериментально определенная растворимость твердой фазы в работе [4] в слабокислой среде близка к рассчитанной нами растворимости нордстрандита β - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (кривая 1), а в щелочной среде – байерита α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (кривая 2).

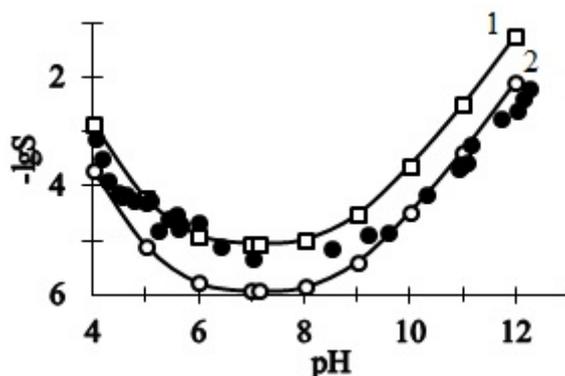


Рисунок 3. Сравнение рассчитанных в настоящей работе кривых равновесной молярной растворимости S (моль/л) β - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (1) и α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (2) с экспериментальными данными (черные точки) работы [4] для смеси этих модификаций при 25°C

На основе длительных (20-90 суток) испытаний порошков корунда α - Al_2O_3 в водных средах установлено удовлетворительное согласие теоретически рассчитанной и экспериментально определенной равновесной растворимости корунда в интервале pH 7-10 (рис.4). Определение молярной концентрации $\text{Al}(\text{III})$ в водных растворах выполнено независимыми комплексометрическим(I), спектрофотометрическим(II) и экстракционно-спектрофотометрическим методами(III).

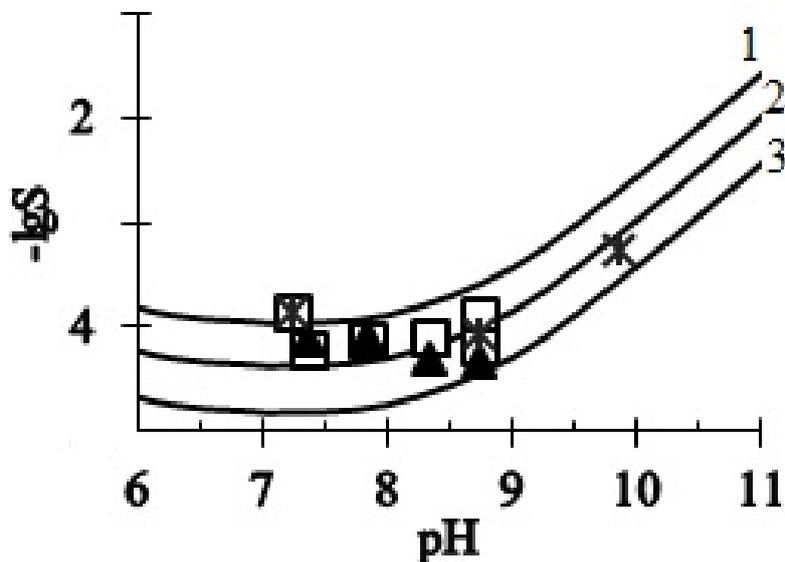


Рисунок 4. Результаты расчета (линия 2) и экспериментального определения зависимости молярной растворимости S (моль/л) корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (чда) от pH водной среды при 25 °С. Крестики- метод I; черные треугольники- метод II; белые квадраты- метод III. 1- $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ (нордстрандит), 2- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), 3- $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (байерит).

В процессе исследования синтезированы и по ИК спектрам (спектрофотометр FTIR-8400S Shimadzu) идентифицированы химически активные аморфные Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и микрокристаллические бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ и байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$.

Результаты работы могут быть использованы для синтеза модификаций оксида алюминия и его гидратов, при определении условий практически полного осаждения $\text{Al}(\text{III})$ и эффективного маскирования катионов алюминия в водных растворах, для количественного определения низких концентраций ($10^{-6} - 10^{-3}$ М) $\text{Al}(\text{III})$ в водных средах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Школьников, Е.В. Термодинамическая характеристика амфотерности оксидов и гидроксидов элементов IIIA группы в водных средах. *Журнал прикладной химии*, 2008. Т.81. №12. – С. 1975–1980
- [2] Витязь, П.А. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия. Минск: Белорусская наука, 2010. – 184с.
- [3] Peryea, F.J., Kittrick, J.A. Relative solubility of corundum, gibbsite, boehmite and diasporite at standard state conditions. *Journal clays and clay minerals*, 1988 **Vol.36**. – P. 391–396.
- [4] Gayer, K.H. The solubility of aluminum hydroxide in acidic and basic media at 25°C. / L.C. Thompson and O.T. Zajice. *Canadian Journal of Chemistry*, 1958. **Vol. 36, no.9**. – P. 1268– 1271.
- [5] Лидин, Р.А. Константы неорганических веществ. / Л.Л. Андреева и В.А. Молочко. Справочник. М.: Дрофа, 2006. – 685с.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $TiO_2-Al_2O_3$
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
Злобин В.В.^а

^а Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5
e-mail: zvv1210@yandex.ru

Материалы на основе системы $TiO_2-Al_2O_3$ могут быть интересны с точки зрения их практического использования в широком круге отраслей. Например, наночастицы TiO_2 демонстрируют повышенную фотокаталитическую активность, а $\gamma-Al_2O_3$ обладает развитой поверхностью и высокой температурной стабильностью. Сохранив эти особенности индивидуальных оксидов в процессе синтеза композиционных материалов, можно ожидать проявления у них улучшенных или даже уникальных характеристик. Возможность управления структурой, размерами и морфологией формирующихся нанообъектов, характером их поверхности, может быть реализована путем варьирования параметров синтеза, причем как на стадии получения прекурсоров, так и на стадии дальнейшей обработки композиций.

В работе представлены результаты исследования влияния способа получения исходных композиций на процесс формирования кристаллических структур в системе $TiO_2-Al_2O_3$ при термообработке.

Исходные композиции в системе $TiO_2-Al_2O_3$ получали соосаждением гидратированного диоксида титана и гидроксида алюминия из водных растворов соответствующих хлоридов, а также осаждением $TiO_2 \cdot nH_2O$ и $Al(OH)_3$ в суспензии ранее полученного второго гидроксида. Соотношение компонентов в пересчёте на оксиды ($TiO_2:Al_2O_3$) составляло 1:2.

Композиции гидроксидов термообработывали на воздухе при температуре 100-1350°C в режиме «отжиг-закалка». Продолжительность изотермической выдержки при заданной температуре составляла 1 ч.

Полученные материалы исследовали комплексом методов физико-химического анализа.

Обнаружено заметное взаимное влияние компонентов на процессы фазообразования в рассматриваемой системе. Показана зависимость последовательности фазовых трансформаций, размера кристаллитов и морфологии от способа получения исходных композиций.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕЖДУ ХЛОРИДОМ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Иниятова Г.Б.^a, Дауитова В.М.^a, Ерсин А.М.^a, Омирзакова А.Т.^a,
Бакирова Б.С.^a, Акбаева Д.Н.^a

^a Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика
Казахстан
e-mail: iniyatova.gulfairuz@gmail.com

В последнее время в мировой науке бурно развиваются технологии, связанные с созданием новых полимерных композитов, так как комплексы металлов с высокомолекулярными соединениями обладают совокупностью заданных физико-химических и биологических свойств, имеющих практическое применение в разных отраслях жизни. Полимерные комплексы переходных металлов приобретают все большее значение, поскольку они обладают улучшенной термической стабильностью, твердостью и каталитическими свойствами [1,2]. Полиэтиленгликоль (ПЭГ) - один из немногих синтетических полимеров, растворяющихся в воде, поэтому он широко используется в народном хозяйстве. Он является нетоксичным, водорастворимым, физиологически совместимым и устойчивым к изменениям pH, неионным, а также устойчивым к разложению и высокотемпературный полимер. Как известно, такие комплексы d-металлов имеют характерную структуру, в которой центральный атом - ион металла - окружен гигантской полимерной цепью. Палладий, являясь 3d-переходным металлом, имеет переменную степень окисления от 0 до +4. Соединения палладия используются как бактериостатические вещества, фунгициды и консерванты. Системы, включающие комплексы палладия, обладают большим диапазоном каталитических свойств с участием различных ненасыщенных углеводородов [3].

Получены результаты по изучению процесса комплексообразования в водных растворах хлорида палладия(II) с ПЭГ рядом физико-химических методов. Взаимодействие ПЭГ с ионами Pd²⁺ изучено потенциометрическим и кондуктометрическими методами, что позволило установить состав, концентрацию и константы термодинамической устойчивости комплекса полимер-металл. Для системы ПЭГ - Pd²⁺ оптимальное молярное соотношение компонентов составило $k = 0,25$, что свидетельствует об образовании сложных частиц состава $M:L = 1:4$, в которых один комплексообразователь иона металла связывается с четырьмя монозвеньями полимерного лиганда. Состав комплекса ПЭГ-Pd²⁺ подтвержден на основании зависимости удельной электропроводности от соотношения исходных реагентов. Для уточнения состава и определения прочности полимерного металлического комплекса палладия использовали модифицированный метод Бьеррума, с помощью которого были рассчитаны координационные числа иона металла и концентрационные константы устойчивости комплекса при нескольких значениях ионной силы и

температуры. Также были рассчитаны термодинамические характеристики процесса комплексообразования: $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] B.C. Mei, K. Susumu, I.L. Medintz, H. Mattoussi. Polyethylene glycol-based bidentate ligands to enhance quantum dot and gold nanoparticle stability in biological media // *Nature Protocols*. 2009. **4**. P. 412–423.
- [2] D. Knetsch, W.L. Groeneveld. Alcohols as ligands: Part IV. Complexes of ethylene glycol with some metal(II) sulfates and nitrates // *Recueils*. 1973. **92(8)**. P. 855-864.
- [3] M.G. Kulkarni, B. Shaikh, A.S. Borhade, S.W. Chavhan, P. Attrimuni, P. Dhondge, G.D. Dnyaneshwar, D.P. Mayur, B.R. Deekshaputra, D.R. Nagorao. Greening the Wacker process // *Tetrahedron Letters*. 2013. **54**. P. 2293-2295.

ПЛАЗМЕННАЯ ПЛАВКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Кириллова А.А.^{а,б}, Субботин Д.И.^{а,б}

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

^б Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, 191186, Россия, г. Санкт-Петербург, Дворцовая набережная, дом 18
e-mail: Feoctista-2016@yandex.ru

В настоящее время выделяют несколько модификаций оксида алюминия, которые различны по характеристикам и сфере применения. На данный момент широко известны α -, β - и γ -модификации, из которых α - и γ - Al_2O_3 являются представителями чистого оксида алюминия, β - Al_2O_3 содержат большой объем окиси алюминия. В природе γ -форма не распространена, ее получают при термической обработке гидратов оксида алюминия. При нагревании γ - Al_2O_3 переходит необратимо в α -форму. Оксид алюминия в форме α - Al_2O_3 представляет собой минерал корунд. Кристаллы корунда активно применяются в качестве рабочих тел лазеров, в которых из рубинов (красного корунда) изготавливают камни для точных механизмов. Белый корунд используется как носитель катализаторов и осушитель в процессах химических и нефтехимических производств.

Белый корунд производится плавлением чистого Al_2O_3 . В настоящее время использование плазменной технологии для обеспечения качественного плавления оксида алюминия предполагает преодоление температуры полного расплавления (2673 К) и ее последовательное быстрое охлаждение. В результате можно ожидать образования остеклованного состояния [1].

Для проведения эксперимента применялся воздушный высоковольтный трехфазный плазмотрон переменного тока [2,3]. Исследование проводилось на футерованном плазмохимическом реакторе. Схема реактора представлена на рисунке 1.

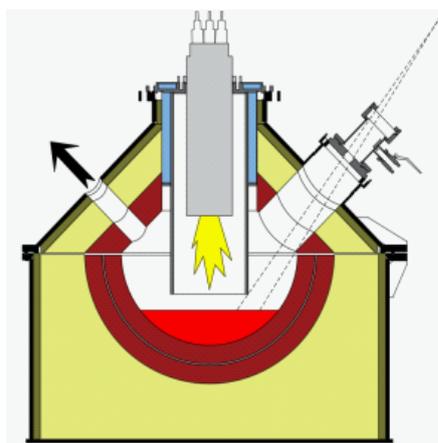


Рисунок 1. Схема плазмохимического реактора

Плазмотрон располагался на верхней крышке реактора. Для выведения потока отработанной плазмы использовалась водоохлаждаемая металлическая труба. Температура на поверхности расплава измерялась с помощью двухлучевого пирометра. Схема установки представлена на рисунке 2.



**КОМБИНИРОВАННАЯ УСТАНОВКА
ПЛАЗМЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ И
ДЕСТРУКЦИИ ТОКСИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ.**
PLASMA MELTING AND TOXIC LIQUID DESTRUCTION
COMBINATION SET

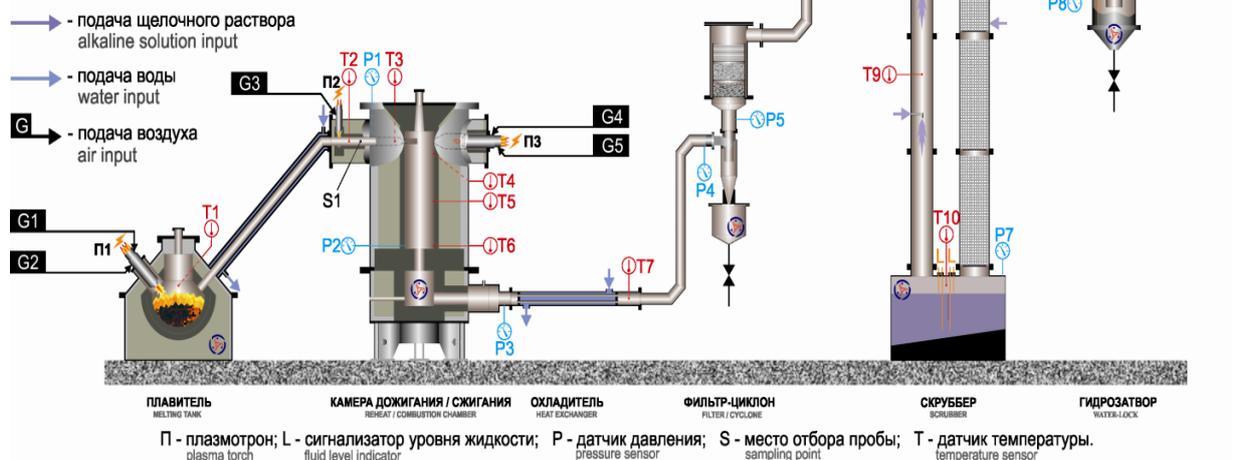


Рисунок 2. Схема экспериментальной установки

Плазменная плавка оксида алюминия с последующим его охлаждением даёт продукт, который является в большей части стеклоподобным.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pernicová, R. Possibility of using recycled raw materials (Corundum and silicon carbide) in cementitious mixtures // Proceedings of 7th International Conference on Mechanics and Materials in Design (M2D), Portugal. – 2017. – P. 679-680
- [2] Surov, A.V. Multi-Gas AC plasma torches for gasification of organic substances / Surov A.V., Popov S.D., Popov V.E., Subbotin D.I., Serba E.O., Spodobin V.A., Nakonechny Gh.V., Pavlov A.V. // Fuel. 2017. V. 203. P. 1007-1014.
- [3] Rutberg Ph.G. Multiphase electric-arc ac plasma generators for plasma Technologies // Rutberg Ph.G., Safronov A.A., Popov S.D., Surov A.V., Nakonechnyi G.V. // High Temperature. 2006 T. 44 № 2 С. 199-205.

**CHARACTERISTICS OF ELECTRONIC STRUCTURE IN
GONIOTALAMIN, INFECTOKARYON AND KURZICALKOLAKTON COMPOUNDS
USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT) METHOD**

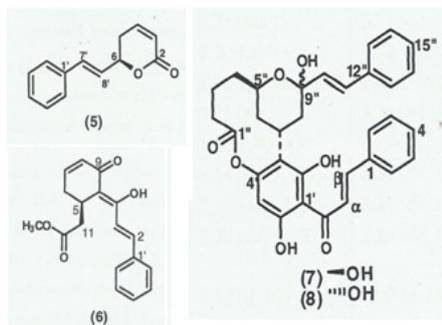
Копеу А. Дж.^{а,б}, Асмуруф Ф.^б, Футвембун А.^б

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

^б Университет Чендеравасих, Индонезия-Папуа, 99358

e-mail: agkopeuw@gmail.com

The study of Gonitalamin(5), Infektokaryon(6) and (R)-Kurzicalkolakton(7) and (S)-Kurzicalkolakton(8) compounds which isolated from *Cryptocarya* is of great interest due to the experimental result of their cytotoxic activity against P-388 murine leukemia cells[1-2]. Characterization of the electronic structure of the four compounds using computational method at the DFT level B3LYP / 6-31G (d) based on the density function. Characteristics electronic structure by calculating molecular energy, HOMO-LUMO energy, chemical reactivity, and chemical spectroscopy.



Gambar 1 Struktur senyawa 5 -8

Picture 1. Structures

The results of the calculation of the lowest geometry optimization energy are obtained by using the function base 6-31G*. The calculation of chemical reactivity is done through a chemical hardness descriptor, potential electronic chemistry and electrophility. The HOMO-LUMO calculation produces the largest energy gap owned by the Gonitalamin compound. Based on the chemical hardness value of the gonitalamin compound is the most stable compound (the least reactive), whereas when viewed from the descriptor electronic chemical potential and electrophility, gonitalamin and infektokaryone are compounds that are most reactive than kurzicalcolactone less reactive. The resulting data is in accordance with the data experimental of these four compounds.

REFERENCES

- [1] Siallagan, J., (2010), Metabolit Sekunder dari Beberapa Spesies Tumbuhan *Cryptocarya* (Lauraceae) Indonesia serta Bioaktivitasnya, ITB Bandung, Disertasi.
- [2] Achmad, S.A., Efendi., Ghisalberty, E.L., Hakim, E.H., Juliawaty, L.D., Makmur, L., dan White, A.H., (1991), *Ilmu Kimia Tanaman Lauraceae Indonesia: VI. Kriptokaryon dari Cryptocarya laevigata BL. (Lauraceae)*, ITB proceedings.

**АДСОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
КВАЗИОДНОМЕРНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СОСТАВА $(Met)_3Si_2O_5(OH)_4$,
ГДЕ $Met=Mg, Ni$**

Котова М.Е.^а, Павлушков П.И.^а, Масленникова Т.П.^{а,б}

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

^б Физико-технический институт им. А.В. Иоффе,
Россия, 19402, Санкт-Петербург, уд. Политехническая, 26
e-mail: kotovamaria715@gmail.com

Неорганические нанотрубки – это сравнительно новый материал, который демонстрирует хорошие адсорбционные свойства по отношению к различным веществам в водных растворах. Перспективными материалами для практического применения в качестве сорбентов могут являются слоистые гидросиликаты трубчатого строения, например, аналоги природного хризотила и пекораита, имеющие химические формулы $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ соответственно [1-3]. Исследователями был хорошо изучен природный хризотил, его волокна имеют развитую поверхность и высокую поверхностную энергию, что дает возможность материалу активно проявлять адгезию к большинству молекул и дисперсных частиц [4].

В лабораторных условиях гидросиликатные наноситки состава $Met_3Si_2O_5(OH)_4$ с контролируемыми свойствами могут быть получены гидротермальным способом, причем катионы Mg в октаэдрическом слое структуры гидросиликата могут быть частично или полностью изоморфно замещены на катионы Ni, Fe, Co. В основе гидротермального метода синтеза лежит высокая растворимость большого количества неорганических веществ в воде и других полярных растворителях при повышенных температуре и давлении [5].

Наноситки составов $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ были синтезированы при температуре 350 -400 °С, давлении 70 МПа в 0.25-0.3 М растворе NaOH в течение 24 часов. Для синтеза $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ использовалась смесь оксида кремния и оксида (или гидроксида) магния. В качестве исходных компонентов для синтеза гидросиликата никеля использовали смесь $NiSiO_3$ и $Ni(OH)_2$. Соотношение $MetO : SiO_2 = 3 : 2$

Полученные после синтеза образцы были изучены с помощью комплекса физико-химических методов анализа. По данным РФА установлено, что образцы являются монофазными гидросиликатами магния или никеля соответственно. Термические свойства гидросиликатов были изучены с помощью метода ДСК/ТГ. С помощью энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализ (EDX-анализ) установлен состав полученных образцов. По данным ПЭМ определены морфология и размеры частиц. Установлено, что образцы представляют собой вытянутые цилиндрические частицы со следующими геометрическими размерами: для Mg-гидросиликата – длина частиц составила 200-500 нм, внешний диаметр 20-35 нм, внутренний 4-5 нм; для Ni-гидросиликатов – длина частиц – 100-

150 нм, внешний диаметр 15-25 нм, внутренний 4-10 нм. Микрофотографии торцевых срезов наночастиц доказали формирование гидросиликатов по типу «наносвитков».

В данной работе была изучена кинетика статической сорбции красителя метиленового голубого (МГ) ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) полученными гидросиликатными наносвитками. Спектрофотометрически проводились измерения оптической плотности раствора до и после взаимодействия с материалом гидросиликатных наносвитков. Полученные зависимости концентрации раствора от времени для обоих образцов схожи между собой. Стоит отметить, что за 5 минут концентрация раствора МГ снижается в 5 раз, а равновесие в растворе устанавливается примерно через 2 часа.

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

Таким образом можно заключить, что слоистые квазиодномерные гидросиликатные наночастицы состава $Met_3Si_2O_5(OH)_4$, где $Met=Mg, Ni$ являются перспективными сорбентами для очистки водных сред не только неорганических водорастворимых соединений [1], но и токсичных органических красителей.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Масленникова Т.П. Исследование процессов химического взаимодействия гидросиликатных нанотрубок с водными растворами гидроксидов и солей щелочных металлов (Na, K, Cs) и водно-спиртовыми растворами (RCH_2-OH): автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04. – СПб.: ИХС РАН, 2012. 22 с.
- [2] Голубева О.Ю., Масленникова Т.П., Ульянова Н.Ю., Дякина М.П. *Физика и химия стекла*, 2014, **40(2)**, 323.
- [3] Hashizume H. *Viva Origino*, 2007, **35**, 60.
- [4] Янин Е.П. *Экологическая экспертиза*, 2006, **5**, 26.
- [5] Колесник И.В., Елисеев А.А. Химические методы синтеза наноматериалов. Методические материалы к спецпрактикуму «Методы получения и анализа неорганических материалов». М: ФНМ, 2011. 41 с.

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

Авторы выражают благодарность В.Л. Уголкову (ЛФХКСФМ ИХС РАН) за проведение термического анализа образцов и Д.А. Кириленко (ФТИ им А.Ф. Иоффе) за проведение исследований методом ПЭМ.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИЁМЫ В ИССЛЕДОВАНИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЙГИДРИДОВ К С=C И С=О СВЯЗЯМ

Кузнецова А.И.^a, Семёнов Д.Г.^a

^a Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: nkuznetsova.1999@yandex.ru

Наиболее актуальным направлением в современной химической промышленности является создание новых полимерных материалов и различных добавок для лакокрасочных материалов, клеев, пластмасс и эластомеров. Наибольший интерес среди данных продуктов представляют коммерчески ценные кремнийорганические производные, получаемые при гидросилилировании гидросиланами и гидросилоксанами С=C и С=О связей в присутствии металлокомплексных катализаторов. Особый интерес к карбонильным и карбоксильным группам обусловлен факторами их собственного практического применения: возможностью простого получения из альдегидов и кетонов соответствующих спиртов, эффективным применением в отверждении полимерных композиций или защите функциональных групп при органическом синтезе [1].

Платиновые металлы давно нашли широкое применение в гомогенном катализе реакций гидросилилирования различных соединений с кратными связями (катализаторы Карстеда, Спайера, Уилкинсона и др.), однако их добыча и выделение в чистом виде – сложный и дорогостоящий процесс. Имобилизация (закрепление) гомогенных катализаторов на твёрдом носителе позволяет существенно упростить отделение катализатора от реакционной массы. Закрепленные комплексы платиновых металлов хорошо зарекомендовали себя в гидросилилировании алкенов различного строения [2, 3], фенилацетилена [4, 5], винилсилоксанов [6] и аллиловых эфиров [3, 7].

Высокая востребованность подобного рода исследований [8] сопряжена с применением различных физико-химических методов исследования для идентификации образующихся продуктов. Недавно нами было исследовано хемосорбционное извлечение из растворов (0.1-4 М HCl или NaCl) хлоридов родия(III), иридия(III) и иридия (IV), приводящее к иммобилизации платиновых металлов на полиметиленсульфиде (рис. 1). Иммобилизаты проявляют каталитическую активность при гидросилилировании кетонов ароматического типа (например, ацетофенона) гидросилоксанами и выдерживают не менее трёх циклов реакции (120 °С, C_M 0.5–1·10⁻³ моль/л реакционной смеси).

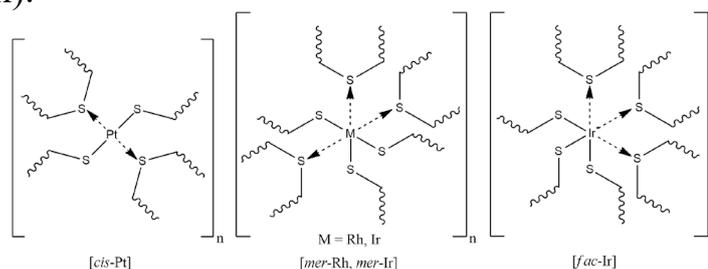


Рисунок 1. Структура иммобилизованных катализаторов

Конечными продуктами хемосорбции Na_3RhCl_6 и K_3RhCl_6 являются иммобилизаты с соотношением $\text{M}^{3+}:\text{S}^0:\text{S}^-$ 1:3:3 ($\text{M} = \text{Rh}$ или Ir) и пространственной *mer*-конфигурацией; в РФЭС продуктов хемосорбции родия(III) и иридия(III) присутствуют сигналы 309.5 эВ ($E_{\text{св}} 3f_{5/2}$) и 62.8 эВ ($E_{\text{св}} 4f_{7/2}$) соответственно. Хемосорбция K_2IrCl_6 происходит через восстановление иридия(IV) до иридия(I) и последующее окисление иридия(I) до иридия(III). РФЭС твёрдого продукта содержит сигнал Ir^{3+} ($E_{\text{св}} 4f_{7/2}$ 62.3 эВ) при соотношении $\text{Ir}^{3+}:\text{S}^0:\text{S}^-$ 1:3:3 и пространственной *fac*-конфигурации [9].

Значение энергии активации гидросилилирования, например 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии [*cis*-Pt], и предэкспоненциального множителя ($C_{\text{Pt}} 5.9 \cdot 10^{-5}$ моль/л реакционной смеси), определенное аналитически по уравнению Аррениуса, составляет 82.2 ± 1.5 кДж/моль ($\ln k_0$ 25.6), что в несколько раз больше, чем при гидросилилировании силоксанов в присутствии эффективных гомогенных катализаторов – дихлоробис(метил-*пара*-толилсульфоксид)платины(II) [$E_A 18.3 \pm 0.9$ ($\ln k_0$ 4.99) кДж/моль при $C_{\text{Pt}} 3.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л реакционной смеси] и дихлоро[η^4 -1-метилциклоокта-1,5-диен]платины(II) [$E_A 33.6 \pm 1.6$ ($\ln k_0$ 10.72) кДж/моль при $C_{\text{Pt}} 5.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л реакционной смеси]. Это, по-видимому, связано с разными механизмами действия гомогенных и иммобилизованных платиновых катализаторов и сменой лимитирующей стадии процесса (в гомогенных катализаторах платиновый центр более доступен, чем в иммобилизованном состоянии) [6].

Каталитическое гидросилилирование сопровождается протеканием целевой и побочных реакций (образование нескольких продуктов из исходного субстрата, диспропорционирование и различные превращения гидросилилирующих агентов), что значительно усложняет проведение комплексных исследований. «Золотым стандартом» идентификации продуктов реакции является применение метода ГХ-МС, обладающего пренебрежительно малой погрешностью и позволяющего с высокой степенью достоверности определить структуры соединений в реакционной массе (рис. 2).

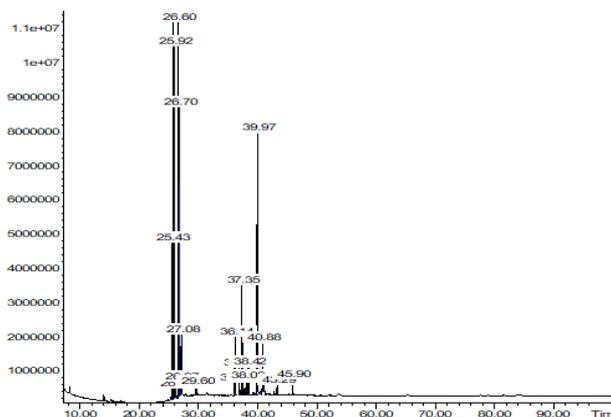


Рисунок 2. Хромато-масс-спектрокопия гидросилилирования ацетофенона 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии [*cis*-Pt]

Среди более традиционных методов хорошо зарекомендовала себя спектроскопия ЯМР (^1H , ^{13}C и ^{29}Si ; DEPT; [^1H , ^1H]-COSY, [^1H , ^{13}C]-COSY), которая позволяет провести комплексное гомоядерное и гетероядерное исследование продуктов реакции (рис.3). Сочетание на практике методов ГХ-МС и ЯМР позволяет провести идентификацию образующихся соединений самого разнообразного строения, в результате чего такой подход является наиболее эффективным и универсальным [10].

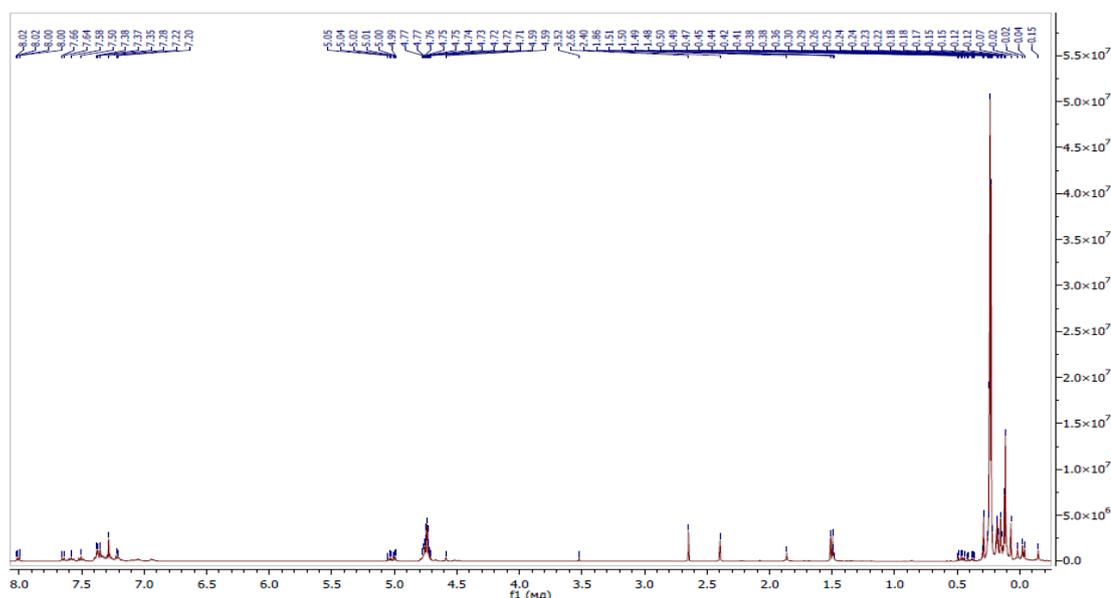


Рисунок 3. Спектроскопия ^1H ЯМР гидросилилирования ацетофенона 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии [*cis*-Pt]

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Marcinec B. *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*. Oxford : Pergamon, 1992. 758 p.
- [2] Motokura K., Maeda K., Chun W.-J. *ACS Catal.*, 2017, **7(7)**, 4637.
- [3] Marciniak B., Szubert K., Fiedorowa R., Kownacki I., Potrzebowski M.J., Dutkiewicz M., Franczyka A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, **310(1-2)**, 9.
- [4] Naganawa Y., Maegawa Y., Guo H., Gholap S.S., Tanaka S., Sato K., Inagaki S., Nakajima Y. *Dalton Trans.*, 2019, **48(17)**, 5534.
- [5] Alonso F., Buitrago R., Moglie Y., Ruiz-Martínez J., Sepúlveda-Escribano A., Yus M. *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696(1)**, 368.
- [6] де Векки Д.А., Кучаев Е.А., Афонин М.В., Симанова С.А. *Журн. общ. хим.*, 2008, **78(4)**, 594.
- [7] Ильина М.А., де Векки Д.А. *Журн. общ. хим.*, 2020, **90(1)**, 92.
- [8] Hofmann R.J., Vlatkovic M, Wiesbrock F. *Polymers*, 2017, **9(10)**, 534.
- [9] Семёнов Д.Г., Афонин М.В., де Векки Д.А., Симанова С.А. *Изв. СПбГТИ(ТУ)*, 2019, **50(76)**, 3.
- [10] де Векки Д.А., Викторский И.В., Скворцов Н.К. *Журн. общ. хим.*, 2004, **74(9)**, 1426.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Лебедева Е.О.^{а,б}, Воронова М.И.^б, Захаров А.Г.^б

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,
153000, Иваново, Шереметевский пр., 7

^б Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Россия,
153045, Иваново, ул. Академическая, 1
e-mail: katena.lebedeva.98@list.ru

В настоящее время использование биоразлагаемых полимеров и полимерных композиционных материалов привлекает все больший интерес в связи с растущей необходимостью защиты окружающей среды. Целлюлоза-дешевый возобновляемый источник биосовместимых и биоразлагаемых натуральных материалов. Научные исследования последних десятилетий демонстрируют активное использование нанокристаллической целлюлозы в качестве наполнителя в полимерах в потребительских, промышленных и биомедицинских сферах применения. Композиционные материалы на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) обладают такими свойствами, как нетоксичность, биосовместимость, биоразложение, большая удельная поверхность, высокий модуль упругости и термическая стабильность [1].

Целью работы является получение композиционных материалов на основе нанокристаллической целлюлозы и водорастворимых полимеров и исследование их свойств.

Стандартная методика получения НКЦ включает гидролиз 64 %-ой серной кислотой [2]. В качестве альтернативы изучался гидролиз целлюлозы в присутствии соляной и азотной кислот, гидролизом в присутствии H_2SO_4 концентрации 3-20% и окислителя (H_2O_2) с различными молярными соотношениями, а также в присутствии 60-70% щавелевой кислоты. Определен выход НКЦ, размер и заряд частиц, степень полимеризации, температура разложения. Показано, что гидролиз целлюлозы в смеси соляной и азотной кислот, щавелевой кислоты вызывает окисление целлюлозы с образованием поверхностных карбоксильных групп и высоким поверхностным зарядом, что определяет высокую коллоидную стабильность водных суспензий НКЦ. При всех трех способах получения НКЦ обладает повышенной термической устойчивостью по сравнению с образцом НКЦ, полученным стандартным сернокислотным гидролизом.

В работе изучены условия получения и свойства композитов на основе НКЦ и водорастворимых полимеров: синтетического биоразлагаемого неионогенного полиакриламида (ПАА) и неионогенного аморфного поливинилпирролидона (ПВП). Композиты были получены смешиванием водной суспензии НКЦ и водного раствора полимера с дальнейшей сушкой: при естественном испарении воды до пленки и сублимационной сушке до аэрогеля. Показано влияние добавок НКЦ (до 70%) на морфологию, термические свойства, прочностные характеристики композитов. На рисунке 1 представлены прочностные характеристики композитов. Анализ механических свойств композитов показывает, что добавка НКЦ к полимеру

существенно увеличивает прочность на разрыв при уменьшении относительного удлинения композитов. Полученные композиты обладают повышенной термической стабильностью и механической прочностью и могут быть использованы при создании селективных мембран, биоразлагаемой тары и упаковки, композиционных материалов с улучшенными полезными свойствами [3].

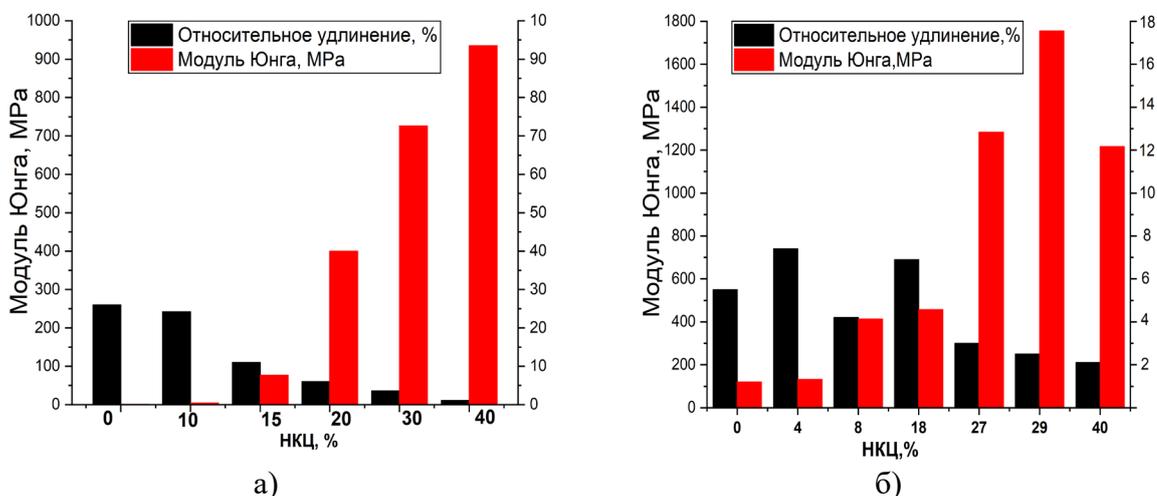


Рисунок 1. Прочностные характеристики композитов ПАА/НКЦ (а) и ПВП/НКЦ (б)

Для повышения диспергируемости НКЦ в органических растворителях, а также для улучшения совместимости НКЦ с неполярными или гидрофобными матрицами в нанокомпозитах мы исследовали диспергируемость композитов ПВП/НКЦ. Диспергирование полученных нами композитов ПВП/НКЦ показало, что возможно получить стабильные суспензии в пропаноле, в хлороформе и диоксане.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Tang J., Sisler J., Grishkewich N. Of Colloid and Interface Science, 2017, **494**, 397–409.
- [2] Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Cellulose, 2006, **13**, 171–180.
- [3] Halake K., Birajdar M., Kim B.S., Bae C., Lee Y.J., Kim S., Kim H.J., Kim S., Ahn S., An S., Lee J. Of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, **20**, 3913–3918.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 17-13-01240П. Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований и Ивановского государственного химико-технологического университета.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЧЕТЫРЕХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК

Мадисон П.А.^а

^а Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова, Россия, Санкт-Петербург, 197022, ул. Профессора Попова, 5
e-mail: palmadis@mail.ru

Квазикристаллы были экспериментально открыты Даном Шехтманом в 1982 году [1], за что позднее он был удостоен Нобелевской премии. Они обладают дальним порядком в сочетании с симметрией, несовместимой с периодическими трансляциями. Аперриодический порядок предопределяет уникальные свойства квазикристаллов, благодаря чему открываются новые перспективы для их использования в опто- и наноэлектронике [2].

Наиболее распространенным методом анализа структуры икосаэдрических квазикристаллов является многомерный подход, в рамках которого дифракционные пики индексируются шестью целыми коэффициентами. Усредненная икосаэдрическая структура получается проецированием фрагментов шестимерного периодического кристалла под иррациональным углом. В рамках многомерного подхода необходимо знание экспериментальных интенсивностей дифракционных пиков. При предсказании структуры новых, еще не созданных квазикристаллических материалов его применимость дискуссионна.

Нами разрабатывается альтернативный подход – метод нескольких элементарных ячеек [3,4]. В этом методе структура икосаэдрических квазикристаллов получается заполнением трехмерного пространства четырьмя типами квази-элементарных ячеек: ромбическим триаконтаэдром, ромбическим икосаэдром, ромбическим додекаэдром и золотым ромбоэдром. Структура описывается также как для обычных кристаллов, но с двумя принципиальными отличиями: вместо одной элементарной ячейки используются четыре, а вместо периодических трансляций – операции подобия. Определение стехиометрического состава и описание дифракции сводятся к анализу специальных матриц подстановок на собственные значения и собственные векторы.

В докладе будут представлены результаты, иллюстрирующие действие реализованного алгоритма.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W., *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **53**, 1951.
- [2] Бобков А.А., Кононова И.Е., Мошников В.А. Материаловедение микро- и наносистем. Иерархические структуры. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017, 204 с.
- [3] Madison A.E., Madison P.A., *Proc. Roy. Soc. A.*, 2019, **475**, 20180667.
- [4] Madison A.E., Madison P.A., *Struct. Chem.*, 2020, **31**, 485.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МЕДЬ(II)-ПВС

Омирзакова А.Т.^а, Амангелди А.М.^а, Максотова К.С.^а, Бакирова Б.С.^а, Акбаева Д.Н.^а

^а Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
e-mail: maksotovak@yandex.kz

Поливиниловый спирт (ПВС) представляет собой синтетический, термопластичный, нетоксичный, водорастворимый полимер. Из-за его отличной химической стойкости и физических свойств, например, таких как пленкообразование и эмульгирующая способность, хорошая адгезия, растяжение прочность и гибкость, а также очень низкая токсичность, ПВС широко используется в различных технических областях, особенно в текстильной промышленности [1-3]. Значимость полимерметаллических комплексов усиливается, поскольку им свойственны улучшенная термическая стабильность и твердость. Они также проявляют каталитические свойства в ряде процессов окисления. Как следствие, актуальным являются поиск методов получения высокоэффективных катализаторов металл-полимер, а также разработка органополимерных биомедицинских препаратов, в которых высокомолекулярные соединения выполняют функцию лигандов, благодаря наличию неподелённых пар электронов на атомах кислорода и азота, что приводит к образованию доноро-акцепторной связи. Изучение процессов комплексообразования переходных d-металлов с полимерными лигандами представляет не только теоретический интерес для расширения области координационной химии полимеров, но и имеет практическую направленность. Полимерные соединения, содержащие функциональные группы, являются подходящими носителями ионов металлов.

Синтезированные полимерметаллические комплексы на основе хлорида, бромида и ацетата меди(II), модифицированные ПВС, исследованы физико-химическими методами, как потенциометрическое и кондуктометрическое титрование, а также ИК-спектроскопия и сканирующая электронная микроскопия. Оптимизация состава и изучение структуры ПМК заключалась в применении модифицированного метода Бьеррума, который позволил определить прочность изучаемых полимерметаллических комплексов. Расчетные данные свидетельствуют о процессе комплексообразования между солями меди с ПВС, как хлорид, бромид и ацетат меди(II). Для более подробного описания процесса оптимизации состава и структуры при комплексообразовании высокомолекулярных лигандов с ионами меди, был рассчитан ряд термодинамических показателей, такие как энергия Гиббса ($\Delta_r G^0$), энтальпия ($\Delta_r H^0$) и энтропия ($\Delta_r S^0$). Были установлены состав, концентрационные и термодинамические константы устойчивости полимерметаллического комплекса. Следует отметить, что в зависимости от природы аниона оптимальное мольное соотношение компонентов лежит в

пределе $k = 0.25-0.50$, что свидетельствует об образовании комплексных частиц состава $M:L = 1:(2-4)$, в которых один ион металла-комплексообразователя связывается с двумя или четырьмя монозвеньями полимерного лиганда соответственно. Исследование поверхности синтезированных полимерметаллических комплексов меди(II) СЭМ, свидетельствует о формировании полимерных плёнок с пористой неоднородной аморфной структурой.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] F. Kawai, X. Hu. Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation // Applied Microbiology and Biotechnology. 2009. **84**. P. 227-237.
- [2] K.W. Ma, X. Wang, Y.P. Dang, S.X. Cai. Primary study on the assay of superficial hydroxyl group content upon the solid polyvinyl alcohol // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2006. **50**. P. 72-75.
- [3] C.H. He, J. Gong. The preparation of PVA-Pt/TiO₂ composite nanofiber aggregate and the photocatalytic degradation of solid-phase polyvinyl alcohol // Polymer Degradation and Stability 2003. **81**. P. 117-124.

СОЗДАНИЕ НОВОГО ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ШЕЛКА ПАУКА

Мальцева Е.С.^а, Крючкова А.В.^а, Александрова Д.Д.^а, Климова А.А.^а,
Кривошапкина Е.Ф.^а

^а Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»,
Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49
e-mail: maltseva@scamt-itmo.ru

Внимание многих ученых привлекает такой биологический материал, как шелк паука. Поскольку, шелк паука обладает биосовместимостью, низким иммунным ответом, регенеративной и антимикробной активностью, а также способностью к биологическому разложению, он считается одним из самых перспективных материалов для медико-биологического применения [1]. Последние достижения в области разработки натуральных волокон, композитных наноматериалов и генной инженерии открыли замечательные возможности для создания новых высокоэффективных функциональных материалов [1].

Углеродные (карбоновые) точки являются квантовыми наноструктурами, которые широко используются во многих областях благодаря их уникальным свойствам, к которым относятся низкая токсичность, биосовместимость и способность к люминесценции, т.е. они проявляют оптическую активность [2].

Волокна паутины считаются многообещающей матрицей для регенерации тканей. Средствами для отслеживания процесса регенерации в реальном времени являются оптический мониторинг и контроль регенерации. Эти процессы можно осуществить с помощью применения биосовместимого оптически активного материала [3]. Целью данного исследования было получение нового оптически активного материала путем модификации натуральных волокон паутины углеродными квантовыми точками. В работе использованы несколько подходов (*ex situ*, *in situ*). Полученные материалы были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа, флуоресцентного микроскопа, спектрофлуориметра, ИК спектрометра.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kiseleva A. P. et al. Hybrid Spider Silk with Inorganic Nanomaterials //Nanomaterials. – 2020. – Т. 10. – №. 9. – С. 1853.
- [2] Sun D. et al. Preparation and application of carbon dots with tunable luminescence by controlling surface functionalization //Optical Materials. – 2020. – Т. 108. – С. 110450.
- [3] Kiseleva A. et al. Optically active hybrid materials based on natural spider silk //ACS applied materials & interfaces. – 2019. – Т. 11. – №. 26. – С. 22962-22972.

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

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ КАЛЬЦИЙФОСФАТНОЙ ПЕНОКЕРАМИКИ БИОМИМЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Маслова Л.Ю.^{а,б}, Крутько В.К.^б, Мусская О.Н.^б, Кулак А.И.^б,
Сафронова Т.В.^в

^а Государственное учреждение образования «Институт подготовки научных кадров
Национальной академии наук Беларуси»,
Республика Беларусь, 220070, Минск, Радиальная, 38Б

^б Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси»,
Республика Беларусь, 220072, Минск, Сурганова, 9/1

^в Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1
e-mail: liuboumaslava@gmail.com

В настоящее время разработка керамики со сложной архитектурой – одно из перспективных направлений в костно-тканевой инженерии [1, 2]. Биокерамика на основе гидроксиапатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ обладает остеокондуктивным действием и широко используется для заполнения костных дефектов [3, 4]. Остеокондуктивность синтетических материалов для костной пластики напрямую коррелирует с поверхностными фазовыми изменениями и физико-механическими характеристиками в модельном растворе Simulated body fluid (SBF), который имитирует межтканевую жидкость организма [5, 6]. Выдерживание материалов в модельной среде организма *in vitro* позволяет предварительно определить их биологическую активность, а выдерживание биокерамики в модельном растворе SBF можно использовать как метод биомиметического упрочнения за счет формирования апатитового слоя.

Целью данной работы являлось получение высокопористой кальцийфосфатной (КФ) пенокерамики; исследование фазовых превращений и физико-механических характеристик после ее выдерживания в модельном растворе SBF.

Методом прямой реплики пенополиуретановых (ППУ) матриц получена КФ пенокерамика [7–9]. Пропитывающую суспензию получали на основе 0,8% поливинилового спирта и порошковой смеси синтетического ГА (800°C) с гидратом дигидроортофосфата кальция (ГДК) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ («Вектон», ГОСТ 10091-75, Россия). Пористая структура формируется в процессе отжига при 1200°C с сохранением формы и архитектуры ППУ матрицы, при этом пористость составляет 60–64%, а статическая прочность ~0,02 МПа.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) установлено (рис. 1а, рентгенограмма 1), что КФ пенокерамика на основе суспензии ГА (800°C) / ГДК состоит из 70% β-трикальцийфосфата (β-ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и 30% β-пирофосфата кальция (β-ПФК) $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [10]. В КФ пенокерамике, полученной на основе суспензии ГА (800°C), фазовые превращения не происходят (рис. 1а, рентгенограмма 2), поскольку ГА устойчив до 1450°C.

На СЭМ изображениях скола поверхности КФ пенокерамики, состоящей из β -ТКФ и β -ПФК (рис. 1б), после отжига при 1200°C видно, что она имеет микропористую ажурную структуру, образованную конгломератами частиц неправильной формы размером 2–20 мкм и микропорами от 1 до 8 мкм, присутствуют каналные взаимосвязанные поры. Поверхность ГА пенокерамики после 1200°C имеет монолитную микропористую структуру (рис. 2б), представленную конгломератами округлых частиц диаметром от 5–20 мкм до 30–40 мкм и микропорами размером 1–5 мкм.

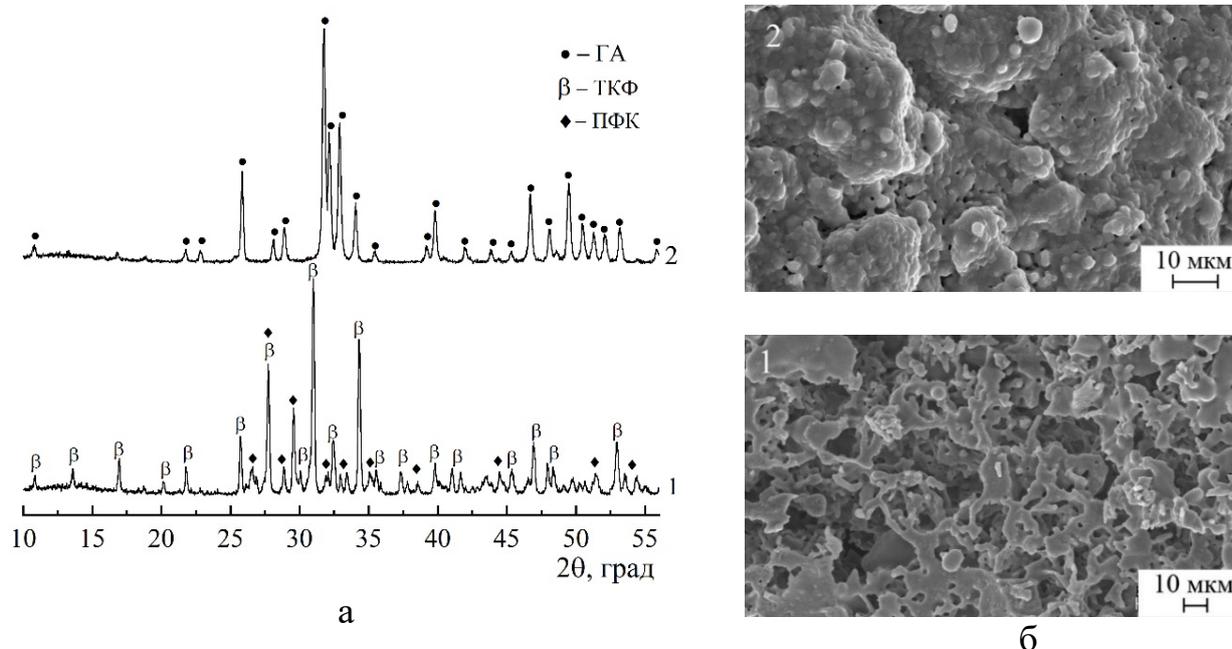


Рисунок 1. Рентгенограммы (а) и СЭМ изображения скола поверхности (б) КФ пенокерамики: 1 – β -ТКФ / β -ПФК, 2 – ГА

Установлено, что при выдерживании КФ пенокерамики в модельной среде SBF наблюдается прирост массы ~19 мг на 55 сут (~7 нед), что составляет 35% от массы образца. Статическая прочность повышается в два раза до 0,04 МПа за счет образования апатитового слоя, при этом пористость уменьшается незначительно до 59%. Количество сформированного апатита зависит от размеров образцов и доступной для контакта поверхности с модельной средой SBF.

По результатам РФА установлено (рис. 2), что после выдерживания КФ пенокерамики состава β -ТКФ / β -ПФК в растворе SBF с pH 7,33 на 14–55 сут появляется биомиметическая апатитовая фаза, состоящая из 11–14% ГА и 7–10% α -ТКФ. С увеличением времени выдерживания КФ пенокерамики в растворе SBF количество апатитовой фазы возрастает.

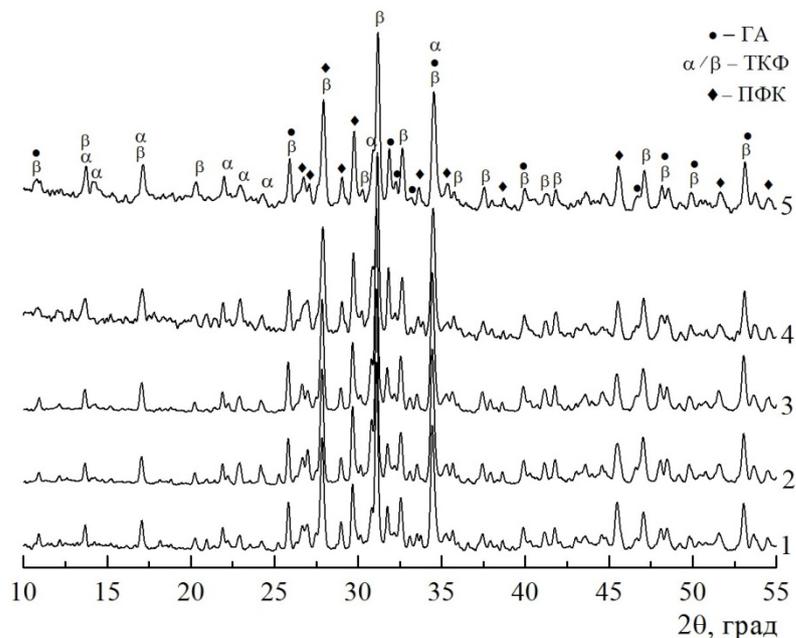


Рисунок 2. Рентгенограммы КФ пенокерамики после 60°C, выдержанной в SBF при различном времени (сут): 1 – 14, 2 – 23, 3 – 29, 4 – 41, 5 – 55

На СЭМ изображениях скола поверхности КФ пенокерамики после выдерживания в растворе SBF в течение 21 сут после 60°C высушивания видно (рис. 3а), что микропористая структура практически не изменяется по сравнению с исходной КФ пенокерамикой, однако дефекты и микротрещины «сглаживаются». На 28 сут выдерживания в растворе SBF (рис. 3б) на поверхности КФ пенокерамики формируются сферические частицы апатита диаметром от 0,5 до 2,0 мкм, локализованные в углублениях и областях с дефектами. Увеличение времени выдерживания КФ пенокерамики в растворе SBF до 41 сут (рис. 3в) приводит к увеличению количества биомиметического апатита на ее поверхности в виде срастающихся конгломератов неправильной формы более 2 мкм.

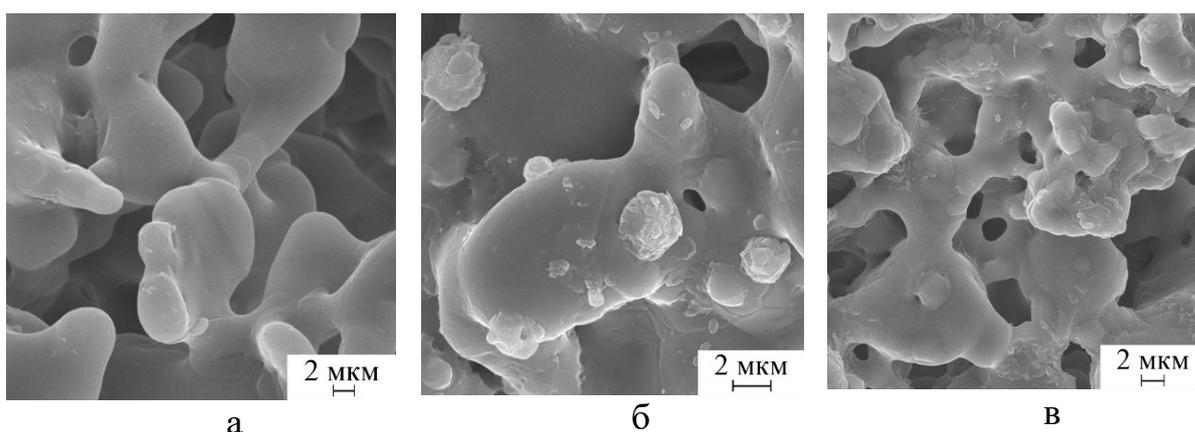


Рисунок 3. СЭМ изображения скола поверхности КФ пенокерамики после выдерживания в SBF в течение (сут): 21 (а), 28 (б), 41 (в)

Образование значительного количества биомиметического апатита на поверхности КФ пенокерамики позволяет повысить ее прочность за счет утолщения архитектуры с сохранением открытопористой структуры, а также

повысить биологическую активность благодаря развитой поверхности апатитового слоя.

Таким образом, получена КФ пенокерамика состава 70% β -ТКФ / 30% β -ПФК, прочность которой увеличивается в два раза после выдерживания в растворе SBF за счет образования биомиметического апатитового слоя. По данным РФА установлено, что биомиметический апатитовый слой на поверхности КФ пенокерамики состоит из 11–14% ГА и 7–10% α -ТКФ. С увеличением времени выдерживания КФ пенокерамики в среде SBF с 28 до 41 сут «сглаживается» морфология поверхности за счет образования апатитового слоя, «залечивания» дефектов и микротрещин. Пористость КФ пенокерамики с биомиметическим апатитовым слоем практически не изменяется и составляет 59%. Такая пенокерамика может использоваться для заполнения костных дефектов, в качестве матриц для клеточных культур, внедряемых в костный дефект, или в системе доставки лекарственных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Наносистемы: физика, химия, математика*, 2013, **4 (1)**, 24.
- [2] Баринов С.М., Комлев В.С. *Неорганические материалы*, 2016, **52(4)**, 383.
- [3] Dorozhkin S.V. *Materials*, 2013, **6**, 3840.
- [4] Крутько В.К., Кулак А.И., Мусская О.Н., Лесникович Ю.А. *София*, 2017, **1**, 50.
- [5] Kokubo T., Takadama H. *Handbook of Biomineralization: Medical and Clinical Aspects*, 2008, 97.
- [6] Kokubo T., Takadama H. *Biomaterials*, 2006, **27**, 2907.
- [7] Крутько В.К., Кулак А.И., Мусская О.Н., Сафронова Т.В., Будейко Н.Л. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, 2018, **10**, 374.
- [8] Крутько В.К., Кулак А.И., Мусская О.Н., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Стекло и керамика*, 2019, **3**, 38.
- [9] Сафронова Т.В., Путляев В.И., Кнотько А.В., Крутько В.К., Мусская О.Н., Уласевич С.А., Воробьева Н.А., Телицин В.Д. *Стекло и керамика*, 2018, **7**, 37.
- [10] База данных ICDD PDF-2: гидроксипатит [01-084-1998]; β -трикальцийфосфат [00-009-0169]; α -трикальцийфосфат [00-009-0359]; β -пирофосфат [00-009-0346].

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ГПНИ «Химические технологии и материалы» (задание 1.04).

ПОЛУЧЕНИЕ Y_2O_3 МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ

Медведева Е.С.^a, Павлова Е.А.^a

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

В настоящее время особое внимание уделяется исследованию наночастиц в связи с большим количеством сфер их практического применения, например, при получении специальной керамики, а также катализаторов. Среди таких материалов выделяется оксид иттрия Y_2O_3 . Керамика на основе оксида иттрия обладает высокой химической стойкостью, имеет низкий коэффициент теплового расширения и высокую прозрачность в ИК-диапазоне длин волн [1].

Несмотря на обилие различных способов получения наноматериалов, особую популярность в последние десятилетия набирает метод растворного горения, который благодаря скорости протекания реакции, возможности варьировать широкий спектр параметров синтеза и отсутствию требований к сложному оборудованию. Он позволяет в короткий срок получать однофазные, сложнооксидные нанопорошки с различной морфологией, размером кристаллитов и, как следствие, физико-химическими свойствами.

Применительно к оксидным нанопорошкам метод горения растворов заключается в термическом иницировании реакции в смеси нитратов металлов (окислитель) с «топливом» (мочевина, триэтаноламин, глицин и пр.), в результате чего смесь воспламеняется, образуя твердую пену, состоящую из наноразмерных частиц [2].

В рамках работы в качестве исходных компонентов были использованы иттрий азотнокислый (нитрат) шестиводный $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (окислитель), а так же глицин и винная кислоты в качестве топлива. Синтез проводили в стехиометрическом соотношении топлива к нитрат ионам (1/1), а также при недостатке топлива (0,6).

По данным порошковой рентгеновской дифракции, полученный образец в случае глицин-нитратного синтеза (ГНС) представляет собой хорошо закристаллизованный образец. Анализ дифрактограммы показал, что образовалось кристаллическое вещество, которое было идентифицировано как кубический оксид иттрия. Необходимо отметить, что при соотношении $G/N = 1$ реакция проходит с интенсивным образованием белых легких «хлопьев» продукта (Y_2O_3 в кубической модификации). Средний размер кристаллитов, посчитанный по формуле Шеррера составил 34,2 нм. Морфологию порошка изучали методом сканирующей электронной микроскопии с разрешающей способностью до 4 нм (рис. 1).

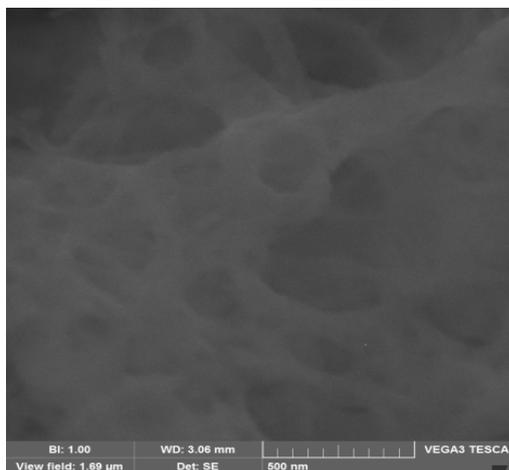


Рисунок 1. Результаты исследования образца Y_2O_3 (синтезированного в реакции с глицином в соотношении $G/N = 1$) методом сканирующей электронной микроскопии

Хорошо видно, что образец представляет собой кристаллиты, состоящие из большого количества частиц с объемными мелкими порами.

В условиях недостатка топлива (0,6) был синтезирован рентгеноаморфный образец темно-серого цвета.

В случае использования винной кислоты $C_4H_6O_6$ в качестве топлива, характер реакции заметно отличался от ГНС: при соотношении $V/N = 0,6$ наблюдалось резкое взрывное образование белых капель продукта кристаллической структуры, что подтвердил результат рентгеновской дифракции. Однако в результате реакции с винной кислотой уже при соотношении $V/N = 1$ было получено аморфное вещество светло-бежевого цвета, что свидетельствует о недостаточной температуре в зоне реакции и присутствию остатков топлива.

Таким образом, установлено, что на синтез оксида иттрия методом растворного горения оказывает влияние вид топлива. Кроме того, варьировать размер частиц и их морфологию можно изменяя соотношение окислителя к восстановителю.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Балабанов С.С., Гаврищук Е.М., Дроботенко В.В., Пермин Д.А. Получение наноразмерных порошков оксида иттрия методом СВС // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2011, №2(1), с. 91-97.
- [2] Chavan S.V. Combustion synthesis of nanocrystalline yttria: Tailoring of powder properties // Materials Science and Engineering. B. 2006. V. 132. P. 266–271.

**ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ В СОСТАВЕ
МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА НА ИХ АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ В
0,5 М РАСТВОРЕ Na₂SO₄**

Мясников Д.А.^a, Ракитянская И.Л.^a

^aПермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
e-mail: bzhendzhishchakevich@mail.com

Устойчивость к коррозии – один из самых важных показателей для материалов, которые в дальнейшем можно будет использовать в качестве конструкционных и защитных. При поиске данных материалов необходимо исследовать новые соединения на основе как металлических, так и неметаллических компонентов. Металлоподобные соединения марганца – перспективная группа материалов, обладающих интересными свойствами.

Процесс коррозии представляет собой два протекающих взаимосвязанных процесса: катодный и анодный. Именно устойчивость к анодному растворению определяет коррозионную стойкость образца. В случае металлоподобных соединений марганца коррозионная устойчивость определяется неметаллической компонентой в кислых средах [1] и металлической компонентой в щелочных средах [2]. В нейтральных средах коррозионное поведение данных систем изучено слабо. В то же время нейтральные электролиты в большей степени используются в промышленности и народном хозяйстве.

Образцы металлоподобных систем Mn₅Si₃, Mn₅Ge₃ и Mn₅(Ge_{1-x}Si_x)₃ были получены по методу Чохральского. Поляризационные измерения проводились на потенциостате-гальваностате Metrohm Autolab PGSTAT302N при температуре 25 ± 2°С в условиях естественной аэрации. Рабочие растворы сульфата натрия были приготовлены из реактива марки «хч» на деионизированной воде. Все потенциалы приведены к стандартной водородной шкале.

На рис. 1 представлены анодные поляризационные кривые (ПК) для всех исследуемых образцов.

Методами ПК установлено, что из всех исследованных в работе материалов, силицид марганца Mn₅Si₃ наиболее стоек к анодному окислению и практически пассивен в среде раствора сульфата натрия. Максимальное значение плотности тока на силициде марганца составило 10⁻⁶ А/см². Такие невысокие плотности тока объясняются наличием пассивной пленки, состоящей из диоксида кремния, которая блокирует поверхность образца и сильно замедляет скорость окисления [1].

Германид марганца растворяется с высокими плотностями тока (до десятков мА). При этом его анодное поведение гораздо сложнее, чем у силицида, и характеризуется наличием большого числа интермедиатов. Пик плотности тока при E= 0,6 В свидетельствует о существовании области предпассивного состояния. Далее следует участок активного растворения образца и область активно-пассивного перехода. Переход к пассивности

протекает сложным образом, с наличием осцилляций плотности тока. Эти осцилляции обусловлены растрескиванием и деформацией образующегося оксидного слоя. После эксперимента в растворе наблюдалось помутнение вследствие образования взвешенных частиц коричнево-желтого цвета. Такой цвет характерен для оксидов германия, полученных в результате анодного процесса [3].

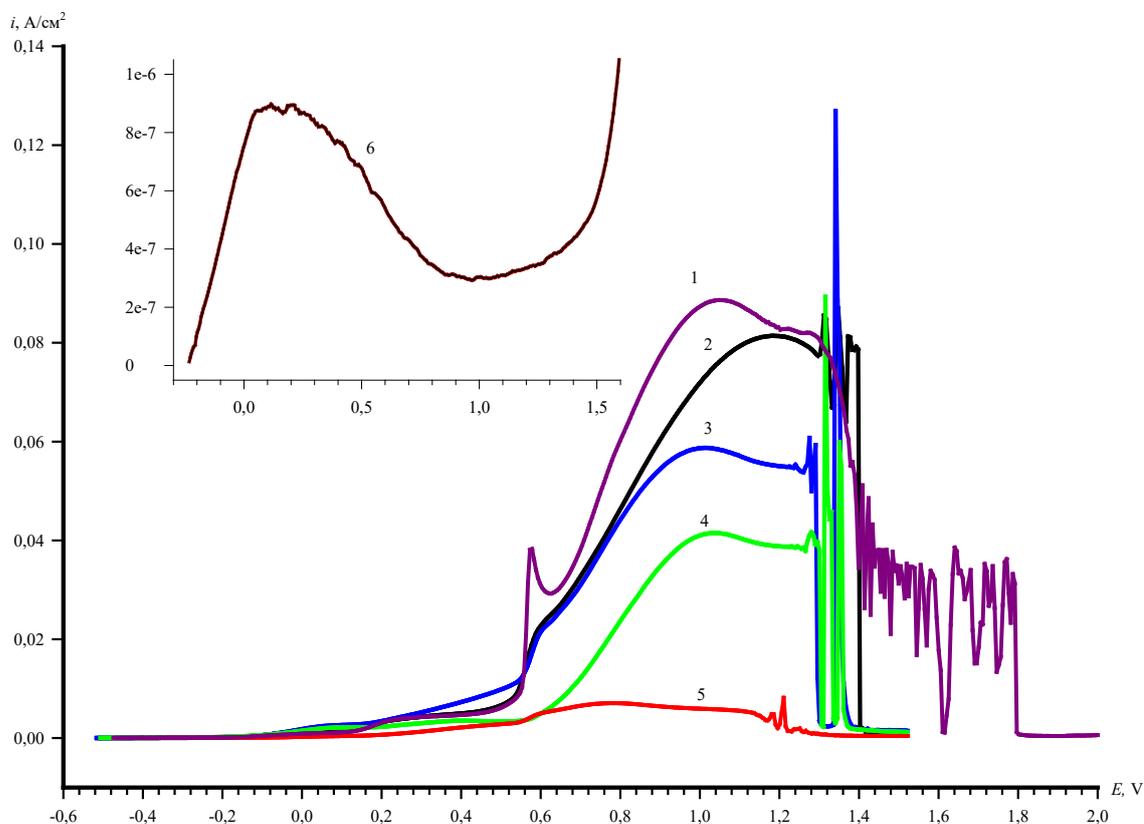


Рисунок 1. ПК для 1 – Mn_5Ge_3 2 – $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ 3 – $Mn_5Si_{3-2,55}Ge_{2,55}$ 4 – $Mn_5Si_{3-2,40}Ge_{2,40}$ 5 – $Mn_5Si_{3-0,30}Ge_{0,30}$ 6 – Mn_5Si_3 , поляризовавшиеся в растворе 0,5M Na_2SO_4

ПК для силицидо-германидов марганца в большей степени соответствуют кривой для германида марганца. С увеличением содержания кремния скорость окисления снижается за счет образования более стойкого к окислению слоя SiO_2 . Германий же при анодной поляризации образует гидратированную оксидную пленку, защитные качества которой существенно ниже, чем у пленки из диоксида кремния. Полученные данные позволяют предположить, что происходит селективное растворение марганца из-под оксидной пленки на участках, занятых гидратированным слоем оксидов германия. Данные электрохимических параметров анодного растворения для всех образцов представлены в таб. 1.

Таблица 1. Сравнение электрохимических параметров образцов в зависимости от содержания в них германия и кремния.

Стехиометрия соединений	$E_{кор}$, В	$E_{ан. пика}$, В	$E_{пассивности}$, В	$i_{пика}$, А/см ²
Mn ₅ Si ₃	-0,24	0,11	1,00	8,9·10 ⁻⁷
Mn ₅ Si _{3-2,70} Ge _{0,30}	-0,35	0,77	1,33	0,0071
Mn ₅ Si _{3-2,40} Ge _{2,40}	-0,51	1,00	1,40	0,0416
Mn ₅ Si _{3-2,55} Ge _{2,55}	-0,50	1,04	1,44	0,0576
Mn ₅ Si _{3-2,85} Ge _{2,85}	-0,49	1,20	1,45	0,1002
Mn ₅ Ge ₃	-0,47	1,06	1,85	0,1259

Потенциалы свободной коррозии для некоторых трехкомпонентных систем несколько выше, чем для двухкомпонентных систем. Это объясняется поликристалличностью тройных систем и влиянием шероховатости поверхности.

Предпассивная зона при потенциале $E = 0,6В$ с уменьшением содержания германия становится менее выраженной. Это означает закономерное уменьшение массы интермедиатов германия с уменьшением его стехиометрического количества в образце.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что с увеличением числа атомов германия в металлоподобных соединениях марганца коррозионная стойкость существенно снижается. Увеличение числа атомов кремния, напротив, увеличивает устойчивость образцов к окислению. Процесс коррозии силицидо-германидов марганца в нейтральной среде, главным образом, определяется неметаллической компонентой образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шейн А.Б. *Ползуновский вестник*, 2009, **3**, 249.
- [2] Polkovnikov, I. S., Panteleeva, V. V., Shein, A. B. *Condensed Matter and Interphases*, **21(1)**, 126–134.
- [3] Батенков В.А. *Электрохимия полупроводников. Учеб. Пособие. Изд. 2-е, допол.* Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2002. 162с.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ
ПЕНТАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА К ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНУ ПО ЯМР-СПЕКТРАМ
Никифорова В.С.^a**

^a Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: Vika_280599@inbox.ru

Химия и технология винилсилоксанов является очень широкой и все еще развивающейся областью исследований. Гидросилилирование фенилацетиленов - один из наиболее важных методов синтеза различных кремнийорганических соединений. Интерес к этим соединениям возник благодаря их уникальным физико-химическим свойствам, таким как термические и окислительные стабильность, низкое поверхностное натяжение, газопроницаемость, отличные диэлектрические свойства, физиологическая инертность и влагостойкость [1,2].

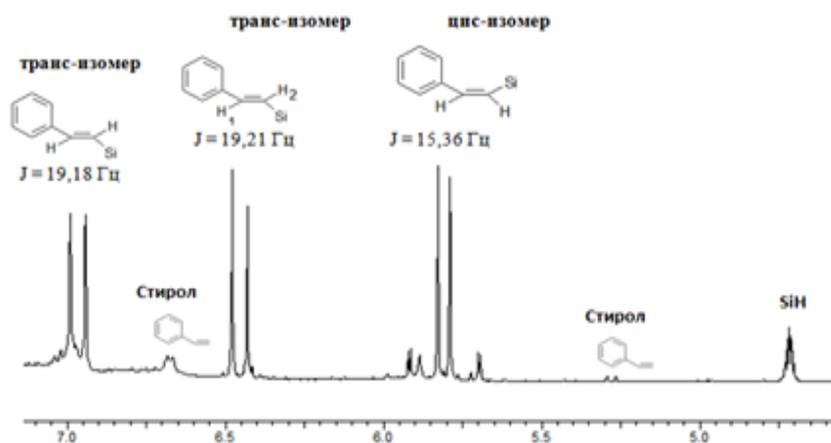


Рисунок 1. Фрагмент ЯМР-спектра присоединения пентаметилдисилоксана к фенилацетилену

Реакция фенилацетилена с пентаметилдисилоксаном приводит к образованию α-, цис-β и транс-β-фенилсилоксанов. В спектре ЯМР ¹H наблюдался характерный дублет протонов цис-β-изомера при 5,81 м.д., два дублета протонов транс-β-изомеров при 6,45 м.д. (H²) и 6,95 м.д. (H¹). Дублет дублета α-изомера проявлялся в области 5,85-5,90 м.д. Таким образом, анализируя спектр ЯМР ¹H, можно легко определить соотношение изомеров реакции гидросилилирования фенилацетилена с пентаметилдисилоксаном.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] G. Dobo, Tuning the Activity and Selectivity of Phenylacetylene Hydrosilylation with Triethylsilane in the Liquid Phase over Size Controlled Pt Nanoparticles. Catalysts, 2018.
- [2] Marciniec, B. Hydrosilylation / B. Marciniec. - Springer Netherlands, 2009.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОПОЛИАКРИЛИМИДОВ

Пецух Г.Р.^а, Литосов Г.Э.^а

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

Полиимидные пеноматериалы впервые были получены компаниями DuPont и Monstanto в 1960-ых годах. Пенополиимиды обладают уникальным и зарекомендовавшим себя спектром свойств, таких как хорошая термоустойчивость, коррозионная и огнестойкость, низкая теплопроводность, высокие физико-механические показатели, что достигается благодаря жёсткой структуре макромолекул, состоящих, как правило, из бензольного кольца, которое прочно соединено с двумя пятичленными азотсодержащими циклами.

На сегодняшний день известны различные технологии получения полиимидных пеноматериалов, однако для их промышленного производства используют метод блочной сополимеризации на основе акрилонитрила (АН) и метакриловой кислоты (МАК), либо метакрилонитрила (МАН) и метакриловой кислоты (МАК). Данный способ синтеза полиакрилимидных пенопластов затрудняется многостадийностью процесса, дороговизной технологии и недостаточным выходом целевого продукта. К недостаткам метода также относится использование больших объёмов воды, щелочи и кислоты для осаждения продуктов, необходимость сушки материала от избыточной влаги.

Предлагается способ получения газонаполненных полиакрилимидов путем смешения порошкообразных полиакриламида (ПАА, серии АК-631, марки Н-150), малеинового ангидрида (МА) и щавелевой кислоты (ЩК) [1]. Примеры композиций при различном соотношении компонентов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Примеры рецептуры композиций, режим обработки и физико-механические показатели пенопластов на их основе

№ пример а	Соотношение компонентов, %			Режим обработки		Физико-механические свойства	
				Вспенивание	Доотверждение		
	ПАА	МА	ЩК	Темп, °С/Врем я,ч	Темп, °С/Время, ч	ρ, кг/м ³	σ, МПа
1	91,0	0,0	9,0	230/3	180/3	500	14,08
2	87,7	3,5	8,8	270/1	200/2	315	8,4
3	91,0	4,5	4,5	270/2	200/3	450	13,21
4	88,8	4,5	6,7	270/3	200/1	360	9,27
5	87,0	4,3	8,7	230/1	150/2	230	4
6	83,3	4,2	12,5	230/2	150/3	300	4,1
7	80,0	4,00	16,0	230/3	180/1	305	4,73

№ пример а	Соотношение компонентов, %			Режим обработки		Физико-механические свойства	
				Вспенивание	Доотверждение		
	ПАА	МА	ЩК	Темп, °С/Время, ч	Темп, °С/Время, ч	ρ , кг/м ³	σ , МПа
8	86,2	5,2	8,6	250/1	150/1	235,5	4
9	83,4	8,3	8,3	250/2	180/3	260	5,26

Экспериментальные композиции прессовали на автоматическом прессе «ПСУ-10» в стальных цилиндрических формах $d = 20$ мм, при температуре плит $100 \pm 5^\circ\text{C}$ и давлении 15 – 20 МПа. Затем нагрев плит пресса отключали и охлаждали форму до комнатной температуры.

Вспенивание и отверждение проводили в полуограниченном объеме в цилиндрической форме $d = 30$ мм согласно режиму, заданному в таблице 1.

Опытные образцы имели вид твердофазного сшитого полимера. Согласно литературным данным [2], при термообработке полиакриламида происходит разрыв связей $\text{C}\dots\text{NH}_2$ и $\text{NH}\dots\text{H}$, что приводит к реакции имидизации и получению сшитой структуры. С помощью ИК-Фурье спектрометра (Shimadzu IRTracer - 100), было установлено, что в полученных пеноматериалах присутствует ярко выраженная имидная группа $-\text{C}-\text{N}-\text{C}$ ($1210-1220\text{ см}^{-1}$), а также колебания карбонильных групп $-\text{C}=\text{O}$ (1670 см^{-1}).

Полученные пенополиимиды имеют упрощенный технологический способ получения и хорошие термомеханические свойства, что позволяет их применять в авиакосмической отрасли, автомобильной промышленности, а также в области медицины.

ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Литосов Г.Э., Дворко И.М., Панфилов Д.А., Плаксин А.Л., Аликин М.Б. Патент РФ 2707601, 2019.
- [2] Каблов, Е.Н. Пенополиимиды / Е.Н. Каблов, Э.Я. Бейдер, Г.Н. Петрова, Ю.В. Столянков, Т.В. Румянцева // Труды ВИАМ. – 2015. – №4. – С. 60-67.

Авторы благодарят сотрудников кафедры химической технологии полимеров за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов. Авторы выражают благодарность И.М. Дворко за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Родин А.С.^a, Муравский А.А.^a

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

Исследовано влияние пластификаторов на температуру стеклования (T_g) полиакриламида (ПАА) с использованием термомеханического анализа (ТМА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Объектом исследования являлся ПАА серии АК-631 марки Н-150 ТУ 2216-010-55373366-2007 (молекулярная масса – 8-12 МДа) с T_g 190,8 °С и композиции на его основе, содержащие в качестве модификаторов сорбит, ксилит, малеиновый ангидрид, изомальт, эритрит[1].

ТМА проводили с помощью модифицированного консистометра Хепплера с нагрузкой 6 Н и скоростью нагрева 2°С/мин. Образцы готовили путем прессования в металлических формах при давлении 5 МПа в течение 40 минут при температуре плит 100°С. Образцы имели вид цилиндров диаметром $d = 10$ мм и высотой $h = 30$ мм. Анализ термомеханических кривых (ТМК) с целью вычисления температуры стеклования проводили по методике, описанной в [2].

Исследования ДСК проводили по ГОСТ Р 55135-2012 на приборе Shimadzu DSC-60 Plus при скорости нагрева 10°С/мин в открытых алюминиевых кюветах в среде азота. Масса навески образцов композиций составляла 5 мг. Эталоном являлся порошкообразный оксид алюминия (Al_2O_3).

Наилучшим пластифицирующим действием при низких концентрациях (до 15 масс. ч.) обладают малеиновый ангидрид и ксилит, при высоких (от 20 до 30 масс.ч.) — сорбит, изомальт и ксилит (таблица 1). Верхняя граница диапазона для всех исследованных веществ – 30 масс.ч. – обусловлена снижением эффективности пластификации при более высоких содержаниях добавок.

Таблица 1. Температура стеклования образцов ПАА при различном содержании различных типов модификаторов

Пластификатор	Температура стеклования образцов (T_g , °С) при содержании модификатора, масс.ч. на 100 масс. ч. ПАА					
	10	15	20	25	30	50
Сорбит	163	149	114	108	107	104
Малеиновый ангидрид	136	132	131	126	120	135
Ксилит	128	119	112	109	106	97
Изомальт	163	132	110	104	99	97
Эритрит	160	141	136	132	120	111

В ходе исследования было выявлено, что сорбит, ксилит, малеиновый ангидрид, изомальт и эритрит могут быть использованы в качестве пластификаторов для ПАА, так как способствуют снижению T_g данного полимера, совместимы с полимером и при этом не изменяют его химическую структуру. Однако, стоит отметить, что из всех представленных пластификаторов способны к вспениванию с щавелевой кислотой только сорбит, малеиновый ангидрид и ксилит. Вспенивание ксилита происходит при высоких температурах $280^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$, тем не менее, вспенивание при таких высоких температурах приводит к термической деструкции получаемого материала.

Обнаружено, что процесс имидизации при использовании малеинового ангидрида начинается при более низких температурах, что ограничивает возможность использования данного пластификатора для формования изделий при температурах, близких к 150°C . При этом сорбит введенный в количестве 10 масс.ч., не вызывает протекания реакции имидизации при температуре 150°C и давлении 5 МПа. Формование изделий при температурах, близких к 200°C , приводит к образованию пространственно-сшитой структуры за счёт вторично-амидных межмолекулярных мостиков.

Полученные результаты указывают на возможность и перспективность использования сорбита в качестве пластификаторов ПАА, с последующим получением материалов и изделий на основе приведенных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Литосов Г.Э., Дворко И.М., Лавров Н.А., Чистяков Н.А., Муравский А.А. Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями.: Пластические массы., 2020, **5-6**, 25-28.
- [2] Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов: Учеб. справ. пособие. - СПб.: Профессия, 2005. - 248 с.

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

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОВ ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Ручкин И.А.^а, Прилежаев К.С.^б

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

^б Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия, 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
e-mail: iruchkin98@gmail.com

В настоящее время микроалмазы находят широкое применение в различных областях промышленности. Благодаря непосредственно присущим алмазу высоким механическим свойствам совместно с высокой поверхностной инертностью (а потому биосовместимостью так необходимой для медицинских применений), впечатляющим полупроводниковым качествам и рекордной теплопроводностью, а так же определенным оптическим характеристикам: применяются в качестве абразивного материала, носителей препаратов в медицине, оптических окон различного назначения, теплоотводящих составов и полупроводников, а так же для создания композиционных материалов и других областях.

В данной работе предлагается исследование алмазов, синтезированных в аппарате высокого давления тороидального типа при $P = 7$ ГПа и $T = 1500 - 2000$ °С. На рис. 1 представлено СЭМ-изображение синтезированных алмазов.

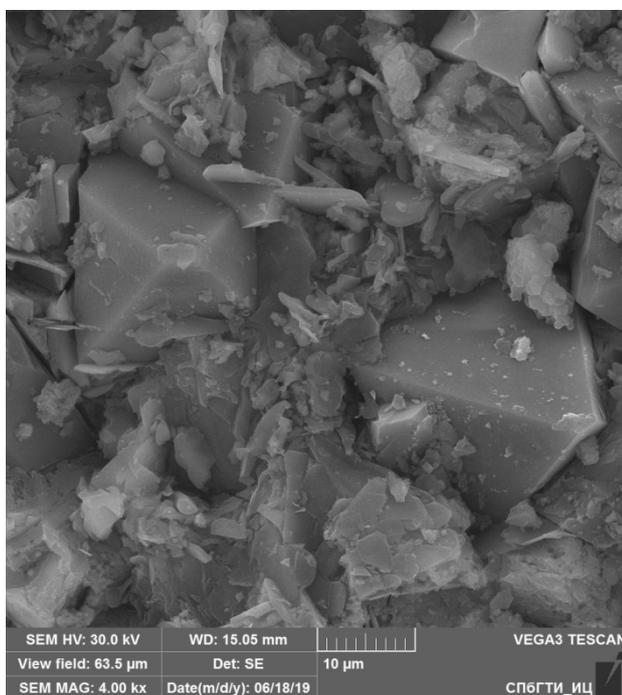


Рисунок 1. СЭМ-изображение синтезированных алмазов

Данные рентгеновской дифрактометрии алмазов приведены на рис. 2.

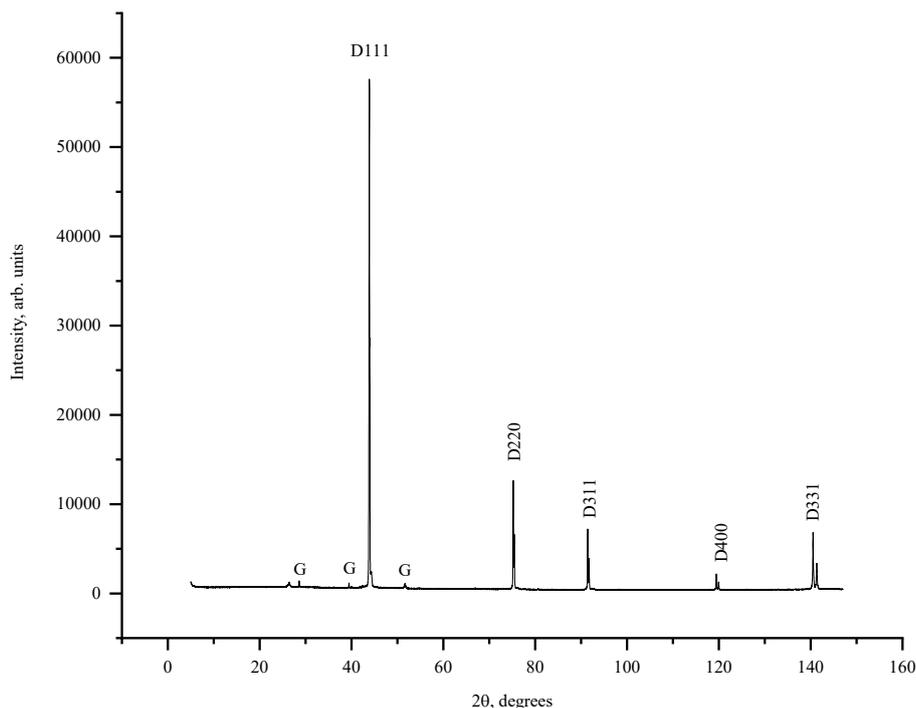


Рисунок 2. Рентгеновская дифрактограмма алмазов. D – алмаз, G – графит. Оставшиеся необозначенные пики принадлежат в основном арагониту и ватериту (модификация CaCO_3)

Межплоскостное расстояние d_{hkl} и постоянная решетки $a(\theta)$ рассчитаны по формулам (1) и (2) соответственно:

$$d_{hkl} = \lambda / (2 \sin \theta), \quad (1)$$

где d_{hkl} - межплоскостное расстояние, нм; λ – длина волны излучения, нм; θ – угол дифракции, °.

$$a(\theta) = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2)$$

где $a(\theta)$ - постоянная решетки, Å; h, k, l – индексы рассматриваемых плоскостей.

Для исключения погрешностей измерения положения рефлексов строится график $a(\theta)$ в зависимости от $F(\theta)$. Истинное значение a находится как пересечение линии проведенной через экспериментальные точки с осью ординат. Обычно в качестве экстраполяционной функции $F(\theta)$ берут уравнение Нельсона-Райли (3):

$$F(\theta) = \cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta, \quad (3)$$

Первоначально для оценки размера кристаллита и микронапряжения использовались уравнение Шеррера (4) и уравнение (5) соответственно:

$$\beta = (\lambda / L_{CSR}) \cdot \sec \theta, \quad (4)$$

где β – физическое уширение (разница между измеренной шириной пика и инструментальным уширением), °; L_{CSR} – область когерентного рассеяния, нм.

$$\beta = 4\varepsilon \cdot \tan\theta, \quad (5)$$

где ε – величина микронапряжения, %.

Экспериментальные точки наносятся на график зависимости β от $\sec\theta$, чтобы найти L_{CSR} , и β в зависимости от $\tan\theta$, чтобы найти ε . Затем строится линия регрессии. Значения L_{CSR} и ε определяются по наклону линии регрессии. Фактическое расширение рефлексов может быть суммой обоих вкладов – области когерентного рассеяния и микронапряжения. Таким образом, расчет по формулам (4) и (5) дают верхнюю границу для ε и нижнюю границу для L_{CSR} . В таблице это обозначено, как \leq и \geq соответственно.

В модели одновременного вклада микронапряжения и конечного размера кристаллитов значения ε и L_{CSR} можно найти с помощью уравнения Вильямсона – Холла (6):

$$\beta \cos\theta = (\lambda/L_{CSR}) + 4\varepsilon \cdot \sin\theta, \quad (6)$$

В данном случае экспериментальные точки нанесены на график $\beta \cdot \cos\theta$ от $\sin\theta$; затем ε и L_{CSR} определялись по наклону линии регрессии и ее пересечению с осью ординат соответственно [1]. Результаты расчетов сведены в таблицу.

Таблица 1. Структурные параметры синтезированных алмазов

a, Å	ε , % Ур. (5)	L_{CSR} , нм Ур. (4)	ε , % Ур. (6)	L_{CSR} , нм Ур. (6)
$3,5656 \pm 0,0005$	$\leq 0,022$	$\geq 176,2 \pm 0,1$	$0,003 \pm 0,025$	$181,3 \pm 2,0$

Анализ рентгенодифрактограммы позволил определить структурные свойства синтезированных алмазов, среди которых параметр решетки a составил $3,5656 \pm 0,0005$ Å; значение микронапряжения $\varepsilon=0,003\pm0,025$ % и область когерентного рассеяния кристаллитов $L_{CSR}=181,3\pm2,0$ нм.

На снимке, сделанном при помощи сканирующего электронного микроскопа, хорошо видны ограниченные кристаллы октаэдрической формы, типичной для кубической сингонии алмаза. Размер кристаллита по СЭМ-изображению составляет около 25 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Shakhov F.M., Abyzov A.M., Takai K. Boron doped diamond synthesized from detonation nanodiamond in a C-O-H fluid at high pressure and high temperature.: J. Solid State Chem., 2017, **256**, 72-92.

**ОСОБЕННОСТИ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ИНГИБИТОРА
КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ (Е)-5-{[4-(ДИМЕТИЛАМИНО)БЕНЗИЛИДЕН]АМИНО}-
1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2-ТИОЛА НА РАЗЛИЧНЫХ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ
Соловьев А.Д.^а, Щербань М.Г.^а, Шейн А.Б.^а**

^аПермский государственный национальный исследовательский университет, Россия,
614990, Пермь, ул. Букирева, 15
e-mail: solovev_s92@mail.ru

В нефтегазовой промышленности коррозия является огромной проблемой. Использование кислых технологических растворов приводит к выходу из строя оборудования скважин, установок сбора и перегонки нефти, трубопроводов. Согласно оценкам, в 25% случаев причиной всех аварий, происходящих в нефтегазовой отрасли, являются коррозионные процессы [1].

Одним из наиболее распространенных методов борьбы с коррозией является применение специально подобранных соединений – ингибиторов, поиск и исследование которых являются актуальной задачей.

В последние несколько лет начали появляться работы [2, 3], посвященные поиску взаимосвязи между явлениями смачивания и интенсивностью протекания коррозионных процессов. В данной работе предпринята попытка связать коррозионное поведение (Е)-5-{[4-(диметиламино)бензилиден]амино}-1,3,4-тиадиазол-2-тиола (рис. 1) – производного тиадиазола, ингибитора кислотной коррозии [4], в дальнейшем будем использовать сокращение АК-41, с его поведением на различных границах раздела фаз.

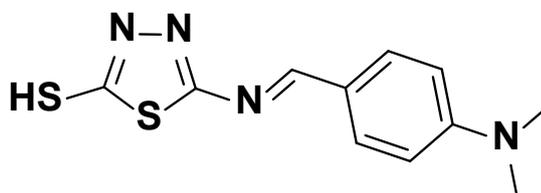


Рисунок 1. Структурная формула исследуемого ингибитора

На первом этапе исследования гравиметрическим методом [4] была определена скорость коррозии стали в растворе 5% HCl. Далее определяли скорость коррозии стали в присутствии ингибитора АК-41.

Таблица 1. Влияние АК-41 на коррозионную устойчивость Ст3 в 5% HCl

Синг, г/л	Скорость коррозии, г/м ² ·час	Основные показатели коррозии	
		Z, %	γ
-	2.33	-	-
0.05	0.79	66	3.0
0.10	0.32	86	7.3
0.20	0.26	88	9.0

Согласно результатам гравиметрических испытаний, представленных в табл. 1, АК-41 проявляет высокую ингибирующую способность в отношении кислотной коррозии Ст3.

В ряде случаев в качестве ингибиторов используются вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами [5].

Поверхностное натяжение и краевые углы смачивания измеряли с помощью тензиометра производства компании KRUSS с помощью стандартных методик [6].

Согласно полученным данным (табл. 2), концентрация ингибитора не влияет на поверхностные натяжения на границе раствор АК-41 – воздух и раствор АК-41 – октан, т.е. соединение является поверхностно-неактивным на обеих межфазных границах.

Таблица 2. Результаты измерения поверхностного и межфазного натяжений солянокислых растворов АК-41 на границе с воздухом и октаном

$C_{\text{инг}}$, г/л	γ , мН/м	Межфазное натяжение, мН/м
-	70.06	12.3
0.05	70.03	12.8
0.10	69.45	12.1
0.20	69.45	11.8

Активность ингибитора на границе твердое тело – жидкость исследовали, измеряя краевые углы смачивания поверхности Ст3 солянокислыми растворами АК-41. Результаты представлены на рис. 2.

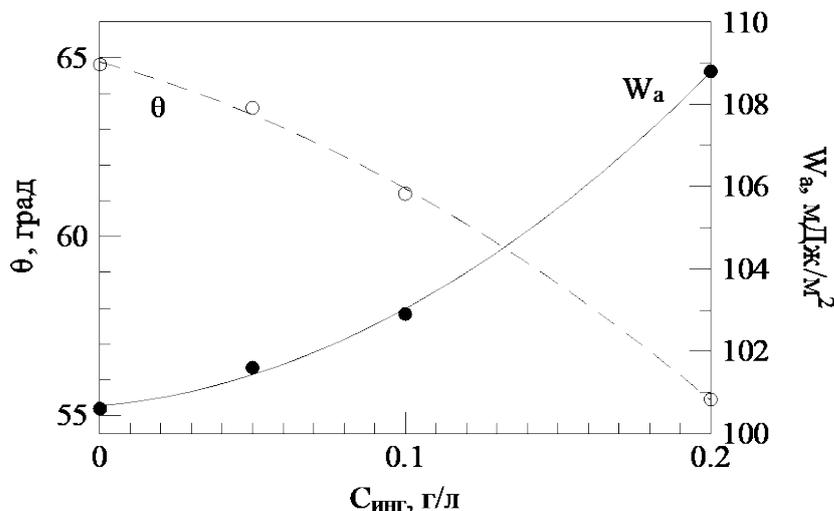


Рисунок 2. Изотерма краевого угла смачивания и работы адгезии 5% HCl с введенным ингибитором

Согласно полученным данным, введение АК-41 снижает краевые углы смачивания и увеличивает работу адгезии ингибированной композиции к поверхности стали.

Методом ОВРК [7] проведена оценка изменения энергетического состояния поверхности после коррозионных испытаний в стандартном и ингибированных растворах.

Для этого после проведения коррозионных испытаний образцы Ст3 извлекали, тщательно промывали бидистиллатом, высушивали струей горячего воздуха и измеряли краевые углы смачивания.

Рост краевых углов смачивания (рис. 3) в присутствии АК-41 свидетельствует о формировании защитной пленки гидрофобного характера.

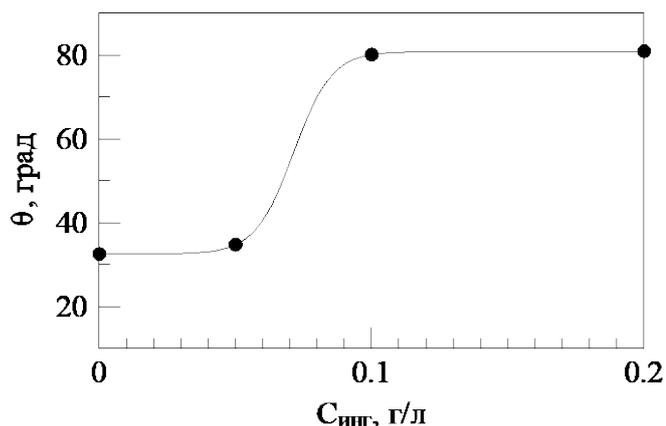


Рисунок 3. Изотерма краевого угла смачивания поверхности Ст3, подвергшейся коррозионным испытаниям в ингибированной композиции

Наличие такой пленки должно изменить энергетическое состояние поверхности. Для подтверждения данного предположения были рассчитаны полярная и дисперсионная составляющие СПЭ. Результаты представлены на рисунке 4 в виде диаграммы.

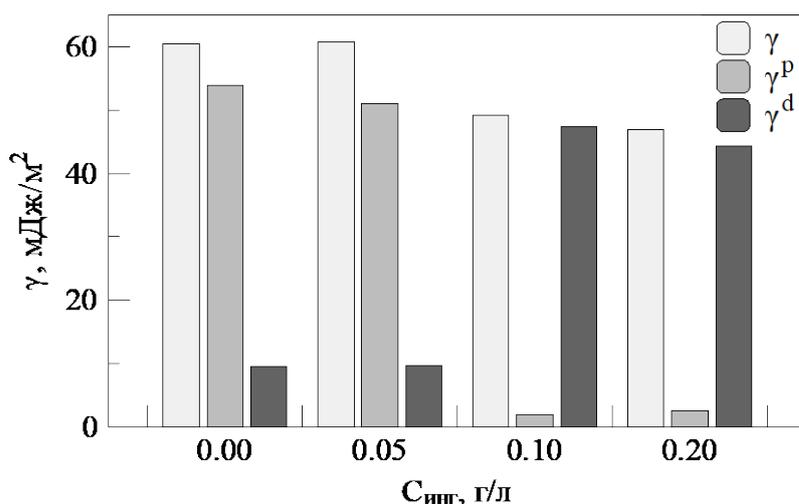


Рисунок 4. Изменение компонентов СПЭ Ст3 под действием АК-41 в растворе 5% HCl

Как следует из представленных результатов, в присутствии ингибитора компоненты СПЭ перераспределяются. Резко уменьшается вклад полярной составляющей, тогда как дисперсионная составляющая увеличивается, что свидетельствует о снижении интенсивности взаимодействия поверхности образца с высокополярной коррозионной средой и косвенным образом коррелирует с данными гравиметрических испытаний.

Таким образом, весь комплекс полученных результатов свидетельствует в пользу существования адсорбционных пленок ингибитора гидрофобного характера.

Проведенное исследование показало, что изучаемый ингибитор проявляет высокую ингибирующую способность в отношении кислотной коррозии. Ингибирующая способность АК-41 обусловлена присутствием в

структуре молекулы тиольного радикала: формируются малорастворимые тиолаты с образующимися в результате коррозии катионами железа.

Молекулы АК-41 не проявляют поверхностной активности на границах раздела жидкость – газ и жидкость – жидкость, но адсорбируются на поверхности СтЗ, снижая поверхностное натяжение на границе твердое тело – жидкость, что выражается в уменьшении краевых углов смачивания.

Образуя на поверхности СтЗ пленку гидрофобного характера, АК-41 изменяет поверхностную энергию СтЗ, приводя к резкому снижению доли полярных взаимодействий в системе металл – коррозионная среда, увеличивает вклад неполярной составляющей. Это приводит к значительному торможению коррозионного процесса.

Использование краевого угла смачивания позволяет оценить изменение состояния поверхности в результате протекания коррозионных процессов и подтвердить существование на поверхности СтЗ наличие защитной пленки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Коррозия оборудования: URL: <https://pronpz.ru/neft/korroziya.html>
- [2] Zhang Q.H., Hou B.S., Xu N., Xiong W., Liua H.F., Zhang G.A. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **285**, 223-236.
- [3] Zhang Q.H., Hou B.S., Zhang G.A. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **572**, 91-106.
- [4] Шеин А.Б, Плотникова М.Д., Рубцов А.Е. Известия Высших Учебных Заведений. Серия: Химия и Химическая Технология, 2019, **62(7)**, 123-129.
- [5] Щербань М.Г., Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Плотникова М.Д., Колташев Д.В, Насртдинова Т.Ю. *Журнал прикладной химии*, 2012, **85(3)**, 411-416.
- [6] Zabolotnykh S.A., Shcherban M.G., Solovyev A.D. *Bulletin of the Karaganda university Chemistry series*, 2020, **25(3)**, 72-79.
- [7] Zisman W.A. *Advances in Chemistry*, 1964, **43**, 1-51.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНФОРМАЦИИ, ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИМЕРА НА ЕГО
ИК СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ
Стерина Н.К.^а**

^а ФГБОУ ВО СПбГПМУ Минздрава России, Санкт-Петербург, 194100, Литовская,
2А
e-mail: natalia.sterina@yandex.ru

ИК (инфракрасная) спектроскопия применима при исследовании влияния различных факторов(температуры,кристалличности)на структуру полимеров [1-4] Так как полимеры имеют сложное строение, (состоят из полимерных цепей различных длин и конформаций) и являются аморфными(имеющими неустойчивое состояние) , построение ИК спектров осложняется.

Цель:На примере цис-1,4-полиизопрена смоделировать влияние конформации и ориентации цепи полимера на его поляризационные ИК спектры поглощения

Объект исследования : цис-1,4-полиизопрен.

Метод исследования: Использовался теоретический метод исследования. Был создан комплекс программ для расчета спектров полимеров и кристаллов[5,6] .Программы позволяют рассчитать различные состояния полимеров которые сложно построить в действительности. При построении ИК спектров использовали модифицированную программу PCURVE,которая входит в комплекс разработанных программ.

В качестве примера рассмотрим влияние конформации цепи ориентированного полимера на его поляризационные ИК спектры:

Все конформации имеют одинаковую длину, которая равна десяти мономерным звеньям. При этом цепь полимера представлена в виде ансамбля сегментов заданной длины.

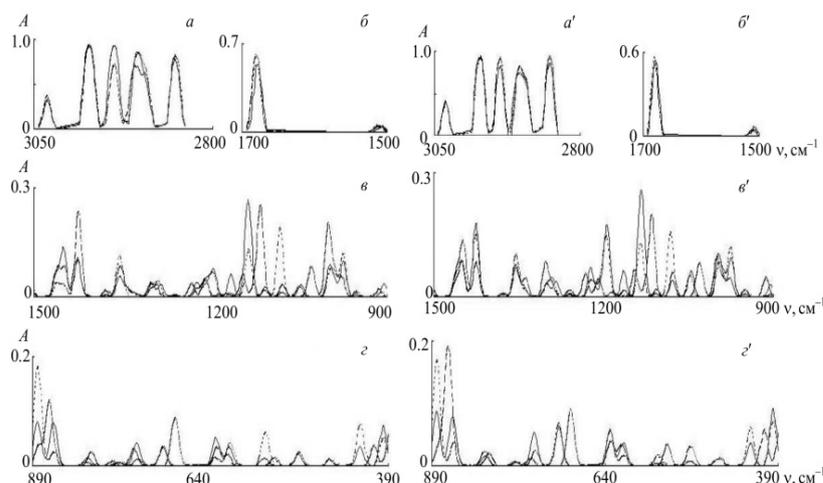


Рисунок 1. Теоретические поляризационные ИК спектры поглощения цис-1,4-ПИ конформации I (сплошная линия), II (пунктир), III (штриховая); а—г — параллельная поляризация, а'—г' — перпендикулярная

I $s^+cs^+ts^+cs^+$		II $s^+cs^-ts^+cs^-$		III $s^-cs^-ts^-cs^-$	
ν, cm^{-1}	R	ν, cm^{-1}	R	ν, cm^{-1}	R
—	—	—	—	3042	1.264
3031	0.784	3031	0.897	—	—
2973	1.001	2972	0.988	2970	0.973
2937	1.115	2937	0.771	2930	1.459
—	—	—	—	2864	2.430
2852	0.896	2852	0.880	2840	0.875
1679	0.953	1680	1.192	1684	0.938
—	—	1459		—	—
1450	1.528	1449	0.619	1449	0.670
—	—	—	—	1392	0.810
1376	0.541	1377	2.735	—	—
1260	1.298	1259	⊥	1247	0.520
1136	1.037	—	—	—	—
—	—	1115	1.267	1113	0.514
1079	0.313	1078	0.560	1076	0.713
861	0.955	867	0.630	860	1.451
564	3.286	550	0.415	565	0.511

Таблица 1. ИК дихроизм полос поглощения цис-1,4-ПИ конформаций I—III

Вывод по таблице и графику: интенсивность и дихроизм III очень чувствительны к конформации полимера, в данном случае это полимер- цис-1,4-полиизопрен.

Рассмотрим влияние ориентации полимера на его поляризационные ИК спектры:

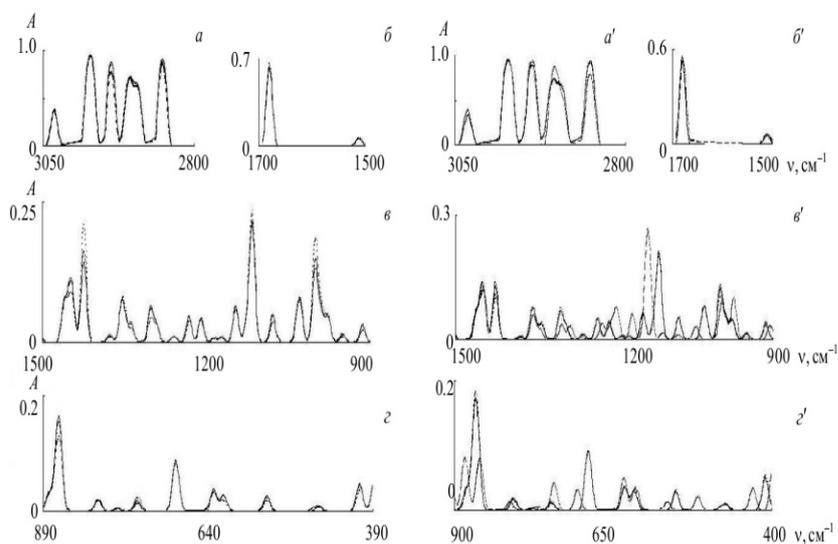


Рисунок 2. Теоретические поляризационные ИК спектры поглощения цис-1,4-ПИ различной ориентации ($\langle \cos^2\chi \rangle = 0.349$ (сплошная линия), 0.444 (пунктир), 0.680 (штриховая); а—г — параллельная поляризация, а'—г' — перпендикулярная

ν, cm^{-1}	$\langle \cos^2 \gamma \rangle = 0.344$	$\langle \cos^2 \gamma \rangle = 0.444$	$\langle \cos^2 \gamma \rangle = 0.680$
3031	0.997	0.976	0.938
2973	0.999	0.997	0.992
2937	0.994	0.956	0.842
2852	0.997	0.975	0.916
1680	1.006	1.043	1.146
1449	0.985	0.893	0.686
1377	1.037	1.286	2.128
1338	0.979	0.869	⊥
1259	0.968	0.805	⊥
1172	1.020	1.082	
1115	1.008	1.054	1.118
1078	0.981	0.878	0.680
950	1.000	1.013	0.811
867	0.986	0.907	0.711
550	0.979	0.875	0.634

Таблица 2. Приведен дихроизм наиболее сильных ПП. Символ || означает, что полоса поляризована полностью параллельно, ⊥ — полоса поляризована полностью перпендикулярно.

Вывод по таблице и рисунку :1)дихроизм(таблица 2)меняется по разному даже при одинаковой величине

2)Изменение ориентации практически не влияет на поляризацию ПП.

Заключение:

Моделирование влияния конформации, ориентации на ИК спектр поглощения цис-1,4-полиизопрена показывает, что существующая теория ИК спектров полимеров и созданный на её основе комплекс программ по расчету колебательных спектров полимеров позволяют моделировать влияние различных факторов на ИК спектр поглощения. При современном уровне компьютеризации проведение массовых расчетов становится реальностью. Это даёт возможность дальнейшего развития теории ИК спектров полимеров и широкого применения ИК спектроскопии при исследовании полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] К.В.Нельсон, Т.С.Солодовникова. Тр. II Всесоюз. межвуз. конф. по прочности ориентированных полимеров, Душанбе, ноябрь 1967 (1970) 172
- [2] R.Gotoh, T.Takenaka, N.Nayama. Kolloid-Z. und Z. Polymere, **205** (1965) 18—24
- [3] H.W.Siesler. Colloid & Polymer Sci., **223** (1984) 223—229
- [4] П.М.Пахомов, М.В.Шаблыгин. Высокомолекул. соед., **28A** (1986) 2564—2569
- [5] Л.А.Грибов, В.А.Дементьев. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул, Москва, Наука (1981) **63**
- [6] Л.А.Грибов, В.А.Дементьев, А.Н.Калинников. Программы для расчета колебательных спектров полимеров и кристаллов, деп. в ВИНТИ 04.05.1982, № 4162-82

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕСУСПЕНДИРОВАНИЕ КСЕРОГЕЛЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

Стич А.А.^a

^aСанкт-Петербургский национальный исследовательский
университет информационных технологий, механики и оптики
e-mail: stich.a@bk.ru

За счет уникальных свойств наноразмерный диоксид титана продолжает быть интересным объектом исследований, широко используется в различных областях науки, техники, промышленности. Например, полиграфическое производство: печать малотиражных и индивидуальных изображений с защищенным от внешних воздействий радужным голографическим эффектом.[1]

В данной работе проводился синтез золь-гель дисперсии нанокристаллического диоксида титана методами растворной химии в результате низкотемпературного золь-гель синтеза для защиты радужных голографических изображений. Для приготовления золя использовался изопропоксид титана, изопропанол и азотная кислота. С помощью DLS (dynamic light scattering) был зафиксирован средний размер частиц около 40 нм. Раствор выпаривался в вакуумном шкафу при температуре 60°C в течение 5-7 дней, в результате чего получали нанопорошок TiO₂, водно-спиртовой раствор которого при нанесении на поверхность и после высыхания позволяет создавать тонкий интерференционный рефрактивный слой.

Известно, что ксерогель диоксида титана в воде не растворяется, но при добавлении этанола он диспергирует с тем же размером частиц.[2] Однако предстоит изучить действие и других растворителей.

Цель работы состоит в изучении влияния различных растворителей на ресуспендирование ксерогеля диоксида титана.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.с. 2635908 , МПК В 41 М 1/14. Печатное изделие с защищенными полиграфическими методами радужными голографическими изображениями [Текст] / Виноградов А. В.[и др.] – 2016108847; заявлено 14.03.16; опубл. 16.11.17, Бюл. 32. – С. 2.
- [2] Измагилов З. Р., Цикоза Л. Т., Шикина Н. В., Зарытова В. Ф., Зиновьев В. В., Загребельный С. Н. Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана/ З. Р. Измагилов [и др.]. – Успехи химии. – 2009. - №9. – С. 942-955.

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООБРАБОТКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ В СРЕДЕ С
КОНТРОЛИРУЕМЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА (НА ПРИМЕРЕ ДИОКСИДА
ВАНАДИЯ)**

Судариков Д.А.^a, Кауль А.Р.^a

^a Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Росси, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет
e-mail: sudarikow-denis@yandex.ru

Многие функциональные материалы на основе оксидов переходных металлов, проявляющие свойства интересные для науки и техники, склонны при высокой температуре либо к окислению, либо к восстановлению в зависимости от парциального давления кислорода (p_{O_2}) в используемой газовой среде (воздух, азот или инертные газы, аргон-водородные смеси и т.д).

Для достижения необходимой степени окисления термообработку подобных веществ проводят в равновесных p_{O_2} -Т условиях, создавая необходимое p_{O_2} с помощью моновариантных геттерных смесей Me/MeO_x (изопиестический метод). Электрохимический насос на основе O²⁻-твердого электролита, позволяющий, изменяя приложенное постоянное напряжение, регулировать p_{O_2} в потоке инертного газа представляет более гибкую и современную альтернативу.

Диоксид ванадия – фаза с узкой областью гомогенности, легко подвергается восстановлению, образуя фазы Магнелли (V_xO_{2x-1}), и окислению, образуя фазы Водсли (V_xO_{2x+1}). Замечательной особенностью диоксида ванадия является фазовый переход металл-полупроводник (МП) при T~68°C, сопровождающийся резким изменением электрических и оптических свойств, что позволяет конструировать на основе VO₂ различные приборы. Однако свойства VO₂ значительно ухудшаются примесями фаз Водсли и Магнелли, избавиться от которых можно путем изопиестического отжига пленок в равновесных p_{O_2} -Т условиях существования VO₂. Особенно актуальна проблема устранения примесных фаз для тонких пленок VO₂, в которых поверхность зерен часто покрыта фазой V₆O₁₃. В то же время присутствие этой фазы благоприятствует рекристаллизации мелкозернистых пленок VO₂ и получению резкого МП-перехода. Причина этого - перитектический распад V₆O₁₃ с образованием расплава, который выступает как среда с ускоренным массопереносом, способствующая рекристаллизации VO₂ [1]. Поэтому важным параметром при термообработке является содержание V₆O₁₃: недостаток этой фазы снижает эффективность рекристаллизации, а при избытке образуются крупные капли расплава. Кроме того, принципиально важны p_{O_2} -Т-режимы разогрева и охлаждения образцов для предотвращения окисления пленок при низких температурах.

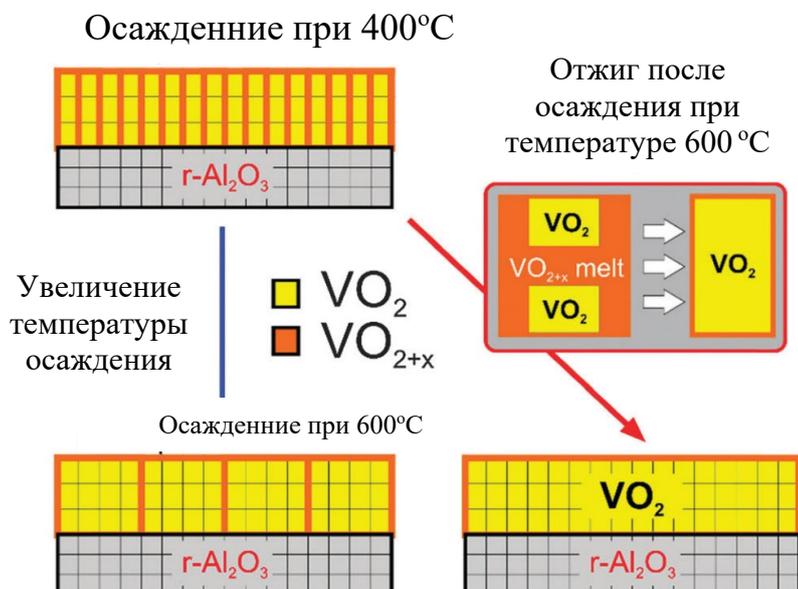


Рисунок 1. Схематическое представление роста пленок VO₂ при различных температурах и рекристаллизационного отжига при 600°C [1]

В ходе работы создана высокотемпературная электрохимическая установка с твердыми электролитами YSZ (рис.2), включающая кислородный насос (1), позволяющий изменять p_{O_2} в интервале от 0,21 до 10^{-18} атм за счет направленной диффузии ионов кислорода и два потенциометрических анализатора для измерения $p(O_2)$ в газовом потоке до (2) и после (5) камеры, содержащей образец (4). Производительность насоса позволяет эффективно изменять p_{O_2} в потоке газа ~ 10 л/ч. Также реализована система шлюзовой загрузки образца (3), позволяющая вносить пленки в камеру с уже установившимися равновесными $p(O_2)$ -Т условиями. Указанный функционал позволяет учесть большинство нюансов термообработки пленочных материалов. С применением собранной установки разработана эффективная методика отжига тонких пленок VO₂, позволяющая получить фазовый переход металл-диэлектрик с узким гистерезисом и большой амплитудой электросопротивления.

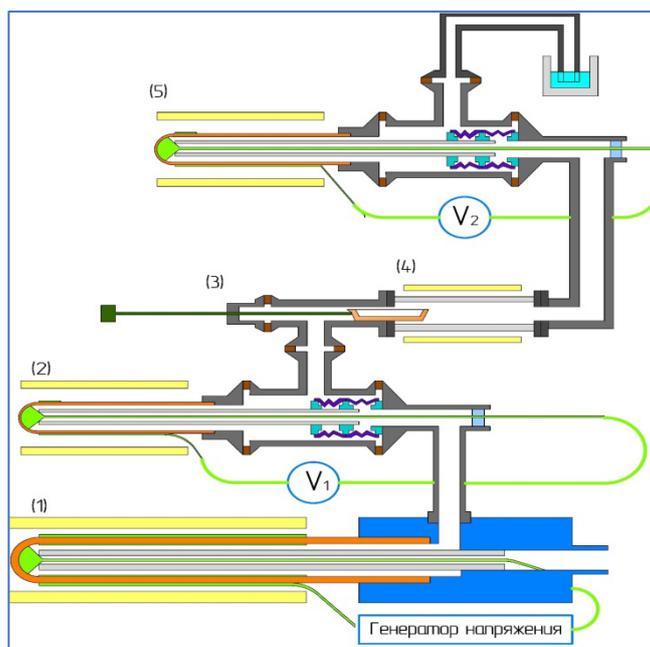


Рисунок 2. Конструкция высокотемпературной электрохимической установки с твердоэлектролитными ячейками, предназначенная для отжига пленок в контролируемых pO_2 - T условиях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. M. Makarevich, I.I. Sadykov, D.I. Sharovarov, V.A. Amelichev, A.A. Adamenkov, D.M. Tsymbarenko, A.V. Pholih, M.N. Esaulkov, P.M. Solyankin, A.R. Kaul , Chemical synthesis of high quality epitaxial vanadium dioxide films with sharp electrical and optical switch properties// *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 35, pp. 9197–9205, 2015.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА
La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}Fe_yO_{4+δ} (x=0.5, 0.6; y=0.2, 0.3, 0.4)
Суханов К.С.^a, Гилев А.Р.^a, Киселев Е.А.^a, Черепанов В.А.^a**

^a Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: kiri.sukhan@yandex.ru

Твердые растворы на основе никелата лантана La₂NiO_{4+δ} со структурой типа K₂NiF₄ рассматриваются как перспективные катодные материалы для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Они характеризуются смешанной электронной и ионной проводимостью, умеренными коэффициентами термического расширения, а также наличием в структуре сверхстехиометричного кислорода. Существенный вклад в поляризационное сопротивление никелата лантана при умеренных и высоких температурах вносят как процессы переноса заряда (электронно-дырочный транспорт, кислородно-ионная диффузия) так и процессы, связанные с поверхностным кислородным обменом [1]. Проведенные ранее исследования показали, что электронно-дырочный транспорт в La₂NiO_{4+δ} может быть существенно улучшен путем частичного замещения лантана кальцием [2]. Допирование La₂NiO_{4+δ} железом приводит к увеличению концентрации междуузельного кислорода, ответственного за кислородно-ионный транспорт, и положительно влияет на скорость поверхностного обмена [2-4]. Поэтому целью настоящей работы являлось получение сложных оксидов La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}Fe_yO_{4+δ} (x=0.5, y=0.2, 0.3-0.4; x=0.6, y=0.4-0.5), исследование их кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств.

Синтез образцов был выполнен по цитратно-нитратной технологии с последующей серией из трех отжигов при 1100 °С на воздухе и промежуточных перетираций. Для исследования электрохимического импеданса отжиг состава La_{1.4}Ca_{0.6}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{4+δ} проводили при 950 °С на воздухе. Продолжительность каждого отжига составляла 8 часов. Для изучения транспортных свойств порошки полученных оксидов были спрессованы в бруски под давлением 20 бар, с последующим спеканием при 1350°С в течение 20 часов на воздухе. Фазовый состав полученных соединений исследовали методом рентгенофазового анализ (РФА). Идентификация фазового состава образцов была проведена в программе «Match!», уточнение параметров кристаллической структуры исследуемых было выполнено в ПО «FullProf» бесструктурным методом Ле-Бэйла. Температурная зависимость кислородной нестехиометрии (δ) для La_{1.4}Ca_{0.6}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{4+δ} была исследована методом термогравиметрического анализа (ТГА) в интервале температур 25-1100 °С на воздухе. Абсолютное значение δ было определено прямым восстановлением образца в токе водорода при 1200 °С. Общая электропроводность и коэффициенты Зеебека были измерены на одном образце четырех-контактным методом на

постоянном токе и дифференциальным методом в естественном температурном градиенте печи 5-15 °С/см, соответственно, в интервале температур 25-1000 °С на воздухе. Для проведения исследований методом импедансной спектроскопии была изготовлена симметричная ячейка на основе электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC), с использованием $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ в качестве электродов. Припекание электродов осуществляли при 1000 °С в течение 4 часов на воздухе. Спектры импеданса были получены двух-контактным методом в интервале частот от 300 кГц до 1 мГц с амплитудой сигнала 15 мВ в интервале температур 500-800 °С в атмосфере воздуха с относительной влажностью < 1%.

Результаты РФА показали, что сложные оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, y=0.2, 0.3; x=0.6, y=0.4$) были получены однофазными и имели тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 (пр. гр. $I4/mmm$). Образцы с большей концентрацией железа $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, y=0.33-0.4, x=0.6, y=0.43-0.5$) содержали примесные фазы ($\text{La}_2\text{O}_3, \text{LaNi}_{1-z}\text{Fe}_z\text{O}_{3-\delta}$) даже после спекания при 1350 °С.

По данным ТГА содержание кислорода в $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ остается практически неизменным в интервале 25-350 °С, а затем уменьшается при повышении температуры, что обусловлено выходом междуузельного кислорода из структуры оксида и началом обмена образца с газовой фазой. Абсолютное значение кислородной сверхстехиометрии δ при комнатной температуре и при 1000 °С для $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ составили 0.06 и 0.05, соответственно.

Общая электропроводность (σ) исследованных оксидов увеличивается при повышении температуры во всем исследуемом интервале температур. Коэффициент Зеебека (S) сначала уменьшается, а затем возрастает при повышении температуры, с минимумом в интервале 250-500 °С. Замедление роста электропроводности и увеличение коэффициента Зеебека при высоких температурах можно объяснить началом выхода кислорода из структуры сложного оксида, вследствие чего уменьшается концентрация электронных дырок, которые отвечают за электронно-дырочный транспорт в данном образце. Линейный характер зависимостей $\ln(\sigma T)=f(1/T)$ позволяет предположить прыжковый механизм проводимости поляронами малого радиуса. Энергии активации электропроводности исследованных оксидов возрастали с увеличением содержания железа и варьировались в диапазоне 12-17.6 кДж/моль. Рассчитанные значения энергий прыжка полярона были значительно больше нуля, что подтверждает предположение о прыжковом механизме проводимости.

На годографах импеданса симметричной ячейки $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}/\text{SDC}$ можно выделить 3 вклада. Согласно результатам фитинга экспериментальных данных и анализа полученных емкостей и энергий активации данные вклады могут быть отнесены к следующим процессам [1]: 1) перенос заряда через межфазную границу электрод/электролит, R_2 ; 2) перенос заряда и диффузия в электродном материале, R_3 ; 3) кислородный обмен на границе электрод/газовая фаза, R_4 . Температурные зависимости сопротивлений вкладов представлены на рис. 1.

Общее поляризационное сопротивление, R , симметричной ячейки $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}/\text{SDC}$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$ было равно $4.62\ \Omega\ \text{cm}^2$, что сопоставимо с литературными данными для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ($4.64\ \Omega\ \text{cm}^2$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$ [5]). Результаты импедансной спектроскопии показали, что основной вклад в поляризационное сопротивление ячейки $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}/\text{SDC}$ при $T > 600\text{ }^\circ\text{C}$ вносит перенос заряда через межфазную границу электрод/электролит. Вероятно, сопротивление данного вклада может быть в дальнейшем уменьшено путем оптимизации условий синтеза и припекания материалов электрода и электролита.

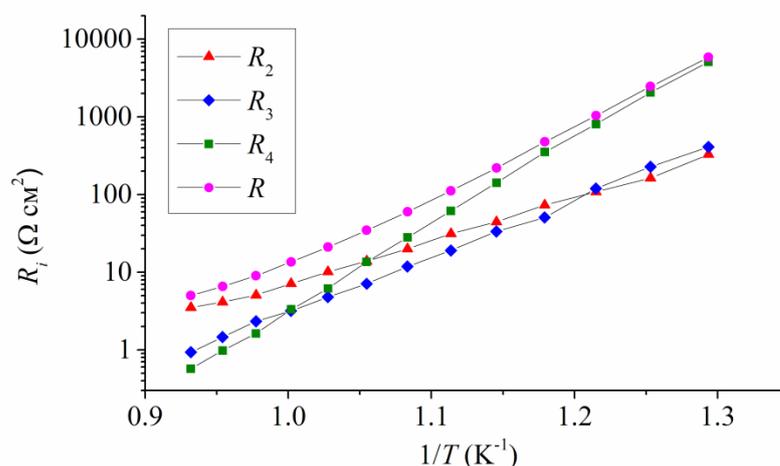


Рисунок 1. Температурные зависимости сопротивлений вкладов и общего поляризационного сопротивления симметричной ячейки $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}/\text{SDC}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Escudero M.J., Aguadero A., Alonso J.A., Daza L. J. *Electroanal. Chem.*, 2007, **611**, 107.
- [2] Gilev A.R., Kiselev E.A., Zakharov D.M., Cherepanov V.A. *J. Alloys Compd.*, 2018, **753**, 491.
- [3] Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. *KnE Materials Science*, 2018, **2018**, 24.
- [4] Forslund R.P., Hardin W.G., Rong X., Abakumov A.M., Filimonov D., Alexander C.T., Mefford J.T., Iyer H., Kolpak A.M., Johnston K.P., Stevenson K.J. *Nat Commun.*, 2018, **9**, 3150.
- [5] Sayers R., Rieu M., Lenormand P., Ansart F., Kilner J.A., Skinner S.J. *Solid State Ionics*, 2011, **192**, 531.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00008).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА НИКЕЛЯ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Тиен Хиеп Нгуен^а

^а НИТУ «МИСиС», Москва, 119049, Россия
e-mail: hturu7@yandex.ru

На сегодняшний день, никель и материалы на его основе нашли широкое применение в многих областях науки, техники и в медицине. В металлургической промышленности никель особо важен для производства жаропрочных и жаростойких сплавов, нержавеющей стали и др. В области порошковой металлургии, порошки на основе никеля используются при изготовлении изделий сложной формы и с отличными характеристиками [1].

Водородное восстановление гидроксидных и оксидных соединений является важным путем получения порошков никеля. Широкое внедрение восстановленных порошков на основе никеля сдерживается их высокой стоимостью, которая является следствием того, что процесс восстановления идет медленно из-за кинетических ограничений при необходимости получения продуктов с заданными свойствами по размерам и форме [2]. Таким образом, изучение кинетических особенностей процесса получения металлического порошка (МП) Ni, ища пути ускорения процесса при гарантии необходимых свойств полученных продуктов является важной научно-практической задачей.

В качестве исходного материала был использован порошок NiO (оксид никеля (II); МРТУ: 6-09-6600-70, Уральский завод химреактивов, Верхняя Пышма, Россия).

Кинетика процесса получения МП Ni была изучена в трубчатой печи «SNOL 0,2/1250» с помощью уравнения Грея-Веддингтона [3]. Использование этого уравнения позволяет рассчитать константы скорости процесса по формуле:

$$k \cdot t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}, (1)$$

где k – константа скорости, с^{-1} ; t – время протекания реакции, с .

Расчет энергии активации (E_a) проводили по экспериментальным данным, полученным в изотермии, используя интегральную форму уравнения Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A, (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; T – температура, К ; R – газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

С целью определения констант скорости и энергии активации процесса восстановления в изотермии были получены зависимости степени превращения (α) от времени (t) при различных температурах: 275, 285, 295, 305, 316°C. Эти температуры находятся в интервале интенсивного

протекания восстановления, которые показали данные термогравиметрического анализа в работе [4].

На рисунке 1 приведены графики зависимости $\alpha(t)$ при различных температурах. Из рисунка видно, что процесс восстановления при температуре 275°C идет достаточно медленно с инкубационным периодом от начального момента до сороковой минуты. При температуре максимальной скорости восстановления 316°C время полного восстановления составило 72 мин, т.е. примерно больше, чем в 2 раза по сравнению со случаем восстановления при 275°C (при данной температуре время полного восстановления составило 136 мин). Процессы восстановления NiO при температурах больше 300°C протекают практически без инкубационного периода.

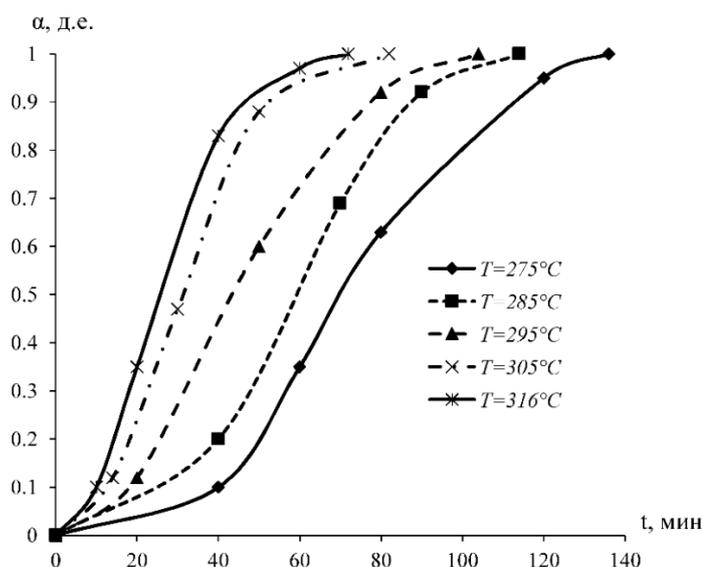


Рисунок 1. Зависимость $\alpha(t)$ при различных температурах

Величины константы скорости восстановления k процесса получения МП Ni водородным восстановлением NiO при разных температурах определили по модели Грея-Веддингтона. Значения константы скорости восстановления $k(T)$ представлены в таблице.

Таблица 1. Значения константы скорости k

$T_{\text{восст.}}, ^\circ\text{C}$	275	285	295	305	316
$k \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$	1,159	1,398	1,579	2,118	2,333

По данным в таблице видно, что константа скорости восстановления NiO при 316°C примерно в 2,6 раз выше значения, полученного во случае восстановления при 275°C.

Для определения величины энергии активации E_a процесса получения МП Ni в изотермических условиях был построен график зависимости логарифма от константы скорости восстановления $\ln k$ от обратной температуры $1/T$ по уравнению Аррениуса (рисунок 2).

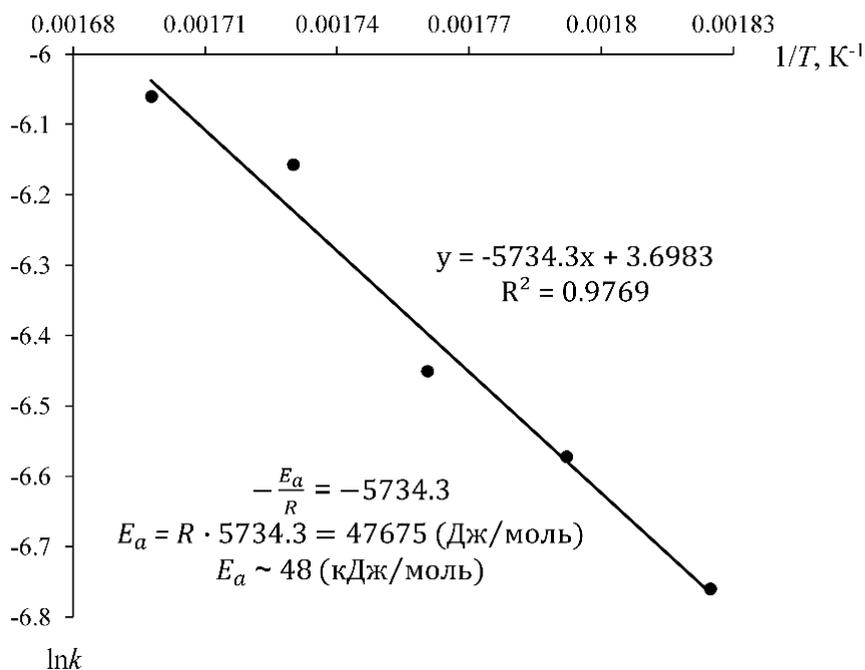


Рисунок 2. Расчет E_a в координатах уравнения Аррениуса

Показано, что величина E_a процесса получения МП Ni в изотермии, рассчитанная по кинетическим данным, составила 48 кДж/моль. Сравнивая полученное значение E_a с литературными данными [5], можно подтвердить, что процесс получения МП Ni водородным восстановлением NiO протекает в смешанном режиме реагирования (при этом скорость химического превращения и скорость диффузии примерно равны и обе стадии одновременно лимитируют процесс восстановления в целом). В данном режиме рациональным способом ускорения процесса является как повышение температуры, так и устранение диффузионного слоя продукта восстановления путем интенсивного перемешивания.

Следует отметить что, хотя бы в данном случае повышение температуры является решением для ускорения процесса, но и проведение восстановления при высоких температурах может приводить к ускоренному протеканию процессов агрегирования и спекания полученных металлических частиц.

Выводы: Исследованы кинетические особенности процесса получения МП Ni при изотермических условиях. Установлено, что константа скорости восстановления при 316°C примерно в 2,6 раза больше, чем в случае восстановления при 275°C, соответственно, длительность процесса при этом сократилась больше чем в 2 раза. Процессы восстановления NiO при температурах больше 300°C протекают практически без инкубационного периода.

Величина энергии активации процесса получения МП Ni водородным восстановлением NiO составила 48 кДж/моль, что свидетельствует о смешанном режиме реагирования. В данном режиме рациональным способом ускорения процесса является как повышение температуры, так и устранение диффузионного слоя продукта восстановления путем интенсивного перемешивания.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кагакин Е.И., Лапсина П.В., Додонов В.Г., Пугачев В.М. Влияние температуры процесса восстановления карбоната никеля на характеристики ультрадисперсного никеля. Вестник КемГУ. 2012. № 4-1 (52). С. 264-267.
- [2] Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия. 1989. 392 с.
- [3] Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике. Томск: Издательство ТПУ. 2008. 280 с.
- [4] Нгуен В.М., Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И., Котов С.И. Особенности получения нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в вихревом магнитном поле. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 1. С. 4-11.
- [5] Schmalzried H. Chemical Kinetics of Solids. Weinheim: VCH. 1995. 433 p.

Работа выполнена на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов (ФНСиВТМ), НИТУ «МИСиС». Авторы выражают благодарность всем преподавателям, коллегам кафедры ФНСиВТМ за поддержку во время выполнения работы.

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ
УСТРОЙСТВ ЭЛЕКТРОНИКИ**
Тимоненкова А.С.^a

^a Белорусский государственный университет, просп. Независимости, 4,
220030 Минск, Беларусь
e-mail: alinatimon16@gmail.com

Перегрев электронных компонентов негативно влияет на надежность их функционирования. Естественно, что постоянное развитие технологий требует разработки новых методов отвода тепла, которые могли бы справляться с этой задачей более эффективно. Совсем недавно появилась новая стратегия охлаждения, основанная на способности твердых сорбентов впитывать влагу из атмосферы, а после высвободить ее при повышении температуры [1]. При протекании такого процесса поглощается большое количество тепла, что и мешает устройству перегреваться. В качестве сорбентов предлагается использовать металлоорганические координационные полимеры.

Эта работа посвящена разработке нового композиционного материала, состоящего из каркасного металлоорганического соединения и наночастиц магнетита. Воздействие СВЧ излучение на этот материал дает возможность управлять процессом нагрева, и увеличивает эффективность процесса за счет локального разогрева на частицах магнетита.

Для получения композитных микрочастиц металлоорганического координационного полимера Basolite A520, покрытых оболочкой (полиэлектролит/магнетит)₆ использовали метод послойной сборки [2]. Порошок Basolite A520 (20 мг) диспергировали ультразвуком (ультразвуковая ванна “Сапфир”, Россия) в 18 мл дистиллированной воды в течение 20 с, добавляли 2 мл раствора полистиролсульфоната (ПСС) с концентрацией 10 мг/мл и обрабатывали ультразвуком 1 мин. Микрочастицы с оболочкой отделяли от избытка полиэлектролита центрифугированием. Затем цикл повторяли, используя растворы полиэтиленimina или Fe₃O₄ для получения 6 бислоев. Выход по массе полученного вещества близок к 80%. Потери этого процесса связаны с потерями малых частиц на стадии отмывки в каждом цикле.

Для характеристики композита получены ИК-спектры Fe₃O₄, Basolite A520 и Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe₃O₄)₆. (Tensor 27 “Bruker”, США), микрофотографии (сканирующий электронный микроскоп LEO 1420) ζ-потенциал и размеры частиц Basolite A520/ПСС исследовали на анализаторе Zetasizer Nano ZS, Malvern.

Для получения композитных частиц выбран металлоорганический полимер Basolite A520 (фумарат алюминия), обладающий высокими значениями удельной поверхности (1040 м²/г) и водопоглощения (450 мг/г). Гидродинамический диаметр частиц Basolite A520 составляет примерно 340 нм, а ζ-потенциал равен +20 мВ. По мере взаимодействия с ПСС размер

частиц композита незначительно увеличивается, они приобретают отрицательный заряд (-20 мВ). Изоэлектрическая точка и полная перезарядка поверхности микрочастиц достигается при отношении концентраций ПСС и Basolite A520 в растворе, равном $8,8 \pm 0,4$ и $17,1 \pm 1,5$ мг/г, соответственно. После достижения постоянного отрицательного значения ζ -потенциала в супернатанте обнаружен избыточный ПСС (до 80% при 27,4 мкг/г). Из этого можно сделать вывод: ПСС адсорбируется на поверхности частиц Basolite A520, а не в порах. Об этом так же говорит сохранение высокой удельной поверхности и водопоглощения композитов металлоорганических координационных полимеров после модификации оболочками различного состава.

Микрофотография композита Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe₃O₄)₆, полученная методом сканирующей электронной микроскопии (рис.1), показывает, что частицы имеют неправильную форму и размеры от 0,5 до 2,5 мкм. На их поверхности хорошо различимы более мелкие частицы магнетита. По данным динамического лазерного светорассеяния синтезированные наночастицы магнетита имеют диаметр 30 нм и низкую полидисперсность.

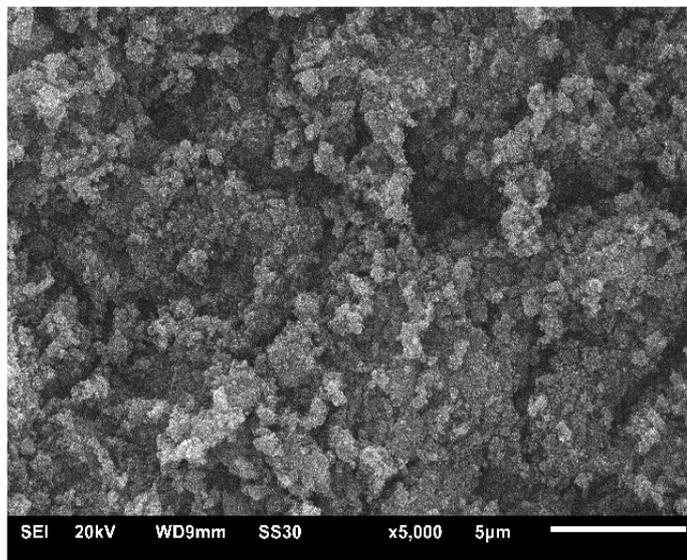


Рисунок 1. СЭМ изображение частиц композита Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe₃O₄)₆.

В ИК спектре композита Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe₃O₄)₆ присутствуют интенсивные полосы поглощения, характерные для металлоорганического полимера и магнетита (рис. 2). Широкие пики с максимумами в области 3425 см⁻¹ (валентные колебания –ОН группы), во всех спектрах свидетельствуют о наличии сорбированной воды. Полосы 1611 и 1426 см⁻¹ можно связать с асимметричными и симметричными валентными колебаниями карбоксильных групп фумарата (органический линкер в Basolite A520), цитрата и незначительным вкладом –NH₂ групп ПЭИ. Спектр композита в диапазоне 480-1200 см⁻¹, по-видимому, является суперпозицией колебаний связи Al – O в Basolite A520, для которой характерны пики 987 и 807 см⁻¹, и связи Fe – O с полосой поглощения 582 см⁻¹.

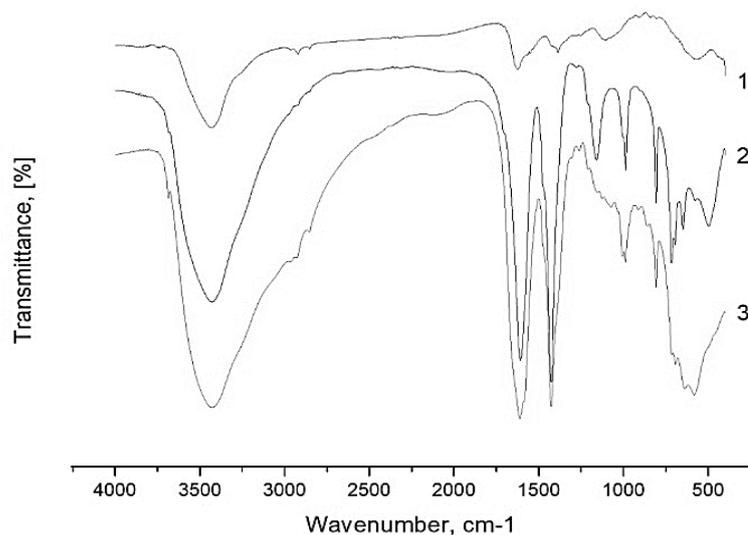


Рисунок 2. ИК-спектры: 1 - Fe_3O_4 , стабилизированный цитратом ионом, 2 - Basolite A520, 3 - композита Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/ Fe_3O_4)₆.

Наночастицы магнетита в композите Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/ Fe_3O_4)₆ сохраняют свои магнитные свойства, что позволяет использовать метод послойной сборки для модификации порошков различных каркасных металлорганических полимеров, точно контролируя количество магнитной фазы в композите.

Заключение

Композитные частицы Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/ Fe_3O_4)₆ со структурой ядро–оболочка получены методом послойной сборки, который позволяет контролировать количество магнетита, адсорбируемого на поверхности частиц Basolite A520, и, следовательно, количество магнитной фазы в композите, изменяя число бислоев, что позволит повысить эффективность охлаждения при использовании такого композита.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wang, C. A Thermal Management Strategy for Electronic Devices Based on Moisture Sorption-Desorption Processes / C. Wang [at al.] // *Joule*. – 2020. – Vol. 4. – Iss. 2. – P. 435–447.
- [2] Shutava, T.G. Cooperative effect of polyethylene glycol-grafted chitosan and albumin on layer-by-layer nanocapsules stability / T. G. Shutava, K. S. Livanovich, V. V. Pankov // *Colloids Surf. A*. — 2018. — V. 539. — P.69–79.
- [3] Новые сорбенты для систем сбора атмосферной воды на основе модифицированных полиэлектролитами MOF/ Т.Г. Шутова, В.В. Паньков, С. Jansen, С. Janiak // *Биотехнология: достижения и перспективы развития: матер. IV Междунар. науч.-практ. конф., Пинск: ПолесГУ, 2019. — С. 141—144.*

СПОСОБЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА BiVO_4

Тимчук А.В.^{а,б}

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

^б Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия, 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
e-mail: tricktimy@yandex.ru

Ванадат висмута (BiVO_4) представляет интерес, прежде всего, как стабильный, нетоксичный и эффективный фотокатализатор. В сравнении с широко известным фотокатализатором TiO_2 , восприимчивым только к ультрафиолетовой области спектра электромагнитного излучения, ванадат висмута обладает важным преимуществом – фотокаталитической активностью в видимом диапазоне спектра до ~ 500 нм [1].

По своей электронной структуре BiVO_4 – полупроводник n-типа. Однако фотокаталитические свойства (и ширина запрещенной зоны) напрямую зависят от его полиморфной модификации и морфологии.

Существуют три основные полиморфные модификации ванадата висмута: тетрагональная со структурой шеелита, тетрагональная со структурой циркона и моноклинная со структурой шеелита. Ширина запрещенной зоны у тетрагональной фазы со структурой шеелита составляет 2,34 эВ, у моноклинной фазы со структурой шеелита 2,41 эВ, у тетрагональной фазы со структурой циркона 2,9 эВ [2]. Меньшая ширина запрещенной зоны у моноклинной фазы позволяет поглощать больше фотонов видимого спектра и, следовательно, увеличивает фотокаталитическую активность.

В работах [3,4], как и в ряде других, было показано, что получение моноклинной фазы со структурой шеелита достигается в гидротермальных условиях при температуре от 140°C .

В настоящей работе исследовалась возможность получения моноклинной фазы в присутствии поверхностно-активного вещества (этилового спирта) без применения гидротермальной обработки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Karunakaran S. et al. *Materials science in semiconductor processing*, 2014, **21**. 122.
- [2] Tokunaga S., Kato H., Kudo A. *Chemistry of Materials*, 2001, **13(12)**, 4624.
- [3] Zhang A., Zhang J. *Materials Science-Poland*, 2009, **27(4/1)**. 1015.
- [4] Тимчук А.В., Сироткин А.А., Проскурина О.В., Абиев Р.Ш. В книге: *Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам*. Материалы III Всероссийской конференции с международным участием: тезисы докладов, 2019, Новосибирск, 179.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-29-12119.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АММИАЧНО-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Тинаева А.Е.^a, Тинаева К.Е.^a, Ильина Е.А.^a

^a Воронежский государственный университет, Россия, 394018, Воронеж,
Университетская площадь, 1
e-mail: lina.tinaeva.98@mail.ru

Целью настоящей работы является получение сплавных цинк-никелевых покрытий электроосаждением из разбавленных аммиачно-хлоридных электролитов с добавкой глицина и без его добавления. Задачи работы: 1) провести электроосаждение сплава цинк-никель из аммиачно-хлоридных электролитов с относительно низкими концентрациями компонентов раствора ($0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 0.08 \text{ NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$); 2) установить роль добавки глицина в раствор электролита в кинетике процесса электроосаждения, химическом составе покрытия, его морфологии, а также значении выхода по току.

С применением нестационарных электрохимических методов исследований (циклическая вольтамперометрия, вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, хроноамперометрия) установлено, что кинетика процесса электроосаждения цинк-никелевых сплавов из растворов без глицина и с его добавлением одинакова: лимитирующей стадией является диффузионный массоперенос, а стадия переноса заряда является необратимой. По данным рентгеноспектрального микроанализа установлено, что добавление глицина в раствор осаждения в относительно высокой концентрации (0.3 M) способствует увеличению содержания никеля в среднем на 9 ат. %, приводит к повышению качества цинк-никелевых покрытий, которые становятся более гладкими и морфологически однородными (рис. 1).

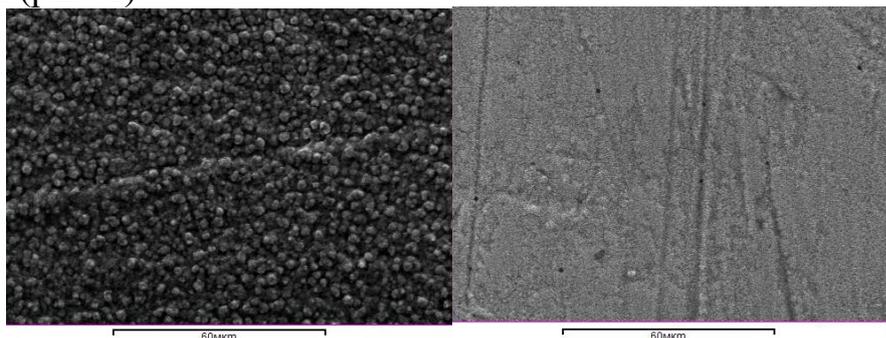


Рисунок 1. СЭМ-изображения поверхности цинк-никелевых покрытий, полученных при потенциале $E_{\text{dep}} = -880 \text{ мВ}$ (по шкале стандартного водородного электрода) в растворе без добавки глицина (слева) и с глицином (справа)

В то же время кулонометрически найдено, что выход по току с добавкой глицина заметно уменьшился, предположительно, вследствие протекания побочных процессов (например, выделение водорода), что, вероятно, обусловлено повышенным содержанием никеля.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА $h\text{-YbFeO}_3/o\text{-YbFeO}_3$

Тиханова С.М.^a, Попков В.И.^b

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

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

e-mail: tihanova.sof@gmail.com

В настоящее время большое количество научных работ посвящено исследованию ортоферритов редкоземельных элементов $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ln}$ и др.) ввиду их практически значимых магнитных [1,2], электрических [3] и фотокаталитических свойств [4]. Материалы на их основе находят широкое применение в области газовых сенсоров [5], твердооксидных топливных элементов [6], устройств магнитной записи [7] и катализаторов [4].

Одним из перспективных направлений применения наноструктурированных ортоферритов редкоземельных элементов и, в частности ортоферрита иттербия, является фотокатализ под действием видимого света [8,9]. В этой области внимание исследователей обращено в сторону Фентоноподобных процессов, которые рассматриваются в качестве высокоэффективного и экологически чистого способа очистки воды от органических загрязнений, например, для очистки сточных вод пищевой и текстильной промышленности. В гетерогенном фотокаталитическом процессе Фентона происходит активация H_2O_2 ионами $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ с образованием высокоактивных гидроксил-радикалов OH^* [10]. Ранее было показано, что наноматериалы на основе ReFeO_3 ($\text{Re}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Y}$, и др.) обладают высокой активностью и эффективностью при разложении ряда органических загрязнений в подобных процессах [11], однако фотокаталитические свойства ортоферрита иттербия и наноконпозитов на его основе в данном процессе практически не исследованы. В связи с этим представляется обоснованным рассмотреть возможность применения нанокристаллов YbFeO_3 в очистке воды. Поскольку данное соединение при комнатной температуре является магнитоупорядоченным, то это позволяет осуществлять его отделение от реакционной смеси приложением магнитного поля.

В рамках данной работы методом растворного горения с последующей термообработкой были получены нанокристаллический наноконпозит $h\text{-YbFeO}_3/o\text{-YbFeO}_3$ и однофазный $o\text{-YbFeO}_3$. Характеризация проводилась с использованием различных методов: рентгеноспектрального микроанализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ^{57}Fe Мессбауэровской спектроскопии и др. Для наиболее перспективных образцов была изучена фотокаталитическая активность в процессе Фентоноподобного окисления водного раствора метилового фиолетового.

На основании проведенного исследования было показано, что образец $h\text{-YbFeO}_3/o\text{-YbFeO}_3$ проявляет большую фотокаталитическую активность, по

сравнению с однофазным o -YbFeO₃, что связано с реализацией гетероперехода, подавляющего обратную рекомбинацию электронно-дырочных пар, образующихся под действием видимого света. Кроме того, был определен механизм формирования h -YbFeO₃ и o -YbFeO₃ из аморфных продуктов горения и рассмотрена перспектива применения полученных нанокompозитов в качестве магнитоуправляемых фотокатализаторов для очистки загрязненных вод.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Y. Albadi, A. A. Sirotkin, V. G. Semenov, R. S. Abiev and V. I. Popkov, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, **69**, 1290–1295.
- [2] A. Sklyarova, V. I. Popkov, I. V. Pleshakov, V. V. Matveev, H. Štěpánková and V. Chlan, *Appl. Magn. Reson.*, DOI:10.1007/s00723-020-01224-y.
- [3] I. I. Makoed, N. A. Liedienov, A. V. Pashchenko, G. G. Levchenko, D. D. Tatarchuk, Y. V. Didenko, A. A. Amirov, G. S. Rimski and K. I. Yanushkevich, *J. Alloys Compd.*, 2020, **842**, 155859.
- [4] K. D. Martinson, I. S. Kondrashkova, S. O. Omarov, D. A. Sladkovskiy, A. S. Kiselev, T. Y. Kiseleva and V. I. Popkov, *Adv. Powder Technol.*, 2020, **31**, 402–408.
- [5] P. Zhang, H. Qin, H. Zhang, W. Lu and J. Hu, *J. Rare Earths*, 2017, **35**, 602–609.
- [6] J. Zhao, C. Li, L. Kong, X. Wu and Y. Ma, *J. Rare Earths*, 2011, **29**, 1066–1069.
- [7] Y. Nagata, S. Yashiro, T. Mitsuhashi, A. Koriyama, Y. Kawashima and H. Samata, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, **237**, 250–260.
- [8] H. Huang, B. Pradhan, J. Hofkens, M. B. J. Roeffaers, J. A. Steele, *ACS Energy Lett.*, 2020, **5**(4), 1107–1123
- [9] J. Liu, F. He, L. Chen, X. Qin, N. Zhao, Y. Huang and Y. Peng, *Mater. Lett.*, 2016, **165**, 263–266.
- [10] J. J. Pignatello, E. Oliveros and A. MacKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2006, **36**, 1–84.
- [11] X. Shi, C. Cui, L. Zhang, J. Zhang and G. Liu, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 16273–16280.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-00414.

**ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ ПРОПИТКИ НА ОСНОВЕ
НОСИТЕЛЯ ИЗ Al₂O₃, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ
Усекеева Е.Р.^а, Набатова А.С.^а**

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: liza.usekeeva@yandex.ru

В последние годы быстроразвивающейся отраслью науки становится нанокатализ, который включает использование наноматериалов для получения катализаторов с 100% селективностью, высокой активностью, низким потреблением энергии и долгим сроком службы.

Необходимо отметить, что Al₂O₃ имеет колоссальные преимущества: теплоизоляционные, огнеупорные, каталитические и адсорбционные свойства нанопорошков Al₂O₃ увеличиваются в несколько раз.

Одним из способов получения наноматериалов является метод растворного горения (SCS), который благодаря экономичности, простоте и высокой производительности привлек большое количество исследователей [1,2].

Для изучения пригодности оксида алюминия (Al₂O₃) в качестве носителя катализатора, он был синтезирован в нестехиометрическом соотношении окислителя к восстановителю (0,6) методом растворного горения. Ниже представлена общепринятая реакция нитрата алюминия с топливом:



В качестве топлива использовался глицин, т.к. в его присутствии объемное сгорание является взрывчатым, без пламени и приводит к образованию сухого порошка с большой площадью поверхности и мягкими агломератами.

В настоящем исследовании катализатор получали методом пропитки оксида алюминия 6-водным нитратом никеля по стандартной методике [3]. Данный метод был выбран на основании того, что он позволяет получить более активный катализатор с большой удельной поверхностью. Так как активным веществом в каталитическом процессе является оксид никеля, можно предположить, что при увеличении содержания нитрата никеля в катализаторе на основе наноразмерного Al₂O₃ его активность будет увеличиваться. Именно поэтому оксид никеля вводили в пропиточный раствор в виде его 6-водного нитрата из расчета 10%, 13,5% в готовом катализаторе. Результаты рентгенофазового анализа до и после термообработки оксида алюминия при 350°C и после пропитки представлены на рис. 1.

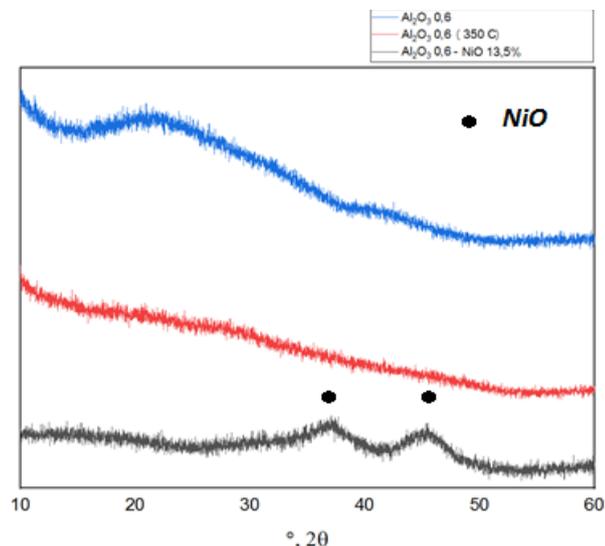


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов Al_2O_3 до и после пропитки NiO 13.5%

Как видно из дифрактограммы, синтезированный методом растворного горения Al_2O_3 представляет собой рентгеноаморфный порошок, а после пропитки и термообработки при 350°C нитратом никеля в образцах наблюдались рефлексы, принадлежащие кубической модификации NiO . В случае уменьшения содержания активного компонента (NiO) до 10% наблюдается аналогичная дифрактограмма.

Значение удельной поверхности в катализаторе, синтезированного методом пропитки (10% NiO), составило $290 \text{ м}^2/\text{г}$ против $12 \text{ м}^2/\text{г}$ для нанопорошка оксида алюминия. Такая значительная разница в удельной поверхности обусловлена тем, что раствор оксида никеля способствует открытию мелких пор в структуре оксида алюминия.

Полученные данные позволяют предположить, что синтезированный методом пропитки катализатор на носителе из наноразмерного оксида алюминия должен обладать высокой каталитической активностью.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Sharma A. Synthesis of alumina powder by the urea-glycine-nitrate combustion process: a mixed fuel approach to nanoscale metal oxides. 2014, **4**, 315-323.
- [2] Sherikar B. N. Synthesis of γ -alumina by Solution Combustion Method Using Mixed Fuel Approach. International Journal of Research in Engineering and Technology, 2013, **25**, 434-438.
- [3] Ещенко Л.С. Технология катализаторов и адсорбентов. Лабораторный практикум. Минск: БГТУ, 2015. 76 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК СИСТЕМЫ Ta-O МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Федоров П.А.^a, Ежов И.С.^a

^a Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29,
e-mail: fedorovpavel99@yandex.ru

Целью работы было получение и исследование тонких плёнок оксида тантала, которые применяются для покрытий в оптических приборах [1], в качестве диэлектрических слоев для микро и нано электроники и могут быть использованы в качестве твердого электролита-сепаратора в твердотельных литий-ионных аккумуляторах (ТТЛИА)[2].

Метод молекулярного наслаивания (МН)[3] в англоязычной литературе известный как Atomic Layer Deposition (ALD) является одной из перспективных технологий получения тонких плёнок, так как позволяет получать покрытия с высокой точностью по толщине на плоских и трехмерных подложках. Суть метода заключается в химическое взаимодействие паров реагента с подложкой и последующей продувкой инертным газом. Благодаря своим особенностям метод имеет хорошую воспроизводимость. [4]

Экспериментальная часть

Оксид тантала получали на установке Picosun R-150 в научной исследовательской лаборатории «Функциональные материалы» СПбПУ в интервале температур от 225 до 350 °С при давлении в реакторе 8 - 12 гПа. В качестве тантал содержащего реагента использовали этоксид тантала Ta(OC₂H₅)₅. Реагент хранили в бутылках из нержавеющей стали (Picohot™ 200, Picosun Oy, Espoo, Finland) и сублимировали при температуре 190 °С. Время импульсов варьировалось от 0,5 до 2 с, удаленная кислородная плазма использовалась в качестве противореагента (окислителя). Мощность плазмы 3000 Вт, частоты 1,9 – 3,2 МГц. Количество циклов для образца 7 составило 1000, для всех остальных 500.

Полученные пленки исследовали такими методами как: спектральная эллипсометрия, рентгенофазовый анализ, рентгеновская рефлектометрия, микрофотографии, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Таблица 1. Результаты исследований

№	Пульс с	Продувка с	Температура реактора °С	Толщина нм	ЭРС ат. % Ta	Скорость роста нм/цикл
1	1	5	225	27,3	16,4	0,055
2	1	5	250	25,1	15,2	0,050
3	0,5	5	300	21,3	14,5	0,043
4	1	5	300	24,3	16	0,049
5	1	10	300	21,9	14,4	0,044
6	1	15	300	23,6	15,4	0,047

№	Пульс с	Продувка с	Температура реактора °С	Толщина нм	ЭРС ат. % Ta	Скорость роста нм/цикл
7	1,5	5	300	46,3	26,2	0,046
8	1,5	10	300	25,1	16,2	0,050
9	2	5	300	23,2	15,2	0,046
10	1	5	350	23,4	15,8	0,047

Методы анализа результатов

Для оценки прироста за цикл, толщину полученных пленок исследовали методом спектральной эллипсометрии.

Анализ приростов за цикл в зависимости от некоторых параметров синтеза (время напуска реагента, время продувки) показал малое влияние. Средний прирост за циклы составил – 0,046 нм/цикл.

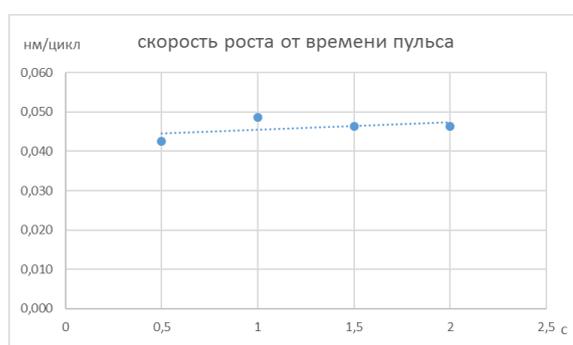


Рисунок 1. График скорости роста от времени импульса

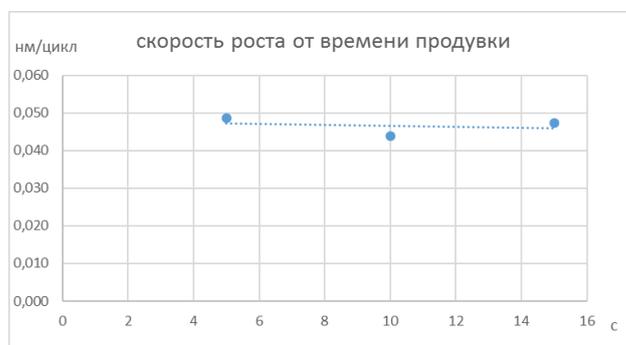


Рисунок 2. График скорости роста от времени продувки

Температурная зависимость скорости роста от температуры реактора показывает уменьшение от 0,055 до 0,047 нм/цикл при повышении температуры от 225 °С до 350 °С. Полученная зависимость находится в соответствии с литературными данными [5].

Рентгенофазовый анализ показал, что полученные пленки аморфны. Рентгеновская рефлектометрия показала, что значения плотности пленки 7,98 г/см³ близки к кристаллическому Ta₂O₅ 8,23 г/см³. Пленки обладают низкой шероховатостью порядка 0,001 мкм.

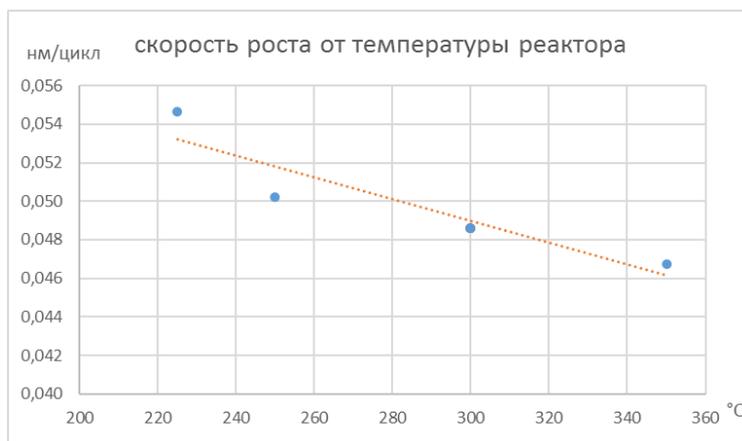


Рисунок 3. График скорости роста от температуры реактора

N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Profile	Grading	Density T	Density B
1	1	Ta2O5	density	46.8278	0.0010	Sinusoidal	10	7.98235	7.60338
SUB	1	Si	density	0.0000	0.6257	No Gradient	0	2.32910	2.32910

Рисунок 4. Рентгенофазовый анализ образца 7

Микрофотографии пленок оксида тантала представлены на рисунке 5. На снимках видно, что плёнки гладкие, без видимых дефектов.

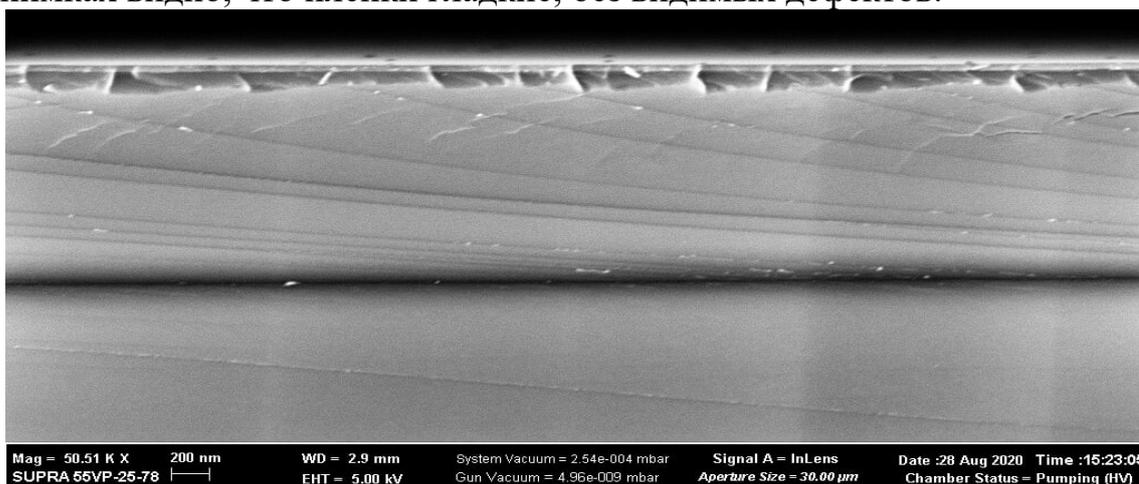


Рисунок 5. Микрофотография плёнки образца 7 вид сбоку

С использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было подтверждено наличие тантала и кислорода в плёнке с соотношением Ta:O=1:2,7, что примерно соответствует соотношению тантала к кислороду в Ta₂O₅. Кроме того, стоит отметить, что при синтезе использовали реагент в котором тантал находится в пятивалентном состоянии. Таким образом, можно сделать вывод, что и в полученных пленках системы Ta-O его валентность сохраняется.

Выводы

Во всех экспериментах получилась аморфная плёнка Ta₂O₅, плотностью 7,98 г/см³ и низкой шероховатостью 0,001 мкм.

Скорость роста плёнки практически не зависит от времени пульса или продувки. Повышение скорости роста с понижением температуры реактора связано с конденсацией паров прекурсора. [6]

Наибольшие скорости роста для образцов находящихся в окне МН это 0,050 образца 8 и 0,049 образца 4. Так как у образца 4 время цикла значительно меньше 6 с в сравнении с образцом 8 11,5 с, то наиболее оптимальными условиями получения являются условия образца 4.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pfeiffer K. et al. Antireflection coatings for strongly curved glass lenses by atomic layer deposition // *Coatings*. 2017. Vol. 7, № 8. P. 1–12.
- [2] Rosnagel S.M., Sherman A., Turner F. Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ta and Ti for interconnect diffusion barriers // *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 2000. Vol. 18, № 4. P. 2016.
- [3] Aleskovskii V.B., Koltsov S.I. Some characteristics of molecular layering reactions (in Russian) // *Abstract of Scientific and Technical Conference of the Leningrad Technological Institute by Lensovet*. 1965.
- [4] Maximov M. et al. Atomic layer deposition of lithium-nickel-silicon oxide cathode material for thin-film lithium-ion batteries // *Energies*. 2020. Vol. 13, № 9.
- [5] Knoops H.C.M. et al. Atomic layer deposition for GaN power semiconductors // *CS MANTECH 2015 - 2015 International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology*. 2015. 169–171 p.
- [6] Han J.H. et al. Growth of tantalum nitride film as a Cu diffusion barrier by plasma-enhanced atomic layer deposition from bis((2-(dimethylamino)ethyl)(methyl)amido)methyl(tert-butylimido)tantalum complex // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 362. P. 176–181.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований 0784-2020-0022

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ
Федорова К.А.^а, Горкина Т.Е.^а, Суставова Т.А.^а, Липин В.А.^а**

^а Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Россия, 198095, Санкт-Петербург,
ул. Ивана Черных, 4
e-mail: ksuchayka@mail.ru

Повышение эффективности очистки сточных вод является актуальной задачей любого промышленного предприятия. Сродство полиамфолитов к природным и растительным белкам позволяет их использовать в качестве биоматериалов, а также в качестве флокулянтов и ионообменной смолы на водоочистных предприятиях [1-4]. В связи с этим целью работы являлось получение полиамфолитов на основе сильного основания и слабой кислоты, которые потенциально могут иметь высокую устойчивость к различным значениям рН и ионному составу.

Полиамфолиты были получены на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов (этилендиамин (ЭДА), 1,3-диаминопропан (ПДА)) [5]. Их строение определялось с помощью ИК-спектроскопии. Были изучены основные физико-химические свойства полученных полиамфолитов, в частности влияние рН и ионного состава водных растворов на конформационное состояние макромолекул полимеров.

Проведенное потенциометрическое титрование полиамфолитов в водном (рис.1) и водно-солевом растворе (рис.2) показало, что конформационное состояние не изменяется в диапазоне рН =4-12, за исключением изоэлектрической точки, в которой полимеры осуществляют переход из полианиона в полицивиттерийон. В присутствии сильного электролита вязкость этих полимеров незначительно меняется, что вероятнее всего связано с экранирующим действием между ионами натрия и хлора и заряженными группами полиамфолитов. При этом конформационное состояние остается таким же устойчивым, а в изоэлектрической точке вязкость полимеров принимает максимальное значение. Такая устойчивость может быть связана с тем, что конформационное состояние стабилизируется внутриионными связями.

Сравнительный анализ свойств показал, что полиамфолит на основе ПДА обладает большей вязкостью, чем полиамфолит на основе ЭДА, что может быть обусловлено увеличением числа углеродов в цепи полимера. Высокая вязкость полиамфолитов свидетельствует о разворачивании макромолекулы полимера, а, следовательно, и о высокой эффективности действия при флокуляции.

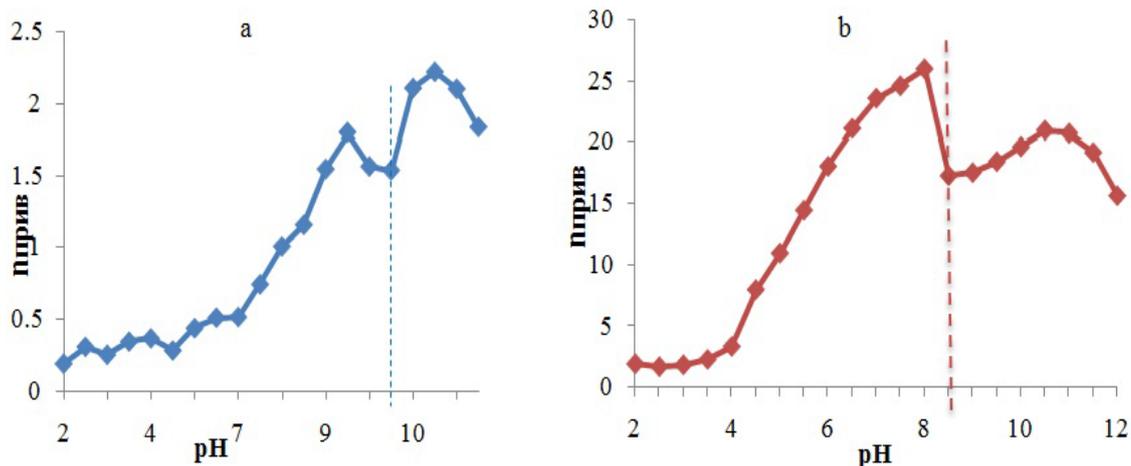


Рисунок 1. Зависимость приведенной вязкости от рН полиамфолита на основе ЭДА(а) и ПДА(б) в водном растворе

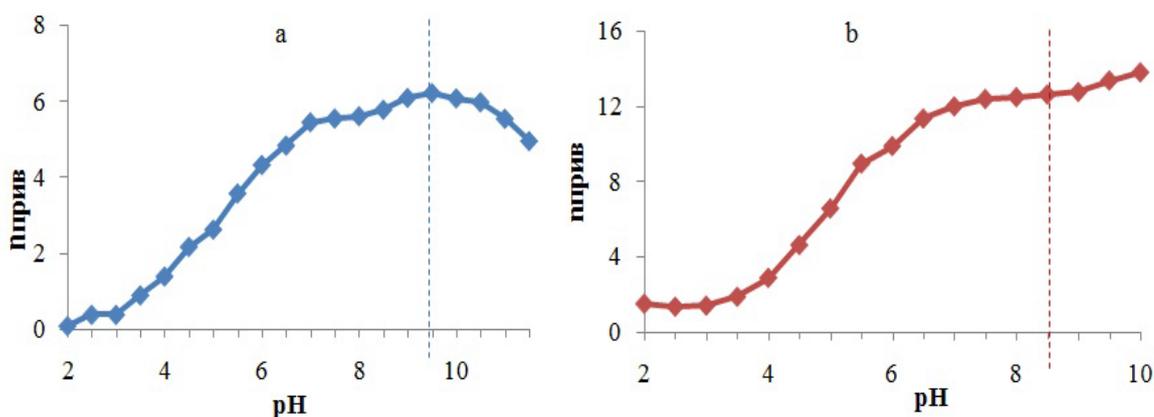


Рисунок 2. Зависимость приведенной вязкости от рН полиамфолита на основе ЭДА(а) и ПДА(б) в 0,01Н растворе NaCl

Полученные полиамфолиты могут быть использованы в различных областях промышленности для очистки сточных вод и в процессах, рН и ионный состав которых может меняться.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kudaibergenov S.E. *Advances in polymer science*, 1999, **144**, 115.
- [2] Горкина Т.Е., Иркова А.С., Суставова Т.А., Липин В.А. V Всероссийская студенческая конференция с международным участием, посвященная Международному году Периодической таблицы химических элементов, 2019, СПб, 28.
- [3] Горкина Т.Е., Суставова Т. А., Липин В.А. VI Международная научно-техническая конференция Научно-технические технологии функциональных материалов, 2019, СПб, 21.
- [4] Ouerghemmi S., Dimassi S., Tabary N., Leclercq L., Degoutin St., Chai F., Pierlot Ch., Cazaux Fr., Ung A., Staelens J.-N., Blanchemain N., Martel B. *Carbohydrate polymers*, 2018, 8.
- [5] Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., Горкина Т.Е. *Патент РФ 2714670*, 2020.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Франк В.М.^а, Федоренко Н.Ю.^б, Мякин С.В.^а, Шилова О.А.^{а,б}

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

^б Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
e-mail: veronikafrank97@gmail.com

Одним из наиболее эффективных подходов к сравнительному анализу кислотно-основных свойств поверхности частиц материалов в зависимости от состава, условий синтеза, подготовки и хранения является анализ изменения рН суспензий с течением времени после погружения в воду образцов исследуемых материалов.

В данной работе был проведен сравнительный анализ ксерогелей на основе систем ZrO_2-CeO_2 , $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, полученных методом совместного осаждения гидроксидом, для которых показана возможность варьирования характеристик поверхности от выраженной льюисовской кислотности.

Для системы ZrO_2-CeO_2 наблюдается резкое снижение рН в первые 10-30 секунды погружения за счет взаимодействия воды с катионами металлов (наиболее выраженная льюисовская кислотность).

Более плавное снижение рН характерное для систем $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ указывает на присутствие на их поверхности кислотных центров Бренстеда, т.е. гидроксильных групп кислотного типа (группы М-ОН, диссоциирующие с отщеплением протонов).

Сочетание данных видов обработки приводит к тому, что для системы ZrO_2-CeO_2 снижение рН становится менее выраженной, а для других систем, наоборот, наблюдается даже рост рН.

Механизм данных явлений находится еще в процессе исследования и возможной причиной наблюдаемого изменения состояния поверхности является то, что «старение» приводит к накоплению поверхностных дефектов, а последующая низкотемпературная и ультразвуковая (УЗ) обработка – к их «активации» с образованием бренстедовских центров (ОН-групп) как кислотного (ZrO_2-CeO_2), так и основного ($ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$) типа.

Полученные результаты перспективны для разработки методов управления характеристиками поверхности материалов с целью регулирования их свойств [1].

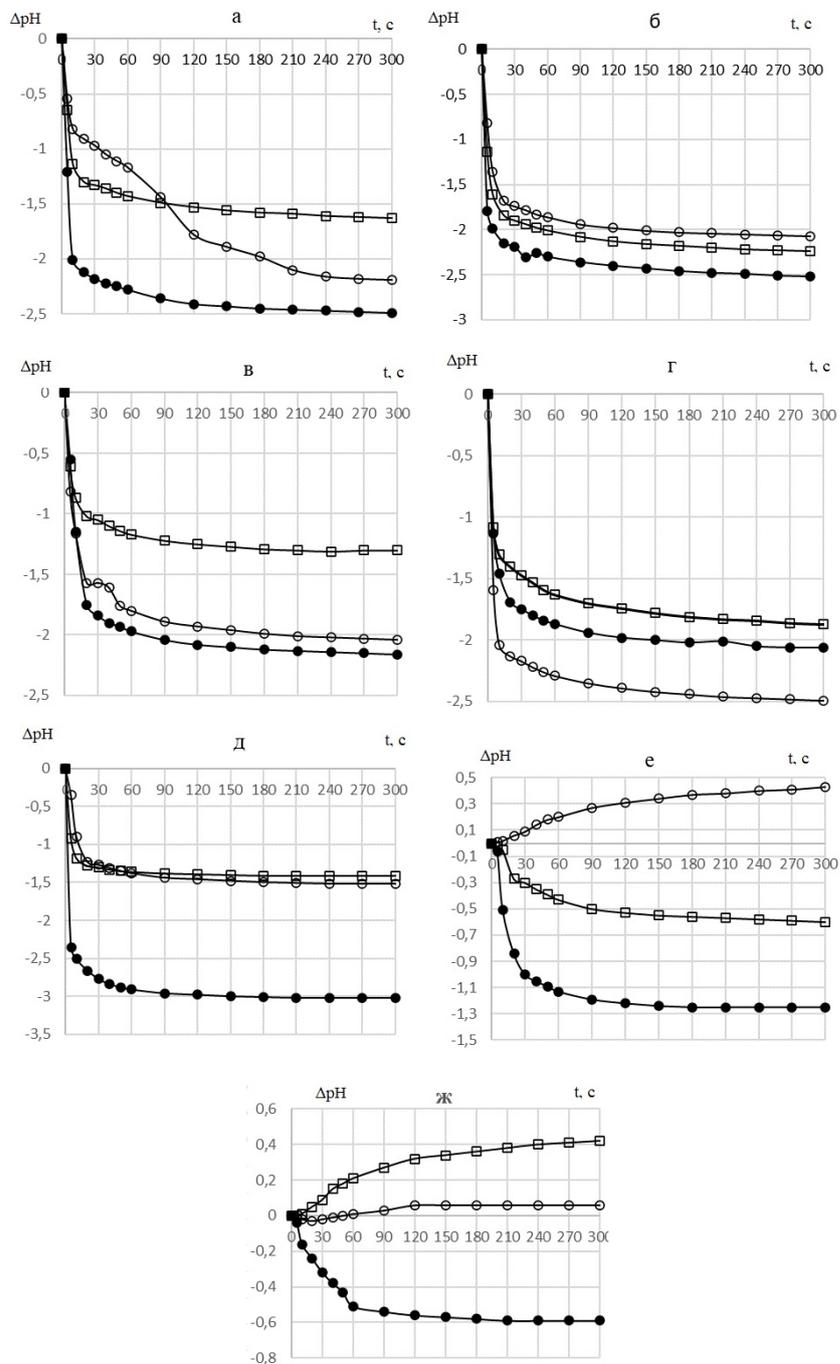


Рисунок 1. Кинетика изменения pH водных суспензий образцов в системах ZrO_2-CeO_2 (\bullet), $ZrO_2-Y_2O_3$ (\circ), и $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ (\square) без применения какой-либо обработки (а), после старения в маточном растворе (б), низкотемпературной обработки (в), УЗ обработки (г), сочетания низкотемпературной и УЗ обработки (д), «старения» с последующей низкотемпературной обработкой (е) и старения с последующей низкотемпературной и УЗ обработкой (ж)

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Федоренко Н.Ю., Мякин С.В., Франк В.М. и др. *Физ. и хим. стекла*, 2020, **46** (2), 206

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

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА СОРБЦИЮ КВЕРЦЕТИНА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ МАТЕРИАЛОМ

Хлуднева А.С.^а, Карпов С. И.^а

^а Воронежский государственный университет, Россия, 394018
г. Воронеж, Университетская площадь, 1
e-mail: a-kh-01@yandex.ru

Введение. Сорбционные процессы находят применение в очистке промышленных газов и жидкостей, продуктов пищевой промышленности, получении лекарств, хроматографическом разделении и анализе смесей. В литературе описано применение цеолитов, неорганических синтетических сорбентов, активированных углей и продуктов их химической модификации, полимерных сорбентов, а также ионообменных смол. Упорядоченные мезопористые кремнезёмы, впервые полученные в начале 90-х гг. XX века [1], представляют особый интерес благодаря своим свойствам: высокой площади поверхности ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$), упорядоченной структуре мезопор, возможности варьирования гидрофильно-гидрофобных свойств путём модификации поверхности, термальной, гидротермальной и гидролитической стабильности, что обуславливает их перспективность использования в различных областях, например, катализе, медицине, разделении веществ, контроле загрязнений окружающей среды.

Изменение состава раствора может существенно влиять на сорбционные свойства кремнезёмов, их селективность к веществам, равновесные и кинетические параметры сорбции. Ранее этот вопрос на упорядоченных мезопористых кремнезёмах практически не рассматривался. В связи с этим цель работы состоит в изучении зависимости сорбционной ёмкости наноструктурированного материала МСМ-41 при сорбции кверцетина при варьировании состава растворителя ацетонитрил – вода.

Объекты исследования. МСМ-41 – наиболее известный представитель упорядоченных мезопористых кремнезёмов. Имеет высокоразвитую гексагональную пористую структуру с контролируемым размером пор в интервале 2-10 нм. На поверхности материала находятся свободные и связанные водородными связями силанольные группы.

Кверцетин относится к полифенольным веществам, обладает антиоксидантными, противовоспалительными и другими свойствами, оказывая влияние на многие физиологические процессы, протекающие в организме человека [2].

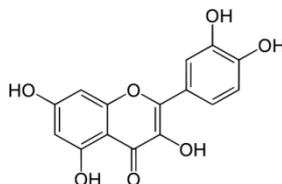


Рисунок 1. Кверцетин

Обсуждение результатов. Равновесные параметры сорбции могут зависеть не только от природы сорбента, но и от состава раствора, природы взаимодействий сорбат-сорбент, сорбат-растворитель, растворитель-сорбент.

Как показано авторами [3], при варьировании состава раствора изменяется характер взаимодействий кверцетина с растворителем, что отражается, прежде всего, в изменении строения сольватных оболочек, которые во многом определяют кинетику и термодинамику процессов, в том числе сорбционных. Вследствие того, что практически отсутствуют данные о характере изменения равновесных параметров сорбции флавоноидов на кремнеземах, нами была изучена зависимость сорбционной ёмкости материала МСМ-41 при сорбции кверцетина при варьировании состава растворителя.

Таблица 1. Поверхностные и структурные свойства материала МСМ-41

S_{BET} , м ² /г	d_p , нм	V_p , см ³ /г
930	3,8	1,2

В таблице 1 приведены результаты определения поверхностных и структурных свойств материала МСМ-41 методом низкотемпературной (Т=77 К) адсорбции/десорбции азота. На рис. 2 – твердофазная рентгеновская дифрактограмма МСМ-41 с характерными рефлексами, соответствующими гексагональной структуре.

Как видно из рис. 3, зависимость сорбционной ёмкости от состава растворителя имеет нелинейный характер, минимальное значение сорбционной ёмкости (0,7 мкмоль/г) наблюдается при 85%-ном содержании ацетонитрила в водно-ацетонитрильной смеси, при дальнейшем увеличении его содержания количество сорбированного вещества резко возрастает. Максимальная сорбционная ёмкость соответствует нижней границе изучаемого интервала (20% ацетонитрила в водно-ацетонитрильной смеси, Q=4,65 мкмоль/г). Дальнейшее рассмотрение не проводилось в связи с низкой растворимостью кверцетина в воде. Изменение количества сорбированного вещества связано с изменениями поверхности сорбента, что видно на ИК-спектрах материала после проведения сорбции (рис. 4).

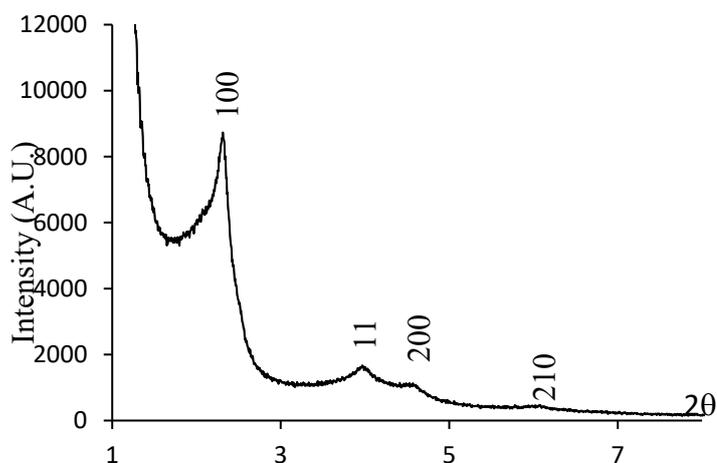


Рисунок 2. Твердофазная рентгеновская дифрактограмма мезопористого материала МСМ-41

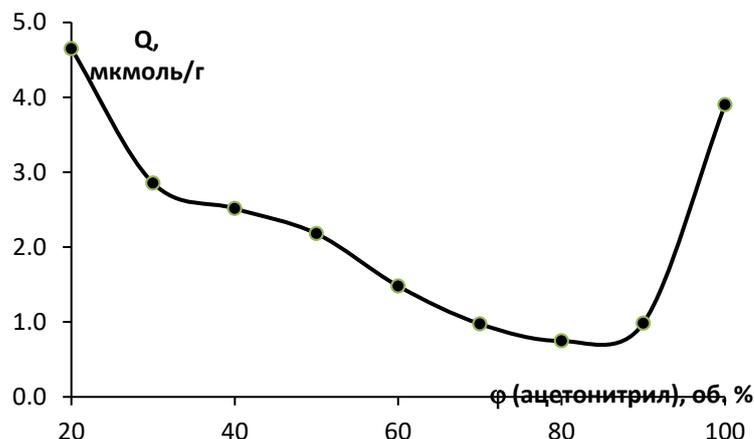


Рисунок 3. Зависимость сорбционной ёмкости при сорбции кверцетина ($c=1,40 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) материалом типа МСМ-41 из водно-ацетонитрильных растворов от концентрации ацетонитрила в растворе.

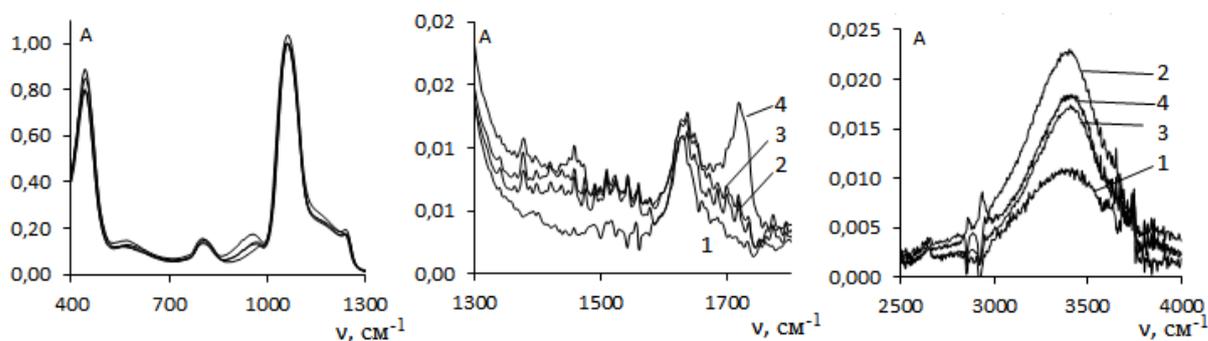


Рисунок 4. ИК-спектры МСМ-41 до (1) и после сорбции при различном содержании ацетонитрила в водно-ацетонитрильной смеси: 2- 30 об.%; 3 – 60 об.%; 4 – 90 об.%.

Увеличение оптической плотности при волновом числе 950 см^{-1} связано с увеличением деформационных колебаний в молекулах воды с повышением её содержания в растворе. Аналогичная зависимость наблюдается в области волновых чисел $3000\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям О-Н. Таким образом, гидратация сорбента в большей степени происходит при больших содержаниях воды, что приводит к изменению сорбционных свойств материала.

Выводы. Зависимость сорбционной ёмкости от состава растворителя имеет нелинейный вид. Причём минимальное количество сорбированного вещества соответствует 85%-ному содержанию ацетонитрила, при дальнейшем его увеличении сорбционная ёмкость резко возрастает. Это связано с изменениями поверхности сорбента, а также сольватных оболочек кверцетина.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. S. Beck [et al.]. J. Am. Chem. Soc. 1992, **114**, 10834.
- [2] K. Ferenczyova, B. Kalocayova, M. Bartekova. Int. J. Mol. Sci. 2020, **21**, 1585.
- [3] M. Faraji, A. Farajtabar. J. Serb. Chem. Soc. 2020, **85** (2), 227.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АПАТИТОВ

Хребтова И.А.^a, Стасенко К.С.^a, Буланов Е.Н.^a

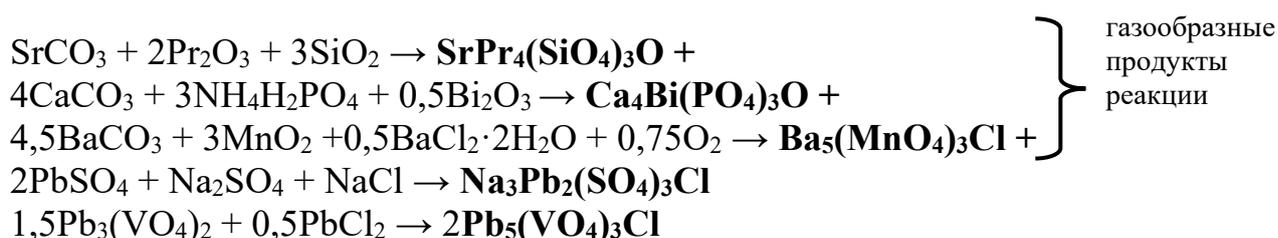
^a Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,
603950 Россия, Нижний Новгород, пр-т Гагарина, 23,
e-mail: ira1999khrebtova@mail.ru

Соединения, относящиеся к структурному классу апатита, имеют общую формулу $M_5(АO_4)_3X$, где М – катионных различных степеней окисления (от +1 до +4) в различных сочетаниях; А – атомы, образующие, как правило, тетраэдрические группы с кислородом (например, Si, P, S и др.; в позиции X обычно находятся галогены, гидроксил-ионы или кислород [1,2]). Апатиты представляют интерес в связи с разнообразным применением практически во всех сферах деятельности человека. Они используются как искусственные биоактивные материалы, катализаторы, решетки для люминофоров, неорганические пигменты [3-5], газовые сенсоры, проводники из оксидных ионов и матрицы для захоронения радиоактивных отходов. Для создания материалов с заданными свойствами на основе данных соединений необходимо накапливать данные о физико-химических характеристиках веществ (термодинамические и теплофизические свойства, особенности структуры). Изучение теплоемкости веществ позволяет рассчитать термодинамические функции, необходимые, в том числе, для моделирования создания и эксплуатации таких систем.

Термодинамические исследования соединений со структурой апатита встречаются крайне редко, что затрудняет решение реальных практических задач, в том числе из-за невозможности прогнозирования поведения вещества в реальных условиях.

Представленное исследование было направлено на поиск принципиальных различий в поведении апатитов с разными тетраэдрическими группами AO_4 (А – Si, P, Mn, S, V) в рамках измерения низкотемпературной изобарной теплоемкости [6-10].

Образцы исследуемых соединений были синтезированы твердофазным методом. Процесс проводили в фарфоровом тигле, в который загружали реакционные смеси и прокачивали с диспергированием в агатовой ступке каждые 2 ч. Синтез соединений проводили в соответствии с уравнениями реакций, представленных ниже:



На рисунке 1 представлены температурные зависимости изобарной теплоемкости рассматриваемых соединений.

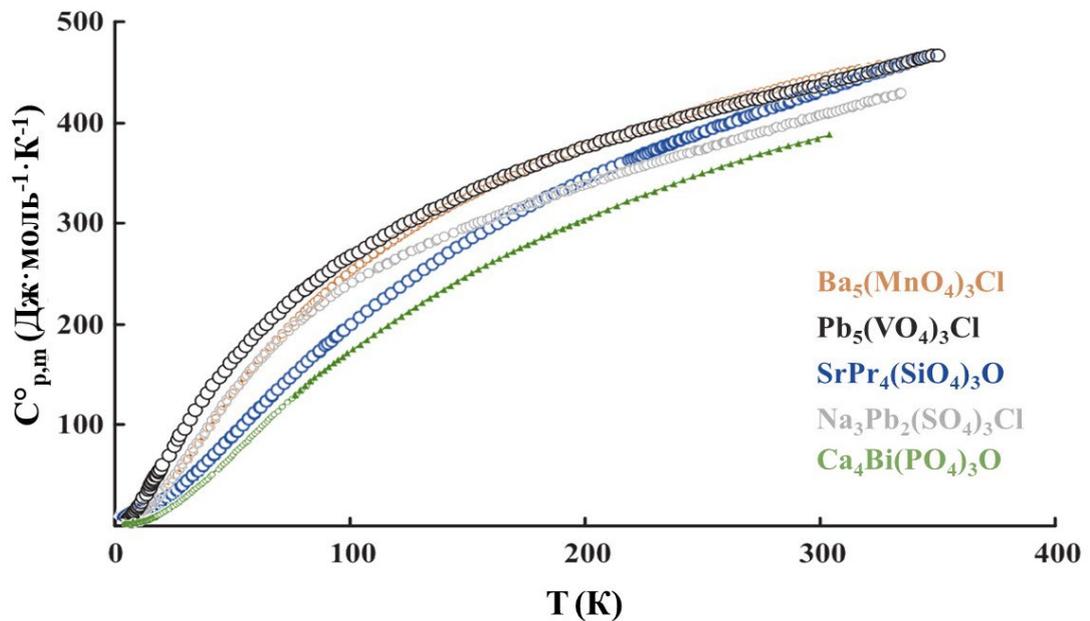


Рисунок 1. Температурные зависимости изобарных теплоемкостей изученных соединений

Стоит отметить, что теплоемкость соединений $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ и $\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ постепенно увеличивается с ростом температуры и не проявляет никаких особенностей до 350 К. Для соединений состава $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, $\text{Ca}_4\text{Bi}(\text{PO}_4)_3\text{O}$, $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}$ при температуре ниже ~ 15 К наблюдаются аномальные значения теплоемкости (рисунок 2). Увеличение теплоемкости ниже указанной температуры предположительно может быть связано с спиновым упорядочением магнитных ионов Mn, Pr и Bi в области низких температур.

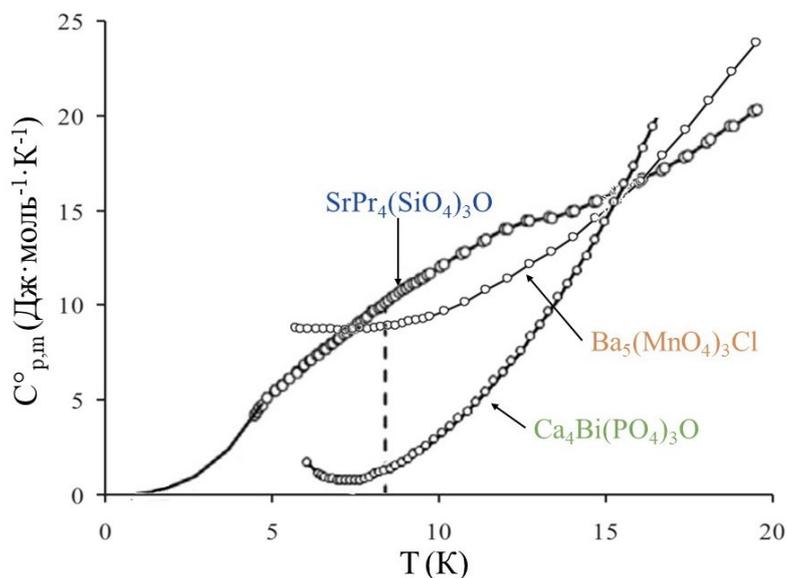


Рисунок 2. Аномальное поведение температурных зависимостей изобарных теплоёмкостей некоторых апатитов

Подобные эффекты наблюдались и описывались ранее для соединений со структурой типа перовскита, например, $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$ [11], NaGdTlO_4 и $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [12], и объясняли спиновым упорядочением магнитных ионов Gd^{3+} или Co^{3+} : в таких материалах проявляются фазовые переходы типа

«магнитный беспорядок-порядок» в области низких температур, т.е. низкотемпературные теплоемкости этих соединений не подчиняются теории Дебая.

Однако для большинства Vi -содержащих соединений, исследованных ранее, не было зафиксировано каких-либо аномалий в низкотемпературном диапазоне теплоемкости, за исключением ViFeO_3 со структурой феррита, у которого наблюдались аналогичные особенности [13]. Увеличение теплоемкости ниже 8 К объясняется вкладом фононов висмута или, с другой стороны, эффектом стереохимически активных электронов неподеленной пары $6s^2$, который будет давать основной вклад в низкотемпературную решеточную теплоемкость.

Проведенные исследования показывают, что при поиске новых химических основ материалов среди соединений со структурой апатита нельзя ограничиваться исключительно их кристаллохимической (дефектность, полиморфизм) и физико-термической (тепловое расширение) характеристикой, а необходим комплексный термодинамический подход в максимально широком интервале температур, что может привести к открытию новых свойств и объяснению нетипичных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] White T., Ferraris C., Kim J., Srinivasan M. *Mineral. Geochem.*, 2005, **57**, 307.
- [2] Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C., et al. *Eur. J. Mineral.*, 2010, **22**, 163.
- [3] Pietak A.M., Reid J.W., Stott M.J., Sayer M. *Biomaterials*, 2007, **28**, 4023.
- [4] Matsumura Y., Sugiyama S., Hayashi H., Moffat J.B. *J. Solid State Chem.*, 1995, **114**, 138.
- [5] Medina E.A., Li J., Stalick J.K., Subramanian M.A. *Solid State Sci.*, 2016, **52**, 97.
- [6] Knyazev A.V., Bulanov E.N., Smirnova N.N., et al. *Thermochim. Acta*, 2011, **515**, 79.
- [7] Knyazev A.V., Bulanov E.N., Smirnova N.N., et al. *Thermochim. Acta*, 2014, **596**, 1.
- [8] Knyazev A.V., Bulanov E.N., Smirnova N.N., et al. *J. Chem. Thermodyn.*, 2017, **108**, 38.
- [9] Bulanov E.N., Korshak K.S., Lelet M.I., et al. *J. Chem. Thermodyn.*, 2018, **124**, 74.
- [10] Knyazev A.V., Bulanov E.N., Smirnova N.N., et al. *J. Chem. Thermodyn.* 2019, **129**, 30.
- [11] Akiyama K., Aoyama H., Abe N., et al. *J. Thermal Anal. Calorim.*, 2005, **81**, 583.
- [12] Markin A.V., Sankovich A.M., Smirnova N.N., Zvereva I.A., *J. Chem. Eng. Data*, 2015, **60(11)**, 3069.
- [13] Wang Y., Saal J.E., Wu P., et al. *Acta Mater.*, 2011, **59**, 4229.

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ГРАФЕНОМ НА МЕЖФАЗНЫЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИТОВ
СОСТАВА ВаTiO₃ – ЦЭПС**

Чекуряев А.Г.^а, Сычев М.М.^а, Мякин С.В.^а

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

Разработка полимерных композитов с высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ) является важной задачей при создании устройств хранения энергии высокой емкости, защитных диэлектрических слоев, используемых в конструкции таких устройств как пленочные конденсаторы, гибкие электролюминесцентные панели. Такие композиты создаются на основе специальных полимеров с высокими значениями ϵ в сочетании с сегнетоэлектрическими наполнителями при условии обеспечения межфазных взаимодействий, способствующих равномерному распределению наполнителя в матрице с образованием системы связей между его частицами. Свойства поверхности наполнителя и его межфазное взаимодействие со связующим оказывают заметное влияние на электрические характеристики композиционных материалов. В [1] была показана возможность управления свойствами диэлектрических композиционных материалов за счет модифицирования поверхности вводимого в их состав наполнителя с использованием различных методов, обеспечивающих регулирование межфазных взаимодействий в системе наполнитель – связующее.

В данной работе улучшение диэлектрических свойств композитов на основе цианэтилового эфира поливинилового спирта (ЦЭПС) и дисперсного титаната бария (ВаTiO₃) достигнуто за счет декорирования поверхности наполнителя малослойными нанопластинами графена [2]. Установлен нелинейный характер зависимости характеристик поверхности титаната бария и диэлектрических свойств композитов от количества графена, осаждаемого на поверхность титаната бария. Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов было установлено, что зависимость содержания ряда активных центров на поверхности ВаTiO₃ от количества вводимого графена в интервале 0.2 – 3.2 мг/г также имеет нелинейный характер. Сочетание повышенной диэлектрической проницаемости при наименьших диэлектрических потерях наблюдаются при повышенном содержании льюисовских кислотных центров ($pK_a > 14$, катионы металла) и максимальном содержании бренстедовских центров с $pK_a \sim 5$ (гидроксильные группы слабокислого типа), способных к взаимодействию с полимерной матрицей. Показано, что величина ϵ композита может аппроксимироваться модифицированной формулой Лихтенеккера:

$$\epsilon^{a+b*Q(5,0)} = \epsilon_1 \varphi_1^{a+b*Q(5,0)} + \epsilon_2 \varphi_2^{a+b*Q(5,0)} \quad (1)$$

где m_1 и m_2 – безразмерные коэффициенты, ϵ_1 , ϵ_2 – диэлектрические проницаемости компонентов, φ_1 , φ_2 – их объемные доли, %; $Q(5.0)$ –

параметр, отражающий интенсивность межфазных взаимодействий, в данном случае содержание брэнстедовских центров с $pK_a \sim 5$, мкмоль/г.

Экспериментальные данные, аппроксимированные по полученной формуле, имеют коэффициент корреляции 0,93, что говорит о применимости предложенного подхода для описания таких систем (рис. 1).

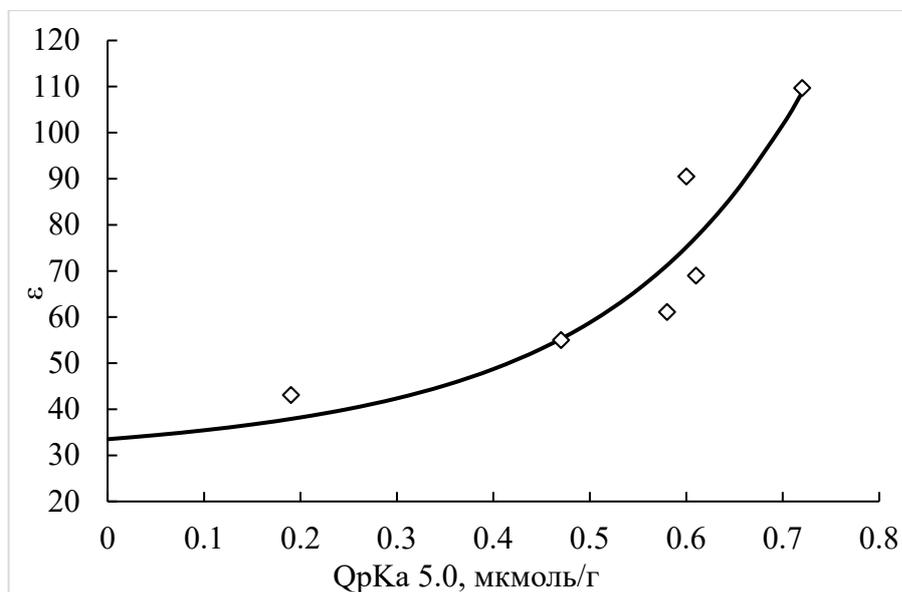


Рисунок 1. Зависимость диэлектрической проницаемости композитов от содержания брэнстедовских центров с $pK_a \sim 5$ на поверхности модифицированного графеном титаната бария

Выведенная модифицированная формула Лихтеннекера позволяет описывать полученные экспериментальные данные с большим коэффициентом корреляции и прогнозировать характеристики получаемых композитов на основании функционального состава поверхности их наполнителя.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сычев М.М. Дисс. на соиск. уч. степени доктора техн. наук: Научные основы управления свойствами композиционных пленок для электролюминесцентных устройств / Санкт-Петербург. – 2013. – 281с.
- [2] Мякин С.В., Чекуряев А.Г., Голубева А.И., Сычев М.М., Лукашова Т.В. *Известия СПбГТИ(ТУ)*, 2019, №49(75), 65.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-07-00740.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АКТИВАЦИИ КАТОДОВ
С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЛИТИЯ
Чернявский В.А.^a, Коробов Д.Д.^a**

^a Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29
e-mail: vlad.djxdr@gmail.com

Оксиды переходных металлов с повышенным содержанием лития перспективный материал для создания литий-ионных аккумуляторов с высокой удельной ёмкостью. Данный катодный материал представляет собой композит, состоящий из твердого раствора двух фаз: LiMO_2 , принадлежащей к тригональному кристаллическому семейству и имеющей пространственную группу симметрий $R\bar{3}m$, и Li_2MnO_3 (также можно записать как $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$), принадлежащей к моноклинному кристаллическому семейству и имеющей группу симметрий $C2/m$ [1,2]. Однако данный материал специфичен и требует особой процедуры зарядки на первых циклах для получения высоких емкостных характеристик, называемой активацией. В ряде работ было установлено, что во время такой процедуры фаза Li_2MnO_3 становится электрохимически активной и вносит дополнительную емкость в систему [3].

В данной работе процесс активации исследовался методом циклической зарядки/разрядки на стенде Neware CT-3008. Были синтезированы два типа образцов: $\text{Li}_{1.20}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$, и легированный калием – $\text{Li}_{1.15}\text{K}_{0.05}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$. Синтез катодного материала, изготовление электродов и сборка батарей производились по разработанному ранее методикам, описанным в работе [4,5].

Электрохимические испытания проводились по схеме, представленной в Таблице 1 (где X = 4,5; 4,6; 4,7; 4,8) при токах заряда/разряда 0,2, 0,5, и 1 мА.

Таблица 1. Программа электрохимических испытаний образцов

Зарядка до 4,2 В	Разрядка до 2,5 В
Зарядка до 4,4 В	Разрядка до 2,5 В
Зарядка до X В	Разрядка до 2,5 В
Зарядка до 4,4 В	Разрядка до 2,5 В
Зарядка до 4,2 В	Разрядка до 2,5 В
Циклическая зарядка/разрядка до напряжения X В/2,5В	

При разных токах материал показывал разную ёмкость. При токе 0,2 мА максимальная удельная ёмкость данного материала составила 235 мАч/г для материала без добавления калия и 230 мАч/г для легированного; при 0,5 мА 230 и 195 мАч/г; для 1 мА – 175 и 185 мАч/г.

В результате работы было обнаружено, что при повышении тока снижается ёмкость материала и увеличивается напряжение, при котором происходит активация. Легирование калием также повышает напряжение

активации, но в меньшей степени, чем повышение тока и повышает стабильность материала при повышенных токах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Thackeray, M.M.; Johnson, C.S.; Vaughey, J.T.; Li, N.; Hackney, S.A.
- [2] *J. Mater. Chem.* 2005, **15**, 2257–2267
- [3] Jarvis, K.A.; Deng, Z.; Allard, L.F.; Manthiram, A.; Ferreira, P.J.
- [4] *Chem. Mater.* 2011, **23**, 3614–3621
- [5] Amalraj, F.; Kovacheva, D.; Talianker, M.; Zeiri, L.; Grinblat, J.; Leifer, N.; Goobes, G.; Markovsky, B.; Aurbach, D.
- [6] *Electrochem. Soc.* 2010, **S19**, 157
- [7] Korobov D.D., Mitrofanov I.V., Pushnitsa K.A., Kim A.E., Koshtyal Yu.M., Pechen L.S., Popovich A.A., Maximov M.Yu. *Mater. Today Proc. Elsevier Ltd*, 2020. **30(3)**,778-783
- [8] Kolchanov D.S., Mitrofanov I.V., Kim A.E., Koshtyal Y.M., Rumyantsev A., Sergeeva E., Vinogradov A., Popovich A.A., Maximov M.Y. *Energy Technol.* 2020, **8**, 1901086

Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований 0784-2020-0022.

ПОЛУЧЕНИЕ СУСПЕНЗИИ НАНОАЛМАЗОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ (II)

Чижикова А.С.^{а,б}, Юдина Е.Б.^б

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

^б Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия, 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
e-mail: anastasia.chizhikova@mail.ru

Алмазные наночастицы, получаемые методом детонационного синтеза, так называемые детонационные наноалмазы (ДНА), в последние годы привлекают все больший интерес материаловедов возможностью разнообразных применений [1]. Наличие на поверхности ДНА функциональных групп (карбокисильные, гидроксильные) позволяет изменять их физико-химические свойства путем модификации поверхности ионами металлов [2, 3, 4]. Применение ионов меди для такой модификации представляет особый интерес, поскольку парамагнитные ионы меди могут легко идентифицироваться методом электронного парамагнитного резонанса.

Задачей данного исследования являлась модификация поверхности частицы ДНА ионами меди (II) в ходе реакции ионного обмена с карбокисильными группами и определение ионообменной емкости частицы ДНА для двухвалентных переходных металлов.

Модификацию осуществляли смешиванием суспензии ДНА с раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в ультразвуковой ванне. Образец центрифугировали с последующим удалением надосадочной жидкости и добавлением деионизованной воды до первоначального объема после каждого центрифугирования. Суспензия высушивалась в роторном испарителе.

На рис. 1 представлено распределение частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами меди(II) (ДНА-Cu) по размерам, полученное методом динамического рассеяния света (ДРС), по сравнению с распределением по размерам частиц исходного ДНА.

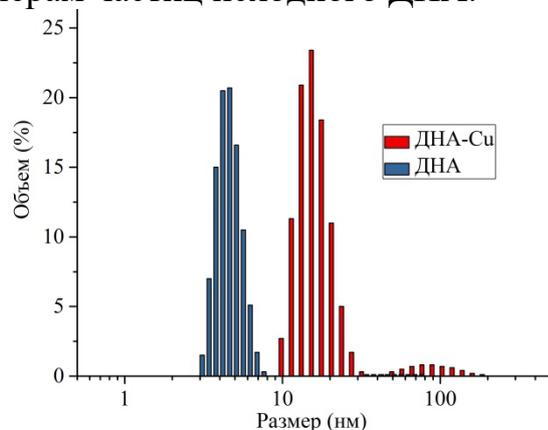


Рисунок 1. Распределение частиц образца ДНА-Cu, полученное методом ДРС

Исходный размер частиц ДНА составлял 4-5 нм. За счет образования агрегатов, содержащих медь, размер увеличивается до 15-20 нм. ζ -потенциал составляет $-28,3$ мВ, суспензия оставалась стабильной в течение 4 месяцев.

Методом кондуктометрического титрования определялось количество ионов Cu^{2+} (18 ионов) с максимально возможным количеством карбоксилат-ионов (COO^-).

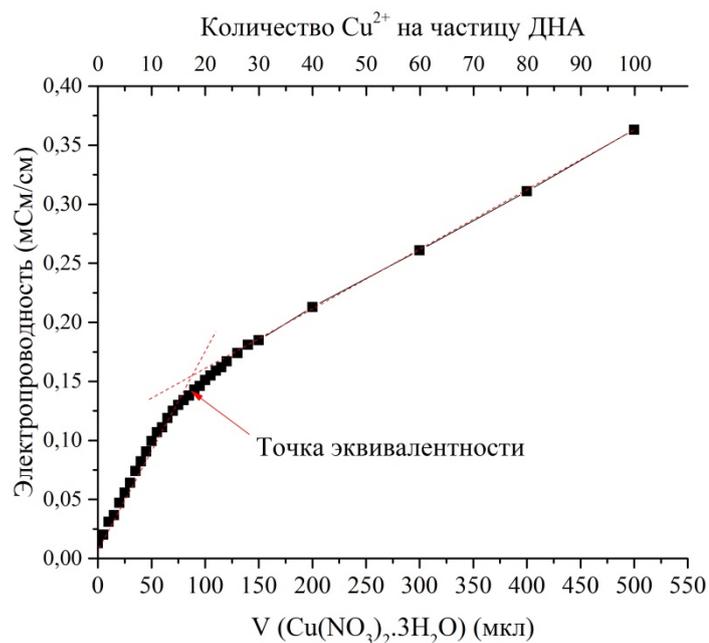


Рисунок 2. Кондуктометрическая кривая титрования гидрозоля ДНА трехводным раствором нитрата меди (II)

Определенное по результатам рентгено-энергодисперсионного анализа содержание Cu^{2+} на одну частицу ДНА составляет 17 ионов (1,12 вес.%). Анализ зольности образца показал близкое значение - 15-16 ионов меди (II). Методом ИК-спектроскопии нитрат-ионы не обнаружены. Методом рентгеновской дифракции подтверждена однофазность системы.

Таким образом, показана возможность модификации поверхности наночастицы ДНА ионами двухвалентной меди, при этом одна 4 нм частица связывает около 18 ионов меди (II).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения: под ред. А.Я Вуля, О.А. Шендеровой. СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2016. 384.
- [2] Osipov V., Aleksenskii A., Shames A. et al. Infrared absorption study of surface functional groups providing chemical modification of nanodiamonds by divalent copper ion complexes, *Diamond and Related Materials*, 2011, **20 (8)**, pp. 1234–1238.
- [3] Yudina E.B., Aleksenskii A.E., Fomina I.G. et al. Interaction of Carboxyl Groups with Rare Metal Ions on the Surface of Detonation Nanodiamonds, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, **2019 (19)**, pp. 1-6.
- [4] Сеньют В.Т., Мосунов Е.И. Исследование физико-механических свойств нанокристаллических материалов на основе ультрадисперсных алмазов. *Физика твердого тела*, 2004, 46(4), с. 746-748.



Антуан Лавуазье

в возрасте 29 лет объяснил процессы горения и окисления
в возрасте 46 лет создал химическую классификацию и номенклатуру

*"Всего мгновение потребовалось им,
чтобы отрубить эту голову,
но, может, и за сто лет
Франции не суждено
породить ещё одну такую"*

Жозеф Луи Лагранж
9 мая 1794 года



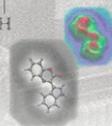
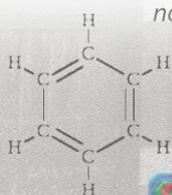
Секция 3

Физическая химия в медицине, фармакологии и биотехнологии



Август Кекуле

в возрасте 36 лет создал главный символ органической химии



*"Моё умственное око, изоцрѣнное повторявшимися видениями
подобного рода, различало более крупные образования
изменчивых форм. Длинные цепочки, все в движении,
часто сближающиеся друг с другом, извиваясь
и вертясь как змеи! Но смотри-ка!
Что это было? Одна из змей
ухватила свой собственный хвост, и фигура эта
насмешливо закружилась перед моими глазами.
Пробуждённый как бы вспышкой молнии,
я провёл на этот раз остаток ночи,
разрабатывая следствия новой гипотезы"*

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНИТОВ В МЕДИЦИНЕ И БИОЛОГИИ

Балабонова А.Н.^а

^а «Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Россия, 194100, Санкт-Петербург, Литовская ул., 2
e-mail: alina.balab@ya.ru

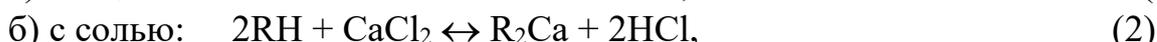
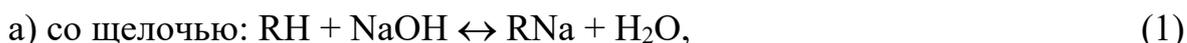
Ограниченное число публикаций, посвященных изучению физико-химических свойств и применению ионитов, обуславливает актуальность представляемой работы [1].

В данной работе предлагается аналитическое исследование о применении ионообменных смол в медицине и биологии.

Поскольку иониты способны к ионообменной адсорбции, они могут найти широкое применение в медицине: беззондовое определение кислотности желудочного сока, детоксикация при отравлениях токсичными электролитами, предотвращение ацидозов (антацидные средства), консервирование крови (удаление катионов Ca^{2+}), медико-санитарная обработка воды [2,3,4].

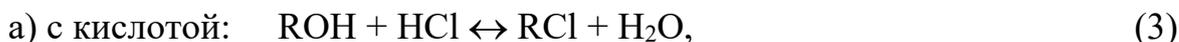
Сущность ионного обмена можно выразить следующими схемами:

1) Катионный обмен:



где R – сложный анион синтетической смолы, причем, чем выше положительный заряд иона, тем лучше он поглощается катионом [4];

2) Анионный обмен:



где R – сложный катион синтетической смолы, причем, чем ниже отрицательный заряд иона, тем лучше он поглощается анионом.

Кроме того, на основе метакриловой кислоты и диметакрилата этиленгликоля синтезируются сорбенты с молекулярными отпечатками, что используется в ионообменной хроматографии для выделения аминокислот, витаминов и других физиологически активных веществ, применяется для получения настроенных на определенное вещество (эритромицин) сорбентов (материалов способных к молекулярному распознаванию), за счет которых улучшаются равновесные, кинетические и динамические характеристики сорбции и десорбции вещества (эритромицина) на полимерных сорбентах [1,6,7].

В аллергологии для эффективного удаления антител, из кровяного русла вызывающих неадекватную реакцию организма на некоторые вещества, применяются синтезированные на основе активированного угля сорбенты с фиксированными антигенами наиболее распространенных аллергенов [8].

Так как иониты безопасны для здоровья и способны долгое время удерживать лекарства внутри, не нарушая их биологических свойств, то

ионообменные смолы могут быть использованы в качестве капсул для хранения или доставки лекарственных средств [1,9].

Немаловажно, что иониты можно использовать неоднократно, поскольку ионообменная адсорбция обратима. Перед повторным использованием катиониты обрабатывают кислотой, переводя их в H^+ -форму, а аниониты – раствором щелочи, переводя их в OH^- -форму [4]. Это позволяет снизить расходы на производство ионообменных смол.

Проведенное исследование показало, что иониты могут найти широкое распространение в медицине и биологии, поскольку безопасны, позволяют контролировать разделение физиологически активных веществ посредством хроматографии, кроме того возможно их использование для концентрирования и хранения полученных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Карпов С. И., Roessner F., Селемнев В. Ф., Гульбин С. С., Беланова Н. А., Бородин Е. В., Корабельникова Е. О., Крижановская О. О., Недосекина И. В. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор). *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2013, Т. 13, вып. 2.
- [2] Зеленин К. Н. Химия. Учебник для медицинских вузов, 1997.
- [3] Литвинова Т. Н., Хорунжий В. В. Химия. Основы химии для студентов медицинских вузов. Учебник, 2019, Санкт-Петербург, Москва, Краснодар.
- [4] Слесарев В. И. Химия. Основы химии живого, 2007, Санкт-Петербург.
- [5] Хорунжий В. В. Практические работы по общей, физической и коллоидной химии, 2004, Санкт-Петербург.
- [6] Писарев О. А., Ежова Н. М., Гаркушина И. С. Взаимодействие эритромицина с полимерными сорбентами, «настроенными» на молекулу антибиотика. *Журнал физической химии*, 2009, том 83, № 1, с. 142-146.
- [7] Ежова Н. М., Полякова И. В., Писарев О. А. Сорбция лизина молекулярно импринтированными карбоксильными сорбентами. *Прикладная биохимия и микробиология*, 2009, том 45, № 2, с. 243-247.
- [8] Попков В. А., Пузаков С. А. Общая химия. Учебник, 2009, Москва.
- [9] Долгоносов А. М., Хамизов Р. Х., Колотилина Н. К., Шайхина С. У., Евстигнеева П. В. Получение, свойства и применение коллоидных растворов наноразмерных ионитов. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2016, Т. 16, №4.

Автор выражает благодарность заведующей кафедрой общей и медицинской химии им. проф. В.В. Хорунжего, доценту З. М. Саркисян за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ БИС-ПИРИМИДИНОПИРАНА НА ОСНОВЕ БАРБИТУРОВЫХ КИСЛОТ И АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Баранова Ю.Б.^{а,б}, Краснов К.А.^б

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

^б Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт токсикологии
Федерального медико-биологического агентства», Россия, 192019, Санкт-Петербург,
ул. Бехтерева, д. 1.
e-mail: ymmako@inbox.ru

Многие производные пириимидина представляют интерес для фармакологии. Конденсированные пириимидиновые системы обладают противовирусными и антибактериальными свойствами, а также используются в синтезе других БАВ [1]. Разработка методов синтеза производных пириимидина и поиск среди них новых фармацевтических препаратов является актуальным направлением в медицинской химии. Для получения пириимидинопирановых систем (3) используют методы на основе конденсации барбитуровой кислоты и ее 2-тиоаналога (1) с ароматическими альдегидами [2], однако этот метод имеет ряд существенных недостатков – он дает низкие выходы и сопровождается побочными процессами. Мы разработали новую двухстадийную схему синтеза производных (3) (рис.1). Первая стадия синтеза основана на конденсации барбитуровых кислот (1) и ароматических альдегидов. Использование воды в качестве растворителя позволило получить бис-пириимидинометаны с чистотой свыше 99% с хорошими выходами. При использовании других растворителей, согласно выявленным источникам, полученные продукты необходимо подвергать повторной очистке. На второй стадии синтеза был использован селективный реагент – трифторуксусный ангидрид, с помощью которого удалось осуществить циклизацию производных (2) в исключительно мягких условиях (50°C) и избежать образования побочных продуктов разложения. Полученные производные (3) представляют интерес для изучения противовирусной активности [3].

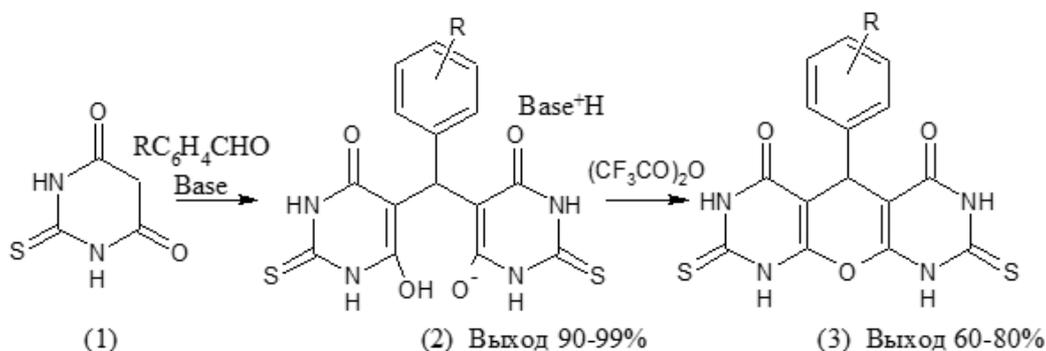


Рисунок 1. Схема синтеза производных бис-пириимидинопирана

R = 4-F-, 4-Br-, 2,4-диCl-, 3,4-диOCH₃-, 4-OCH₃-, 4-i-Pr-, 3,4,5-триOCH₃-, 4-NO₂-;
X1 = -O-, -S-; Base = NEt₃, Py, NHEt₂, NBu₃.

Структуры полученных веществ были подтверждены на основе спектров ^1H ЯМР и спектрофотометрии. Спектры ^1H ЯМР снимали в растворах DMSO-d₆ на спектрометре Bruker WM-400 (рабочая частота 400 МГц, программное обеспечение WIN-NMR Bruker-Franzen Analytik GmbH Version: 950 801.1).

Для производных бис-пиримидинопирана характерным сигналом является синглет, соответствующий протону метинового атома углерода. Для солей 5,5'-арилиденбарбитуровых кислот химический сдвиг этого СН протона находится в районе 6,2-5,59 м.д (рис.2), а в спектре производных пиранодипиримидинов он смещен в более сильное поле (4,6-4,9-м.д) (рис.3), что легко позволяет идентифицировать данные соединения.

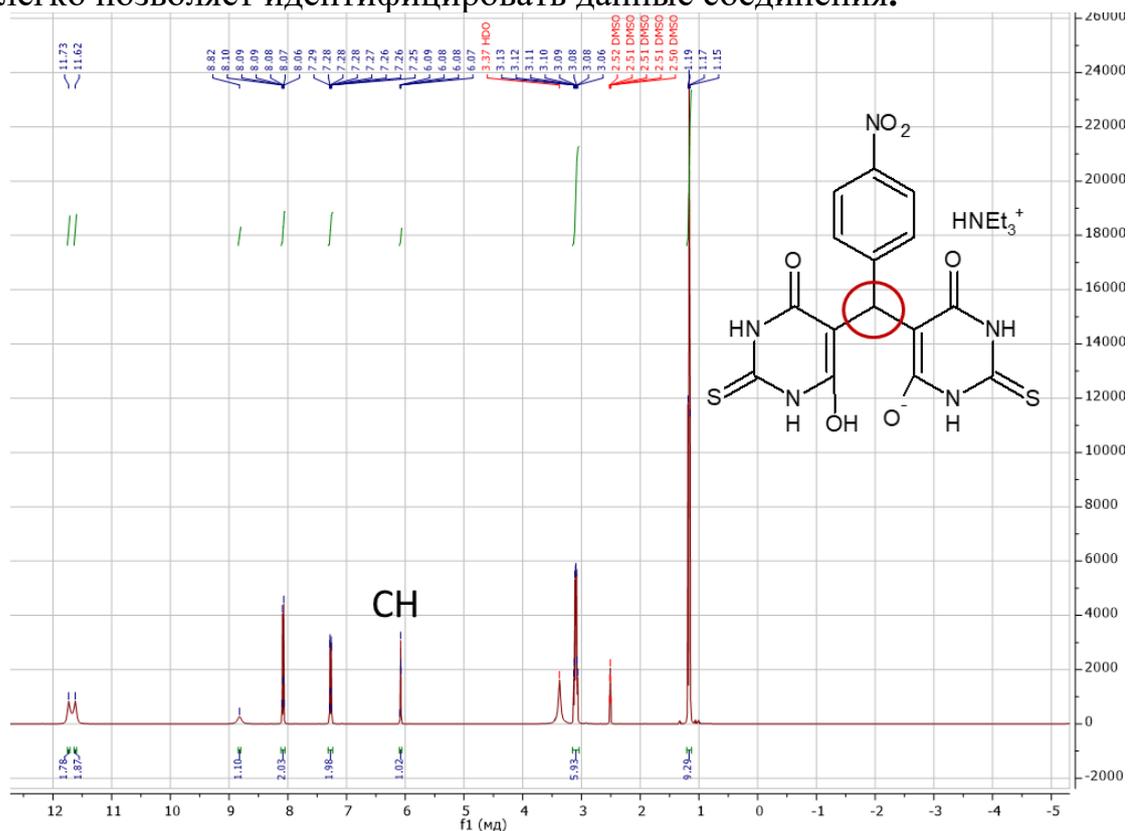


Рисунок 2. ^1H ЯМР спектр триэтиламинной соли 5,5'-(4-нитробензилиден)бис-(2-тиобарбитуровой) кислоты

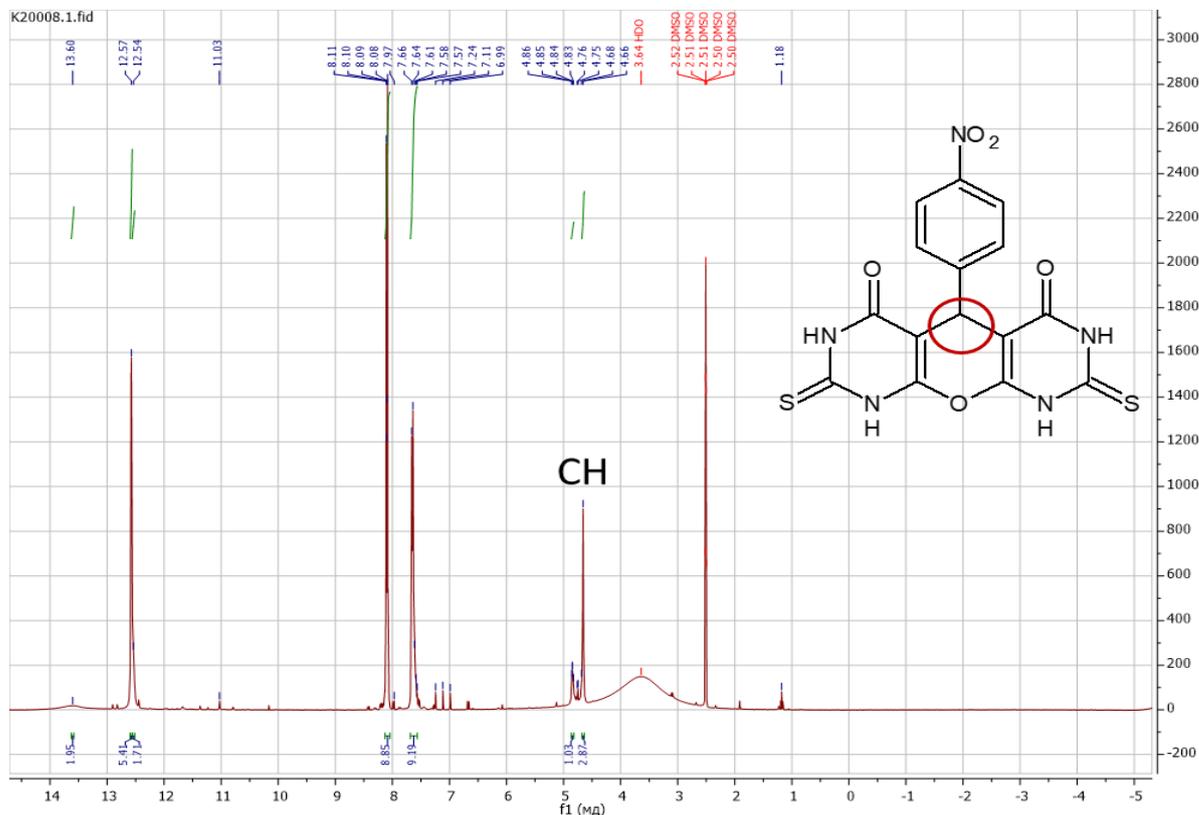
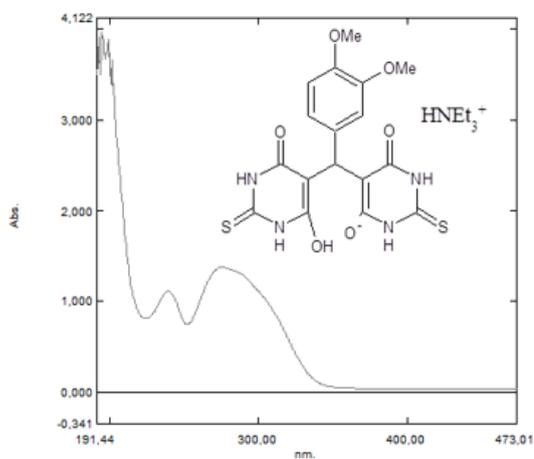
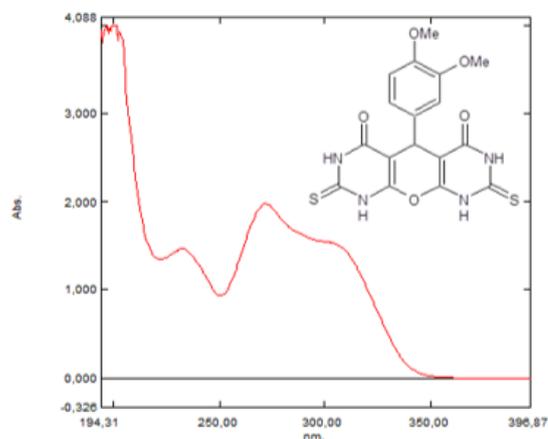


Рисунок 3. ^1H ЯМР спектр 2,8-дитиоксо-5-(4-нитрофенил)-3,5,7,8,9-пентагидро-2H-пиримидо[5',4':5,6]пирано[2,3-d]пиримидин-4,6-(1H)-диона

УФ спектры (рис.4) были записаны на приборе марки SHIMADZUUV 1800: в водном растворе аммиака с концентрацией 20 мг/л.



УФ-спектр триэтиламинной соли 5,5'-(3,4-диметоксибензилиден)бис-(2-тиобарбитуровой) кислоты



УФ-спектр 2,8-дитиоксо-5-(3,4-диметоксифенил)-3,5,7,8,9-пентагидро-2H-пиримидо[5',4':5,6]пирано[2,3-d]пиримидин-4,6-(1H)-диона

Рисунок 4. Электронные спектры целевых и промежуточных соединений

В полученных УФ-спектрах наблюдаются 2-4 интенсивные полосы поглощения, иногда сливающиеся в одну, в области 180-350 нм. По сравнению со спектрами солей бис-пиримидинометана у циклизованных соединений (производных бис-пиримидинопирана) полоса поглощения смещена в длинноволновую область, что позволяет различать эти соединения.

Для соединений, содержащих заместители с неподеленными электронными парами в бензольном кольце, наблюдается bathochromный сдвиг (смещение полосы поглощения в длинноволновую область) и гиперхромный эффект (увеличение интенсивности поглощения).

При введении алкильных заместителей и галогенов наблюдается незначительное увеличение интенсивности поглощения.

В ходе работы были найдены и отработаны условия для синтеза производных солей 5,5'-арилденбис-барбитуровых и 5,5'-арилденбис-тиобарбитуровых кислот. Предложенные в работе методики позволяют синтезировать целевые соединения с более высокими выходами и чистотой, по сравнению с известными ранее. А также расширяют препаративные возможности получения производных бис-пиримидинопирана с различными заместителями.

Проведено прогнозирование биологической активности синтезированных производных в системе PASS Online. Полученные соединения показали высокую вероятность обнаружения перспективных фармакотерапевтических свойств. В частности, представленные соединения могут быть в дальнейшем использованы как потенциальные средства с противомикробной и противовирусной активностью.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. De Clercq [BE/BE], Z. De Byser [BE/BE], W. Plymers [BE/BE], C. Pannecouque [BE/BE], M. Witvrouw [BE/BE], Pharmaceutical composition and method for the treatment of retroviral infections // WO 02/03971 A2, 17.01.2002
- [2] Полковникова. И. И., Синтез, строение, свойства и биологическая активность продуктов конденсации полигидроксипиримидинов с альдегидами: Автореферат диссертации кандидата химических наук (15.00.02) – СПб, 1997 г. – 24 с.
- [3] Hombrouck, A. Hantson, B. van Remoortel et al., «Selection of human immunodeficiency virus type 1 resistance against the pyranodipyrimidine V-165 points to a multimodal mechanism of action» *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2007, V. 59, I. 6, P. 1084–1095

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ И КИНЕТИКИ ДЕГРАДАЦИИ ZIF-8 ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ФОСФАТНЫХ ГРУПП

Бутонова С.А.^a, Иконникова Е.В.^a, Виноградов А.В.^a

^a Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» (Университет ИТМО), Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49
e-mail: butonova@scamt-itmo.ru

Одними из наиболее привлекательных носителей для адресной доставки препарата являются металлоорганические каркасы (МОК). Эти кристаллические структуры, содержащие ионы металлов или кластеры, связанные органическими лигандами, структуры которых связываются сильными взаимодействиями металл-лиганд или более слабыми связующими силами [1].

Среди МОК значительное внимание в последнее время привлекают цеолитные имидазольные каркасы (ZIF), состоящие из имидазольных линкеров и ионов металла, структуры которых похожи на обычные алюмосиликатные цеолиты. Среди этого класса ZIF-8, состоящий из $(Zn(mim)_2)$, $mim = 2$ -метилимидазол), является одним из наиболее привлекательных МОК для создания нанокompозитов для таргетной доставки лекарств из-за большого размера пор (11.60 \AA), большой площади поверхности (ВЕТ: $1630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) и способности к разложению в кислых средах [2]. рН-чувствительность ZIF-8 в кислой среде приводит к разрушению и высвобождению активного вещества. Большая часть исследований направлена на использование ZIF-8 в качестве поставщика противоопухолевых препаратов (например, доксорубицина) на основе рН-чувствительности ZIF-8 [2]. Так как в опухолевой внеклеточной среде, рН более кислый по сравнению с нормальными тканями [3]. Подкисление среды (5,0 - 6,3 рН) происходит за счет большого количества лактата, секретлируемого опухолевыми клетками [4]. Первым, кто отметил, что раковые клетки проявляют абберрантный гликолиз, производя лактат даже в присутствии кислорода, был Отто Варбург [5]. Этот метаболический фенотип, наблюдаемый в опухолевых клетках, стал известен как "эффект Варбурга". Основной причиной этого эффекта, по крайней мере частично, является экспрессия опухолевой специфической пируваткиназы изозима $PuKM2$ и чрезмерная экспрессия специфических ферментов, таких как лактатдегидрогеназа [5]. При нормальном состоянии гликолитического течения $PuKM1$ экспрессируется во многих дифференцированных типах здоровых тканей. В нормальном гликолитическом потоке в здоровых клетках глюкоза метаболизируется в пируват, который используется циклом Кребса в митохондриях в аэробных средах, в анаэробных средах глюкоза преобразуется в лактат. Однако из-за эффекта Варбурга в опухолевых клетках глюкоза превращается в молочную кислоту как в аэробных, так и в анаэробных условиях [5]. Учитывая эффект Варбурга, в данной работе была использована молочная кислота, как вещество, которое будет подкислять частицы ZIF-8.

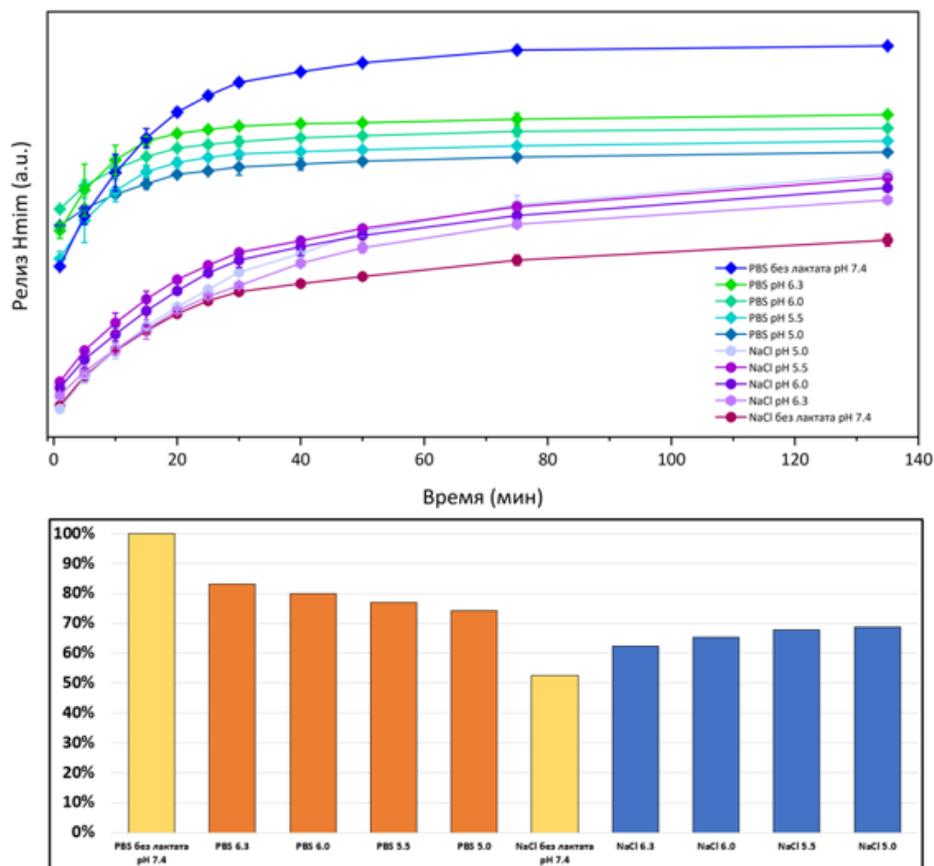


Рисунок 1. Измерение кинетики деградации ZIF-8 и высвобождения Ntmm при 37 °C полученная методом ультрафиолетовой видимой спектроскопии.

Тем не менее, ZIF-8 может быть разрушен не только в присутствии лактата и/или низкого значения pH, но и в присутствии различных ионов [6]. В данной работе мы сосредоточились на ионах фосфора, так как они входят в натрий-фосфатный буфер (PBS), который является буферным раствором для изучения кинетики выделения инкапсулированных молекул в ZIF-8 в растворах с различным значением pH [7]. Для исследования продуктов разложения ZIF-8 в молочной кислоте использовались растворы PBS и NaCl. Эти растворы были выбраны в связи с наличием доказательств того, что ZIF-8 может быть разрушен из-за присутствия ионов HPO_4^{3-} [6]. Учитывая, что PBS состоит из Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , NaCl , и воды, можно предположить, что ZIF-8 может быть разрушен из-за наличия аниона HPO_4^{3-} , поскольку нет доказательств того, что другие ионы, входящие в состав PBS, могут разрушить ZIF-8. Раствор NaCl в исследовании был взят в качестве эталонного. Таким образом, в работе было проведено количественное сравнение выделения 2-метилимидазола (Ntmm) методом ультрафиолетовой спектроскопии в растворах PBS и NaCl чтобы определить, что в большей степени влияет на скорость разложения ZIF-8: фосфатные группы или pH растворов (рис.1).

Кроме того, второй задачей данного исследования являлось изучение биосовместимости как самого ZIF-8, так и продуктов его разложения в различных средах. Поскольку для применения данного каркаса в биомедицинском применении, особенно при доставке лекарств, для будущих испытаний и для перехода от экспериментов *in vitro* к экспериментам *in vivo*,

важно, чтобы соединение должно быть биосовместимым. Биосовместимость ZIF-8 к здоровым клеткам уже была изучена [8]. Однако для того, чтобы убедиться, что система ZIF-8 может быть использована для таргетной доставки лекарств, необходимо было также оценить токсичность продуктов разложения данного соединения [9].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials // *Microporous Mesoporous Mater.* 2004. Vol. 73, № 1–2. P. 3–14.
- [2] Sun C.Y. et al. Zeolitic imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle // *Dalt. Trans.* 2012. Vol. 41, № 23. P. 6906–6909.
- [3] Stubbs M. et al. Causes and consequences of tumour acidity and implications for treatment // *Mol. Med. Today.* 2000. Vol. 6, № 1. P. 15–19.
- [4] Annibaldi A., Widmann C. Glucose metabolism in cancer cells // *Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care.* 2010. Vol. 13, № 4. P. 466–470.
- [5] Warburg O. On Respiratory Impairment in Cancer Cells Some // *Science* (80-.). 1956. Vol. 124. P. 269 – 270.
- [6] Wang H. et al. Specific anion effects on the stability of zeolitic imidazolate framework-8 in aqueous solution // *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. Vol. 259, № August 2017. P. 171–177.
- [7] Sharsheeva A. et al. Light-controllable systems based on TiO₂-ZIF-8 composites for targeted drug release: Communicating with tumour cells // *J. Mater. Chem. B. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 7, № 43. P. 6810–6821.
- [8] Hoop M. et al. Biocompatibility characteristics of the metal organic framework ZIF-8 for therapeutical applications // *Appl. Mater. Today.* Elsevier Ltd, 2018. Vol. 11. P. 13–21.
- [9] Simon-Yarza T. et al. Nanoparticles of Metal-Organic Frameworks: On the Road to In Vivo Efficacy in Biomedicine // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30, № 37. P. 1–15.

Исследование проводилось при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-19-10346). Авторы также благодарят программу поддержки студентов и мобильности персонала "Erasmus+" между Университетом ИТМО (Россия) и Лейпцигским университетом (Германия). Авторы выражают благодарность Инжиниринговому центру Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технический университет).

СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ТАНТАЛА(V) ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕРАНОСТИКЕ

Волкова Д.А.^a, Кривошапкина Е.Ф.^a, Кривошапкин П.В.^a

^a Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург
e-mail: volkova@scamt-itmo.ru

Используемые в настоящее время методики лечения рака, являющиеся комбинациями хирургических, лучевых и фармакологических методов, не являются в полной мере удовлетворительными как для уничтожения раковых клеток, так и для сохранения жизненных функций здоровых клеток. Альтернативой существующим органическим препаратам являются неорганические наночастицы, способные одновременно визуализировать опухоли и метастазы за счет своего небольшого размера с помощью компьютерной томографии, таргетно доставлять лекарства, а также убивать раковые клетки путем высвобождения энергии в результате возбуждения лазерными лучами, магнитными полями и т.д [1].

Эффективность наночастиц для лучевой терапии определяется их способностью к радиосенсибилизации – усилению повреждающего действия ионизирующих излучений на клетки. Ранее было показано, что перспективными агентами для радиосенсибилизации и диагностики рака являются биосовместимые высокоэлектронплотные наночастицы оксида тантала(V) [2]. В литературе приведен ряд методик синтеза наночастиц Ta_2O_5 , где в качестве прекурсоров используют хлорид тантала(V) [3], оксид тантала(V) [4], алкоксиды тантала(V) (метоксид, этоксид, изопропоксид и бутоксид) [1]. Как правило, синтезы проводят в условиях сольвотермального синтеза, в том числе и при низких температурах, а в качестве растворителей и соразтворителей применяют спирты, поверхностно-активные вещества, ионные жидкости [5]. В результате таких синтезов получают наночастицы различных форм и свойств (рисунок 1), среди них наностолбики [6], наноцветки [7], нанокубы [8], нанопроволки [4] и наносферы [9].

Целью работы является разработка новых методик синтеза наночастиц Ta_2O_5 различной морфологии и изучение ее влияния на радиосенсибилизирующие (коэффициент повышения дозы) и контрастные свойства наночастиц. В качестве стабилизаторов получаемых зольей будут использованы различные полимеры и ПАВ, это позволит увеличить дзета потенциал наночастиц.

Гидродинамический радиус получаемых сольвотермальным методом наночастиц составляет 75-80 нм (рисунок 2), значение дзета-потенциала сильно зависит от метода синтеза и выбранного прекурсора и варьируется от -2 до -39 мВ. С помощью сканирующего электронного микроскопа изучена морфология образца, полученного из прекурсора $TaCl_5$ (рисунок 3).

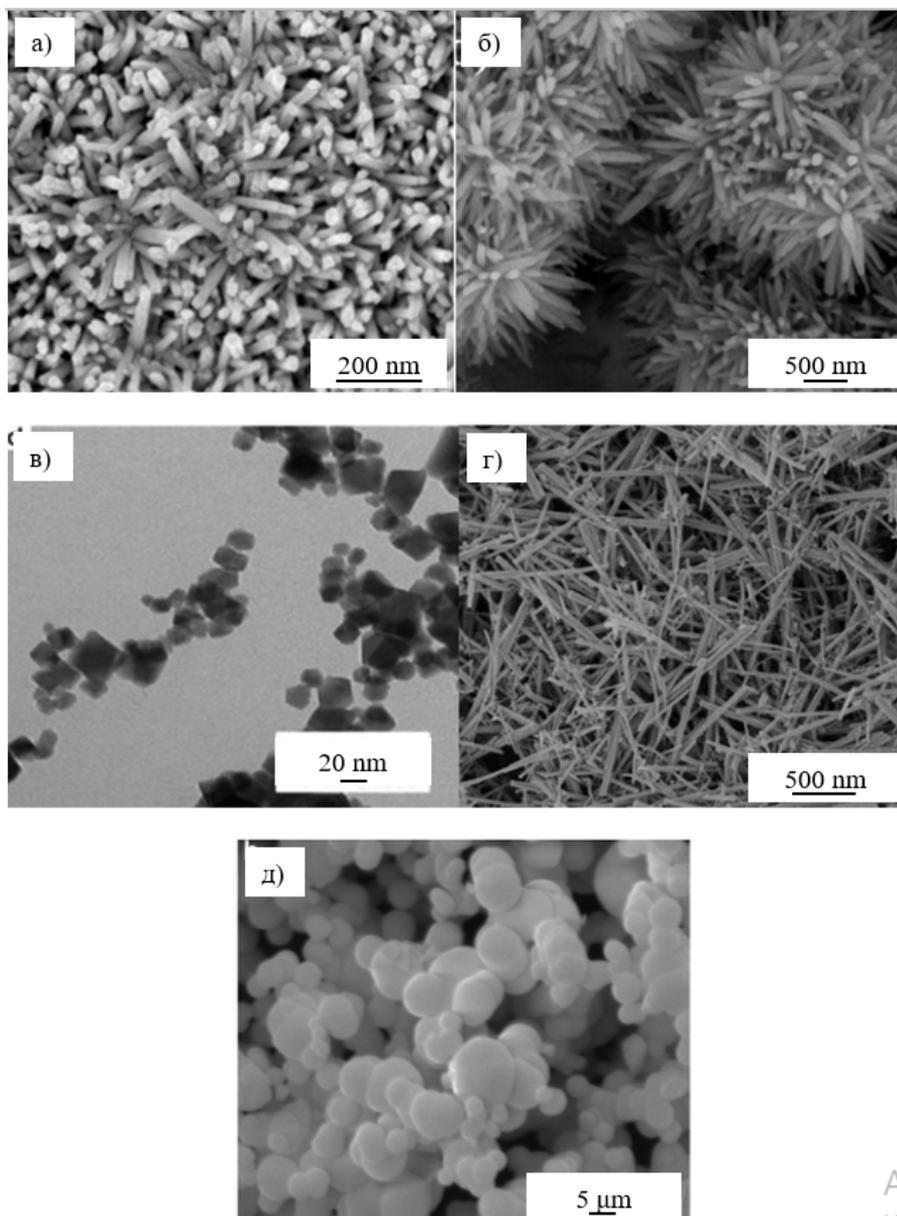


Рисунок 1. СЭМ-изображения наночастиц Ta_2O_5 : а) наностолбики [6], б) наноцветки [7], в) нанокубы [8], г) нанопроволки [4], д) наносферы [9]

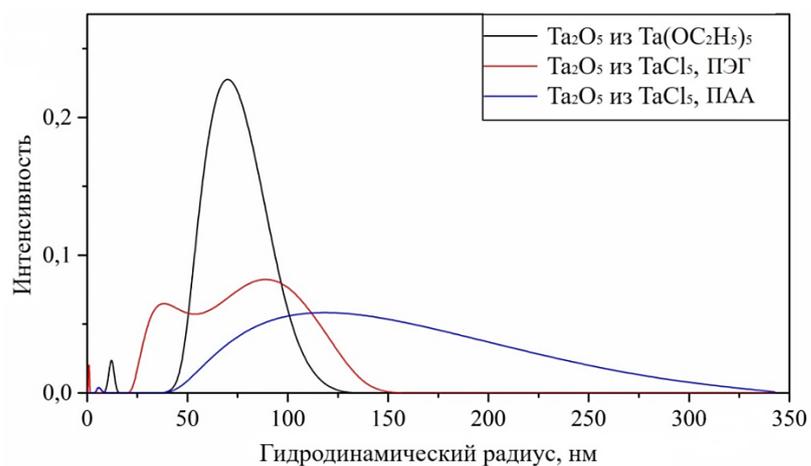


Рисунок 2. Распределение по размерам наночастиц Ta_2O_5 , полученных из $Ta(OC_2H_5)_5$ (черная кривая) и $TaCl_5$ с использованием в качестве стабилизаторов полиэтиленгликоля (красная кривая) и полиакриламида (синяя кривая)

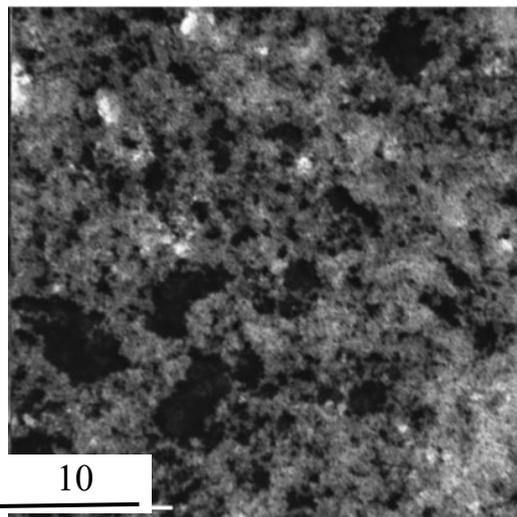


Рисунок 3. СЭМ – изображение наночастиц Ta_2O_5 , полученных из $TaCl_5$ с применением полиэтиленгликоля в качестве стабилизатора

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Fakhardo A.F., Anastasova E.I. *ACS Appl. Bio Mater.* 2019, **2**, 4427-4435.
- [2] Koshevaya E.D, Nazarovskaya D.A. *J. Mater. Chem. B*, 2020, **8**, 8337-8345.
- [3] Jiang Q., Gao J. *Appl. Phys. A*, 2016, 122:442.
- [4] X., Ding S. *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 622–627.
- [5] Manukumar K.N., Viswanatha R. *Ionics*, 2020, **26**, 1197-1202.
- [6] Guo Y., Wang X. *J Inorg Organomet Polym Mater.* 2018, **28**, 2473-2483.
- [7] Shi X., Ma D. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2017, **332**, 487-496.
- [8] Gömpel D., Tahir M. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **21**, 8033-8040.
- [9] Krishnaprasanth A., Seetha M. *AIP Advances*, 2018, **8(5)**, 055017.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-29-11078).

РАЗРАБОТКА АЛЬТЕРНАТИВНОГО СПОСОБА ОБНАРУЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В МОЛОКЕ

Гриценко М.М.^а, Назарова Е.А.^а, Кривошапкина Е.Ф.^а

^а Университет ИТМО, Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверский пр., 49
e-mail: gritmash@gmail.com

Проблема консервации молока давно интересует современное технологическое сообщество. Существует ряд методик, позволяющих значительно увеличить срок годности коровьего молока. Одна из самых известных – добавление пероксида водорода для достижения лучших производственных показателей. Исследуя концентрации пероксида водорода в молоке, авторы [1] пришли к выводу, что концентрация H_2O_2 в количестве 0,14% приемлема и наиболее эффективна для производителя. Для обеззараживания молока с применением лактопероксидазной системы используется пероксид водорода, как вещество активирующее антимикробную активность тиоцианата [2]. Существуют способы обнаружения H_2O_2 в молоке с помощью растворов серной кислоты и 3% йодисто-калиевого крахмала, а также с помощью тест-полосок, где предел чувствительности хромогена на присутствие в молоке пероксида водорода составляет 0,0075%. Перспективным способом для обнаружения малых концентраций пероксида водорода является использование реакции образования комплексного соединения диоксида титана с H_2O_2 .

Таким образом, целью данной работы является исследование гелей диоксида титана в качестве индикатора на присутствие пероксида водорода в молоке. На начальном этапе была отработана методика синтеза гелей диоксида титана путем пептизации из раствора тетраизопропоксида титана, описанная в исследовании [3]. Размер частиц полученного золя был исследован методом динамического рассеяния света. Чувствительность TiO_2 была проверена при концентрациях пероксида водорода в диапазоне от 0,5% до 0,005%. На всех пробах наблюдалось окрашивание – от ярко-оранжевого до слабо-жёлтого цвета. В ходе эксперимента было установлено, что разработанный метод является перспективным для обнаружения предельно малых концентраций H_2O_2 в молочных продуктах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Arefin S. et al. *Journal of Advanced Veterinary and Animal Research*, 2017, **4**, 371-377.
- [2] Стандарт САС/GL 13-1991 // Международные стандарты пищевых продуктов.
- [3] Ilatovskii, D. A. et al. *Royal Society Open Science*, 2018, **5(5)**, 172465.

Работа выполнена в рамках научного проекта №МК-1632.2020.11 при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 8-АМИНОАЛЛОКСАЗИНА, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ

Пилоти

Добренко М.А.^{а,б}, Краснов К.А.^б

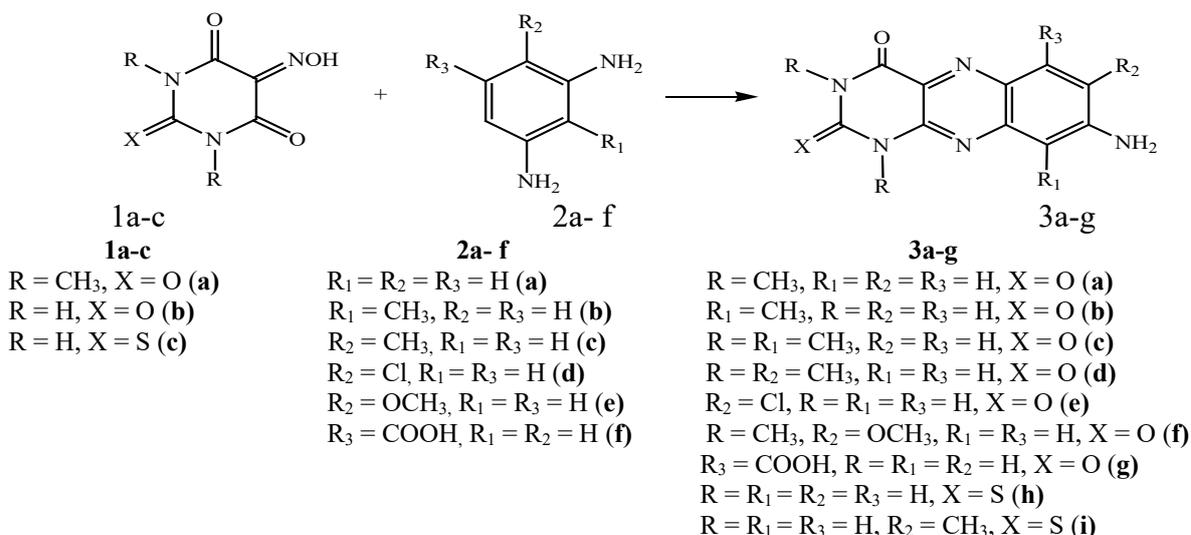
^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

^б Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт
токсикологии Федерального медико-биологического агентства», Россия, 192019,
Санкт-Петербург, ул. Бехтерева, д. 1
e-mail: MaryDobrenko2@gmail.com

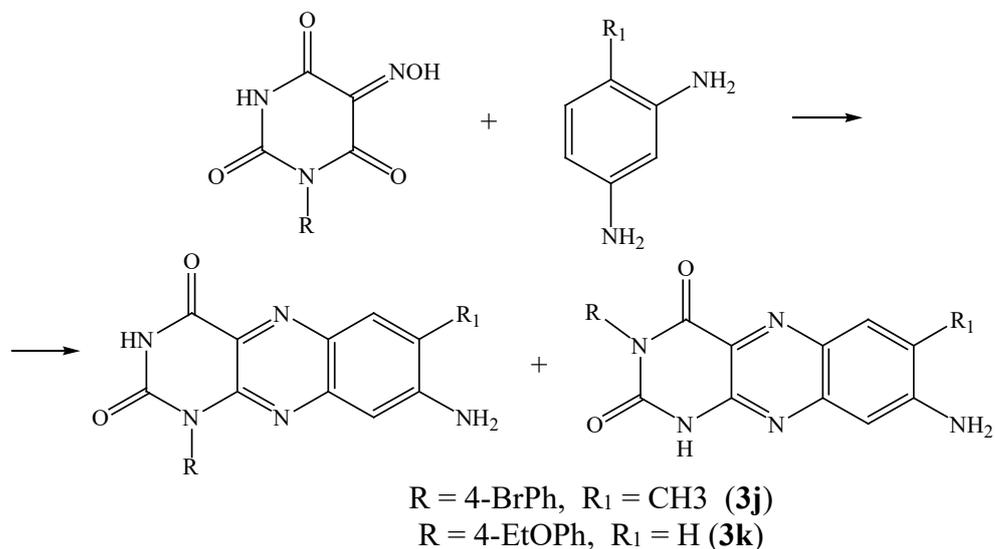
Аллоксазин и его производные представляют интерес как аналоги природных биологически активных веществ флавиновой группы. В основе соединения, называемого аллоксазином, лежит циклическая система бензоптеридина [1]. Для синтеза производных аллоксазина обычно используются методы, основанные на конденсации производных аллоксана и о-фенилендиамина [2]. Синтетические возможности этих методов весьма ограничены. Еще одним методом получения производных аллоксазина является реакция Пилоти, которая позволяет получать труднодоступные 8-аминоаллоксазины из 5-гидроксииминобарбитуровых (виолуровых) кислот и м-фенилендиамина [3]. Однако набор веществ, синтезированных с помощью реакции Пилоти, ограничивался всего четырьмя примерами, и расширить его долгое время не удавалось. В связи с этим данный метод остался практически неизвестным.

В настоящей работе нам удалось найти условия циклоконденсации виолуровой кислоты (**1a-e**) и м-фенилендиамина (**2a-g**), позволяющие существенно расширить круг получаемых таким путем производных.

Для незамещенных и дизамещенных виолуровых кислот реакция Пилоти протекала региоселективно с образованием одного продукта (**3a-i**).



При использовании N-арилвиолуровых кислот в ходе реакции была получена смесь изомеров 3- и 1- замещенных аллоксазинов (**3j-k**).



Структура и чистота полученных веществ установлена методами ТСХ и ^1H ЯМР (рисунок 1 – 2).

Спектры ЯМР ^1H были сняты в растворах DMSO-d_6 и CDCl_3 , записаны на спектрометре Bruker WM-400 (рабочая частота 400 МГц, программное обеспечение WIN-NMR Bruker-Franzen Analytik GmbH Version: 950 801.1), обработка спектров проводилась в программе MestReNova.

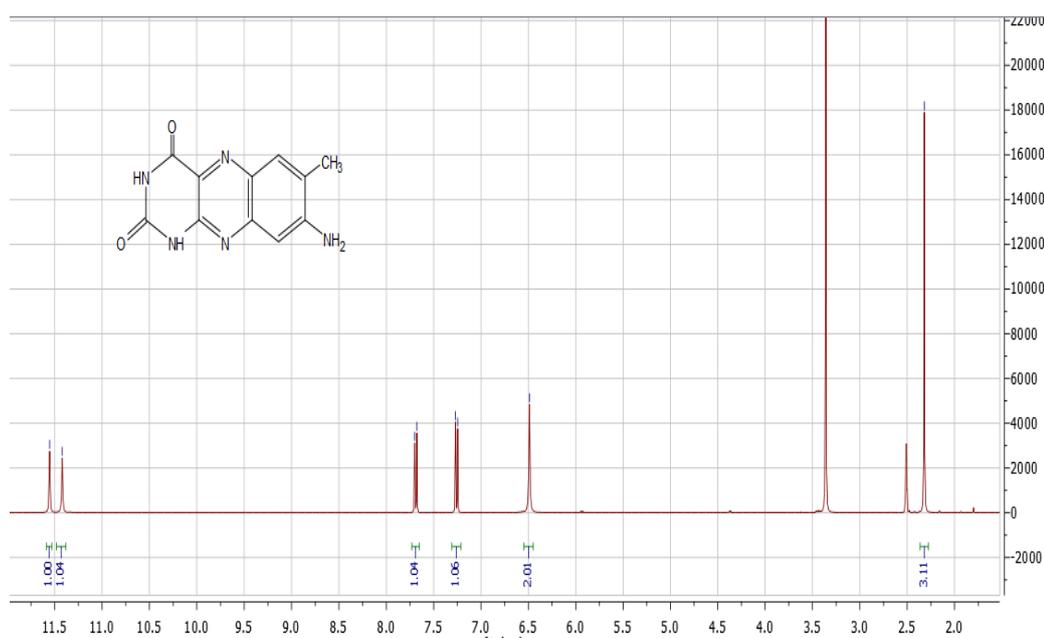


Рисунок 1. Спектр ЯМР ^1H раствора 8-амино-9-метилаллоксазина в ДМСО

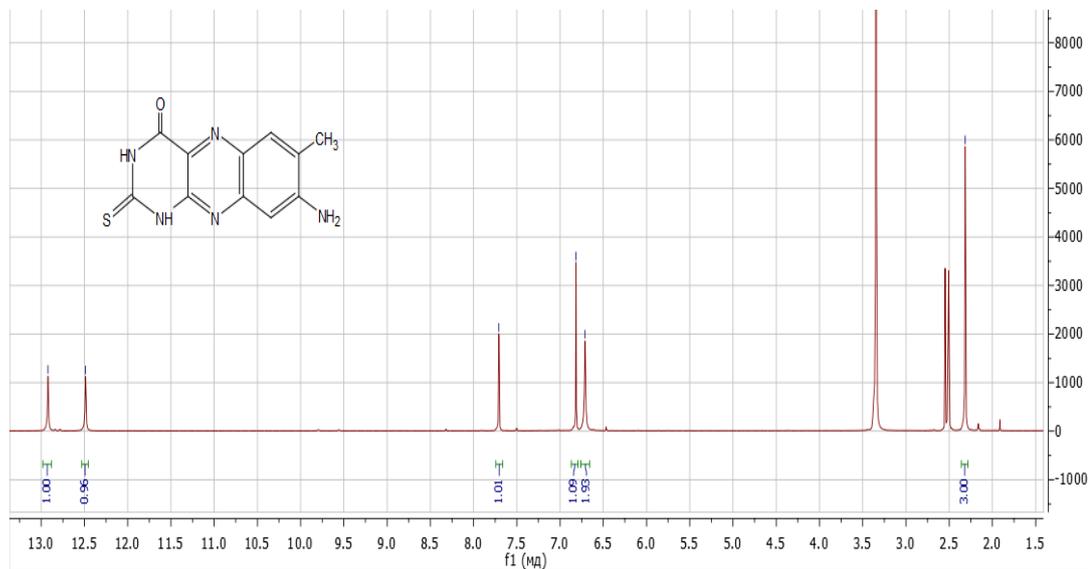


Рисунок 2. Спектр ЯМР ^1H раствора 8-амино-7-метил-2-тиоаллоксазина в ДМСО

Полученные соединения были исследованы методом электронной спектроскопии. На рисунках 3 – 5 представлены электронные спектры раствора производных 8-аминоаллоксазина в этиловом спирте.

Электронные спектры растворов синтезированных соединений в этиловом спирте записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (фотометрический диапазон от -4,0 до +4,0 Abs (от 0 до 400% T), спектральный диапазон 190-900 нм, программное обеспечение UVProbe).

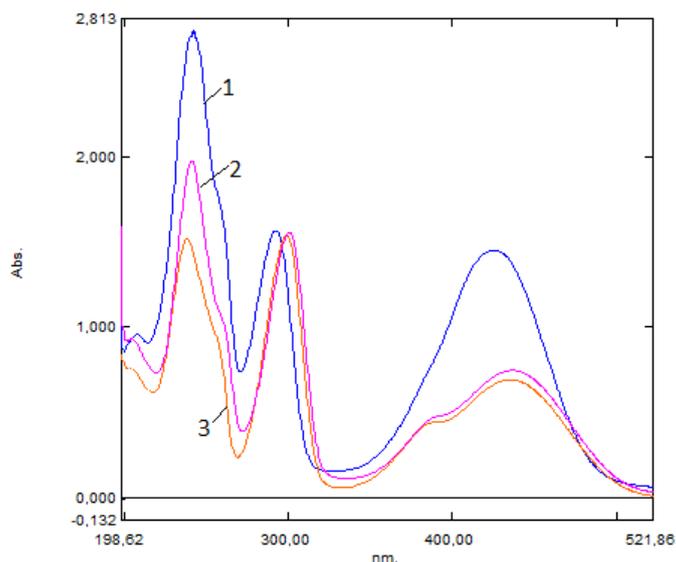


Рисунок 3. Электронные спектры соединений при концентрации 0,01 мг/мл
 1 – 8-амино-1,3,7-триметилаллоксазин (**3d**), 2 – 8-амино-1,3,9-триметилаллоксазин (**3c**), 3 – 8-амино-9-метилаллоксазин (**3b**).

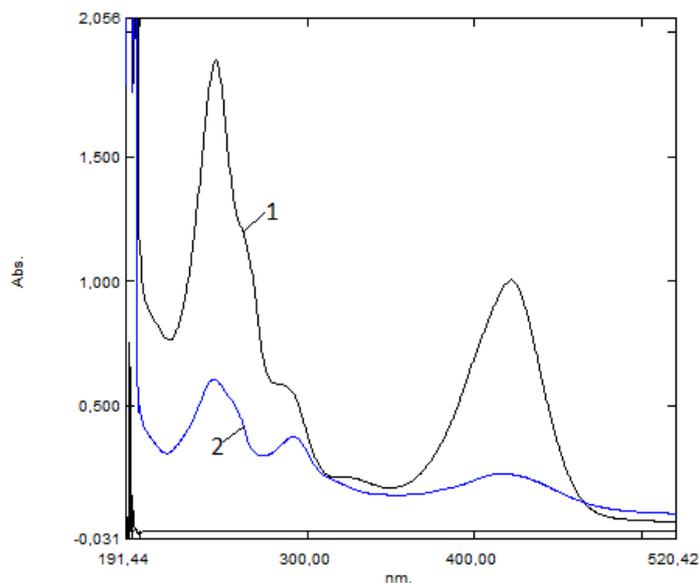


Рисунок 4. Электронные спектры соединений при концентрации 1 – (0,02 мг/мл), 2 – (0,01 мг/мл). 1 – 8-амино-1,3-диметил-7-метоксиаллоксазин (**3b**); 2 – 8-амино-7-хлораллоксазин (**3b**).

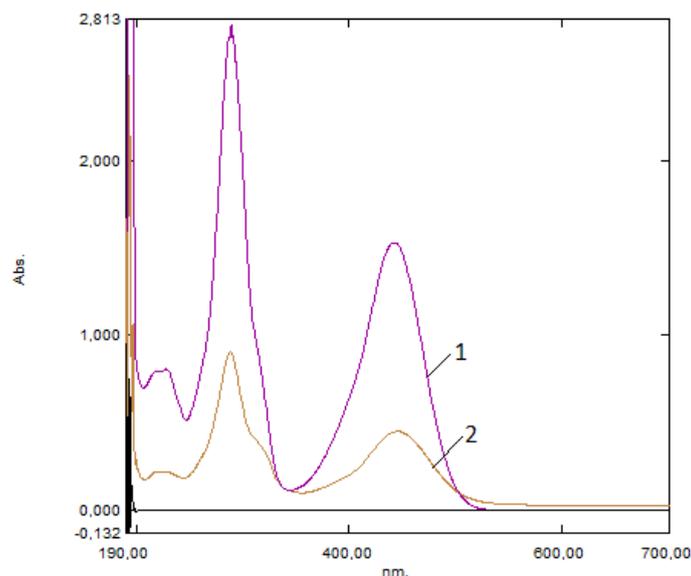


Рисунок 5. Электронные спектры соединений при концентрации 0,01 мг/мл 1 – 8-амино-7-метил-2-тиоаллоксазин (**3i**); 2 – 8-амино-2-тиоаллоксазин (**3h**)

Синтезированные вещества представляют интерес как объекты для биоскрининга, а также как реагенты (флуоресцентные метки) для биохимических и микробиологических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кочетков, Н.К. Азотсодержащие гетероциклы. М.: Химия, 1985. - 752 с.
- [2] Kuhling O. // *Chem. Ber.* 1891. Bd 24. N 7. S. 2363-2369.
- [3] Piloty O., Finckh K. // *Leib. Ann.* 1904. Bd 333. S. 22-71.

СОЗДАНИЕ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ ФАКТОРА РОСТА

Иконникова Е.В.^a, Виноградов А.В.^a, Бутонова С.А.^a

^a Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», Россия, 191002, Санкт-Петербург, Ломоносова 9М
e-mail: ikonnikova@scamt-itmo.ru

Восстановление и регенерация тканей - одна из основных задач современного мира, направленная на восстановление функциональных и анатомических свойств после травматических, инфекционных или дегенеративных заболеваний[1]. Регенерация относится к увеличению концентрации клеток вокруг поврежденной структуры тканей. Механизмы регенерации и восстановления включают в себя контроль пролиферации клеток, а также множество функций компонентов внеклеточного матрикса[2].

Мы предложили альтернативный подход к локальной доставке биологически активных компонентов для пролиферации клеток к различным участкам, который имеет дополнительное преимущество в способности загружать существенные количества различных средств. Этот подход включает изготовление нанотрубок диоксида титана (TNT), которые представляют собой пустые цилиндры нанометрового размера, состоящие из диоксида титана (TiO_2). Нанотрубки из диоксида титана самоупорядочиваются на титановых подложках путем электрохимического анодирования[3]. Нанотрубки могут легко быть интегрированными в текущую технологию титановых имплантатов и предлагать улучшенную биоактивность, механику и модификационную поверхность по сравнению с обычными имплантатами.

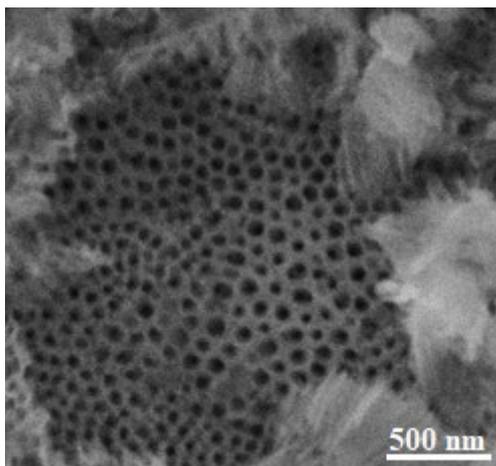


Рисунок 1. Изображение титановых нанотрубок, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии

Для того, чтобы данную систему возможно было использовать в любой очаговой зоне организме и контролируемо высвободить фактор роста на титановые нанотрубки электрохимическим анодированием помещают наноконкомпозит фактор роста@ZIF-8. Цеолитные имидазолатные каркасы (ZIFs)

представляют собой новый и особый класс металл органических каркасов, включающий имидазолатные линкеры и ионы металлов со структурой, аналогичной обычным алюмосиликатным цеолитам[4,5]. Среди этого класса ZIF-8 ($Zn(mim)_2$, $mim = 2$ -метилимидазолат)) обладает большой пористой полостью (11,6 Å) и высокоразвитой площадью поверхности (около 1630 м²/г). Кроме того, ZIF-8 имеет способность разлагаться в кислой среде [6]. Эти свойства делают данный каркас привлекательным для таргетной доставки биологически активных компонентов для инкапсулирования, транспортировки и селективного pH-опосредованного высвобождения. Однако, фотокаталитические функции нанотрубок активируются при свечении УФ-света[7]. Таким образом, необходимо предварительно допировать нанотрубки эрбием для получения ап-конверсионных свойств. Полученные ап-конверсионные свойства подтверждены Рамановской спектроскопией (рис.2).

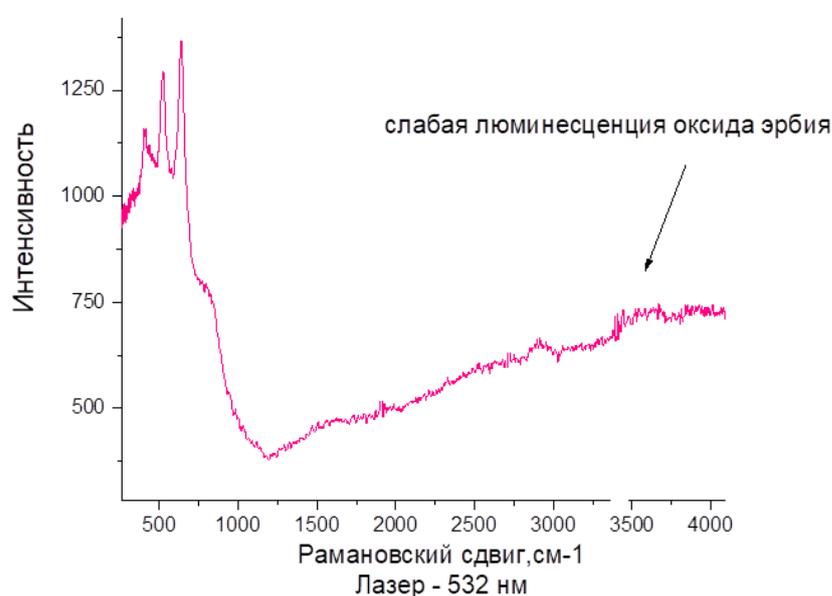


Рисунок 2. Рамановская спектроскопия

В качестве биологически активного компонента был выбран гемин за счет своих активных свойств в качестве фактора роста. Наноккомпозит гемин@ZIF-8 был получен сольвотермальным методом, а его морфология и элементный состав были подтверждены сканирующей электронной микроскопией и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, соответственно.

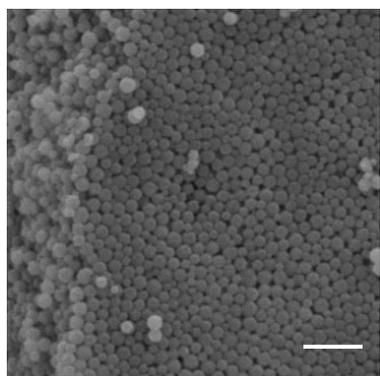


Рисунок 3. СЭМ анализ гемин@ZIF-8

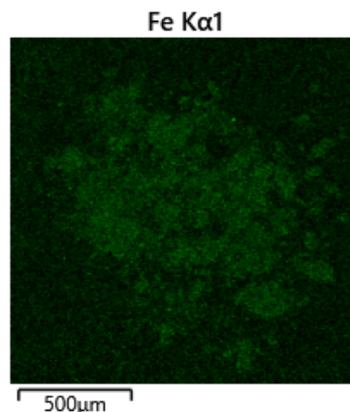


Рисунок 4. EDX анализ гемин@ZIF-8

В научном проекте была исследована возможность усиления контроля pH-опосредованного высвобождения биологически активных веществ в системе доставки лекарств на основе ZIF-8. Этот класс имеет множество преимуществ в транспортировке и локальной таргетной доставке различных биологически активных компонентов. Было показано, что TiO_2 становятся все более востребованными в качестве материала для имплантации благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая удельная поверхность и способность проявлять положительный клеточный ответ. Более того нанотрубки диоксида титана обладают биологической и химической инертностью[8], а также устойчивостью к фотокоррозии и химической коррозии, что делает их перспективными для дальнейшего будущего использования. Кроме того, такой нанокompозит сопряженный с фактором роста обладает возможностью таргетной доставки и локальным высвобождением в очаговой зоне поражения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Suh H. Tissue Restoration, Tissue Engineering and Regenerative Medicine // Yonsei Medical Journal. 2000. Т. 41. № 6. С. 681–684.
- [2] Wynn T. A., Vannella K. M. Macrophages in Tissue Repair, Regeneration, and Fibrosis // Immunity. 2016. № 3 (44). С. 450–462.
- [3] Liu Y. Cellular and molecular mechanisms of renal fibrosis // Nature Reviews Nephrology. 2011. № 12 (7). С. 684–696.
- [4] Banerjee R. High-Throughput Synthesis of Zeolitic // ReVision. 2008. № February (939). С. 939–944.
- [5] Park K. S. [и др.]. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2006. № 27 (103). С. 10186–10191.
- [6] Sun C. [и др.]. Zeolitic imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle 2012. С. 6906–6909
- [7] Yan D. [и др.]. Comparative study on the photoluminescence properties of monoclinic and cubic erbium oxide // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. (205). С. 341–347
- [8] Fu Y., Mo A. A Review on the Electrochemically Self-organized Titania Nanotube Arrays: Synthesis, Modifications, and Biomedical Applications

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ВОДНО-СПИРТОВОЙ СМЕСЬЮ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ РАЗНЫХ РЕГИОНОВ

Корнев П.П.^а, Осовская И.И.^а

^а Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Россия, 198095,
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4
e-mail: pk403@mail.ru

Крапива двудомная - многолетнее растительное сырье, использующееся преимущественно в фармацевтической и пищевой промышленности. Данный вид крапивы является наиболее распространенным на территории России. Препараты крапивы обладают противовоспалительным, заживляющим, тонизирующим действием [1].

В работах, опубликованных ранее [2, 3], показано влияние капиллярно-пористой структуры крапивы двудомной Московской и Ленинградской областей на содержание биологически-активных веществ (БАВ), выделяемых при экстракции H₂O. Наиболее ценными веществами, извлекаемыми водой, являются витамины В, С, а так же минеральные вещества.

Целью данного исследования является извлечение БАВ экстракцией 70% этиловым спиртом. Выбор этанола как экстрагента обусловлен важностью извлекаемых при этом веществ. Этиловый спирт концентрации 70 % отвечает требованиям, предусмотренным для растворителей: химическая стойкость, доступность, летучесть, селективность и безопасность.

В работе изучалось влияние использования этилового спирта на извлечение биологически - активных веществ из листьев крапивы двудомной Ленинградской и Московской областей.

Результаты экстрагирования БАВ исходных образцов крапивы двудомной двух регионов в 70 % этиловом спирте представлены в таблице.

Полученное спиртовое извлечение содержит стерины, фосфолипиды, терпеноиды, альдегиды; большее содержание флаваноидов в сравнении с водной экстракцией. Элементы спиртового извлечения могут использоваться в деятельности не только человека, но и растений. Например, фосфолипиды являются частью клеточных мембран, транспортируют жирные кислоты и холестерин; стерины содержатся в нервных тканях и печени; терпеноиды влияют на фитохимическую активность растений, а из альдегидов синтезируют лекарственные препараты.

Экспериментальные данные показали преимущества крапивы двудомной Ленинградской области. Суммарное содержание экстрагируемых веществ на 1,5% больше для крапивы двудомной Ленинградской области. По-видимому, это, как и при экстрагировании водой, обусловлено более развитой капиллярно-пористой структурой крапивы двудомной Ленинградской области [2, 3]. Капиллярно-пористую структуру крапивы двудомной характеризовали по изотермам сорбции паров воды при различных относительных давлениях паров воды P/P₀.

Экспериментальные данные показали, что крапива двудомная Ленинградской области имеет более развитую капиллярно-пористую

структуру. В частности, при $P / P_0 = 0,975$ сорбция паров воды крапивы Ленинградской области составила 0,75 г/г, а крапивы Московской области – 0,62 г/г. Параметры капиллярно-пористой структуры, высокая смачивающая способность крапивы Ленинградской области - обеспечивают высокую диффузионную способность через поры материала и стенки клеток.

Таблица 1. Результаты экстрагирования БАВ образцов крапивы двудомной Ленинградской и Московской областей в 70 % этаноле.

Показатели	Исходные образцы		Измельченные образцы	
	Ленинградская область	Московская область	Ленинградская область	Московская область
Время экстракции, м	120	120	120	120
Ма _{бс.сух.в.} (до сушки), г	0,87	0,88	0,88	0,89
Ма _{бс.сух.в.} (после экстракции), г	0,69	0,63	0,57	0,59
М _{экстр. веществ} , г	0,18	0,17	0,31	0,30
Содержание экстр. веществ, %	20,7	19,3	35,23	33,71
Скорость экстракции, г/ч	0,090	0,085	0,155	0,150

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Копытько Я.Ф. Применение, химический состав и стандартизация сырья и препаратов *Urtica* / Я.Ф. Копытько, Е.С. Лапинская, Т.А. Соколовская // Химико - фармацевтический журнал. - 2011. - Т. 45 - №10. - С. 33-41.
- [2] Корнев П.П., Осовская И.И. Сравнительная оценка капиллярно-пористой структуры крапивы двудомной двух регионов // Сборник тезисов «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах. – Санкт-Петербург, 2020.
- [3] Осовская И.И., Корнев П.П. Влияние параметров капиллярно-пористой структуры на гидрофильные свойства крапивы двудомной двух регионов // Сборник научных публикаций IX Международная конференция «Осенние научные чтения» - Киев, 2020, С. 98-102.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ОЦЕНКА БИОЛОГИЧЕСКОЙ
АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ И ИНДОЛА,
СОДЕРЖАЩИХ ФЕНИЛКАРБАМОИЛМЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ**

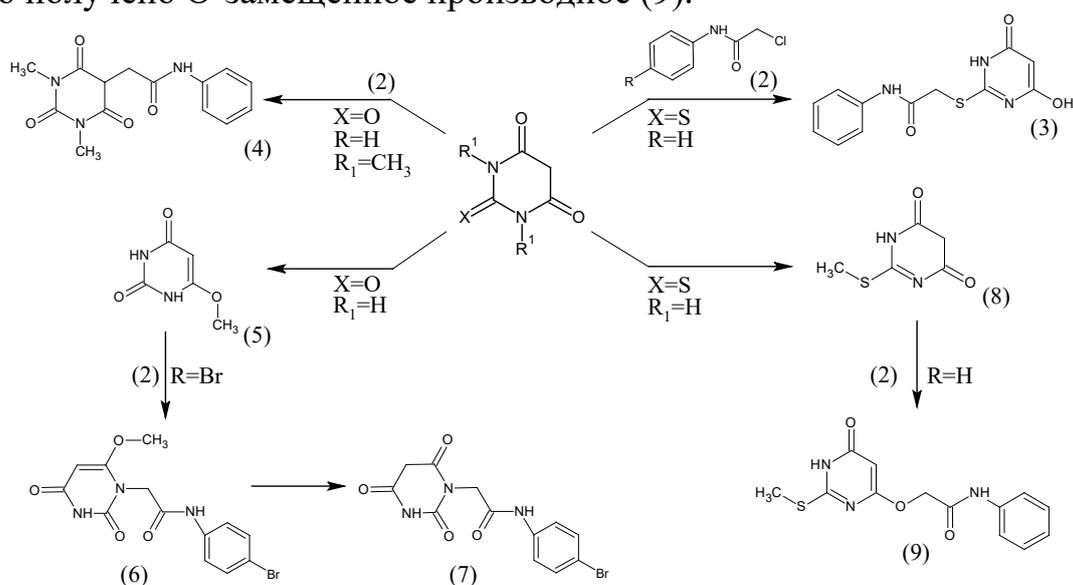
Кузнецова П.А.^{а,б}, Краснов К.А.^б

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

^б Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт токсикологии Федерального медико-биологического агентства», Россия, 192019, Санкт-Петербург, ул. Бехтерева, д. 1.
e-mail: polina_kuznetsova99@mail.ru

Гетероциклические системы на основе барбитуровой кислоты (БК) и индола присутствуют во многих биологически активных соединениях, обладающих противомикробной, противовирусной и противоопухолевой активностями [1, 2]. В связи с этим основной задачей настоящей работы являлся синтез ранее не описанных в доступной литературе производных БК и индола, содержащих арилкарбамоилметильные заместители, для дальнейшего исследования биологической активности.

В ходе работы были разработаны методы получения C⁵-, N¹-, S²- и O⁴-замещенных производных БК на основе реакций алкилирования БК и ее 2-тиоаналога. Из 1,3-диметилбарбитуровой кислоты и хлорацетиланилина было получено 5-замещенное производное (4), а из 2-тиобарбитуровой кислоты – соответствующее S-алкилпроизводное (3). Для получения N-замещенного производного (7) на первой стадии БК превращали в 6-метоксиурацил (5), алкилированием которого было получено N-алкилпроизводное (6). Далее был проведен кислотный гидролиз (6) и получено соединение (7). Из тиобарбитуровой кислоты был получен 2,4-дигидрокси-2-метилмеркаптопиримидин (8), в ходе алкилирования которого было получено O-замещенное производное (9).



Данные ¹H ЯМР спектров для полученных соединений приведены на рис.1,2,3. Спектры ¹H ЯМР снимали в растворах DMSO-d₆ и CDCl₃ на

спектрометре Bruker WM-400 (рабочая частота 400 МГц, программное обеспечение WIN-NMR Bruker-Franzen Analytik GmbH Version: 950 801.1).

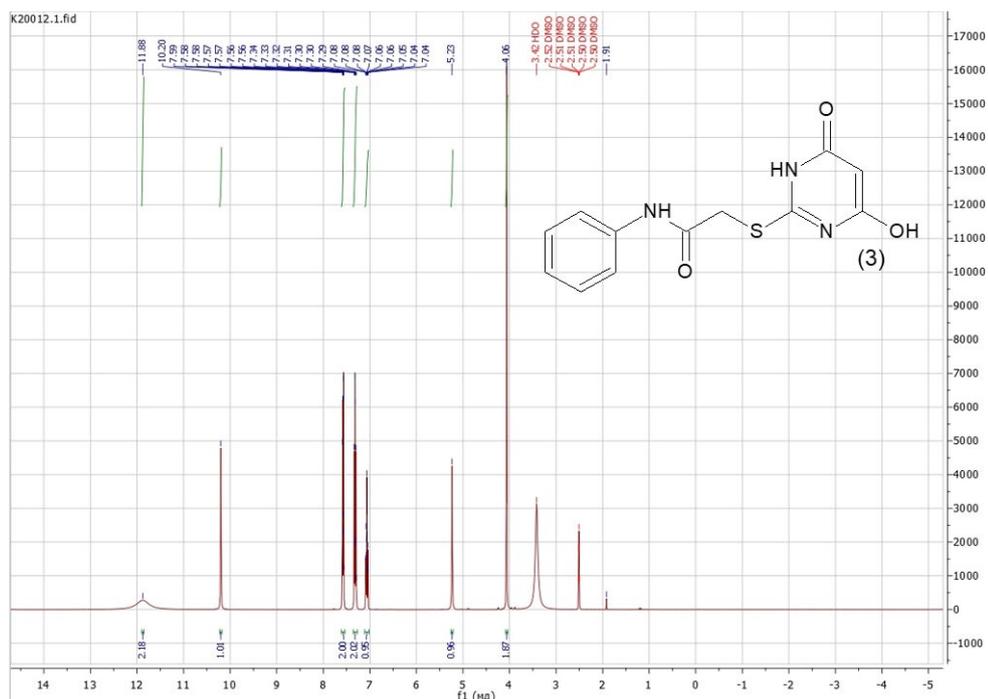


Рисунок 1. ¹H ЯМР спектр S-фенилацетиамидо-2-тиобарбитуровой кислоты

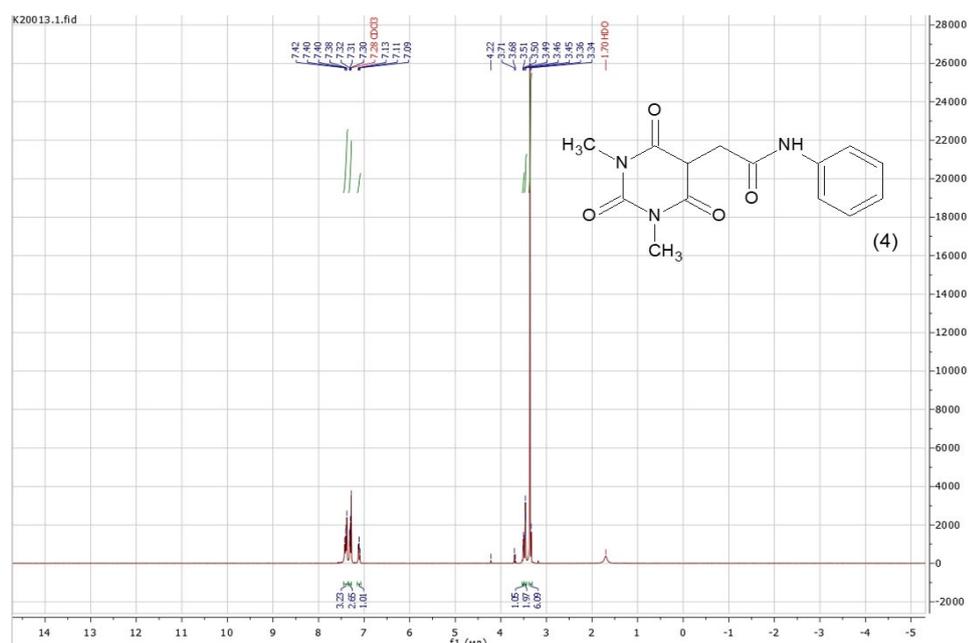


Рисунок 2. ¹H ЯМР спектр 5-фенилацетиамидо-1,3-диметилбарбитуровой кислоты

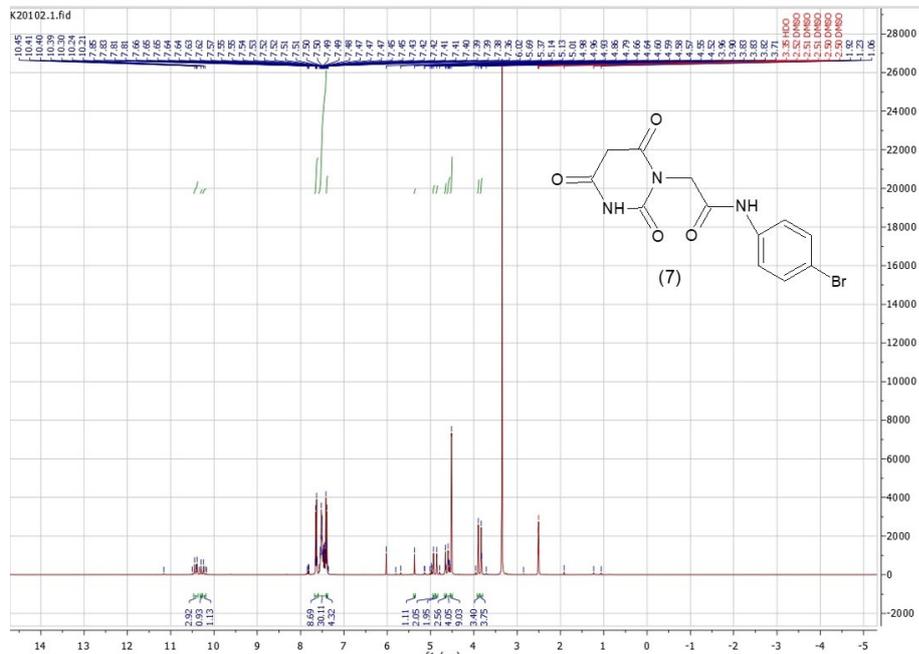
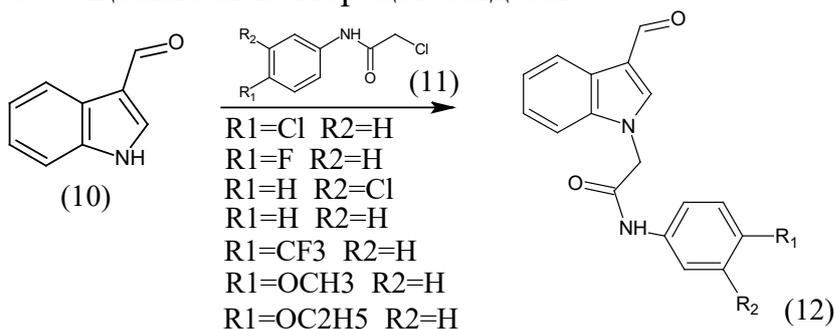


Рисунок 3. ¹H ЯМР спектр N-фенилацетамидобарбитуровой кислоты

Для получения ряда индолов, замещенных фенилкарбамоилметильными группами, была проведена реакция между индол-3-карбоксальдегидом и различными N-замещенными-2-хлорацетамидами:



Чистоту полученных соединений оценивали с помощью метода тонкослойной хроматографии. В качестве элюентов были использованы: хлороформ и этилацетат.

Для синтезированных соединений была проведена оценка биологической активности в программе PASS Online. В соответствии с полученными результатами арилкарбамоилметилзамещенные БК и индолы обладают высокой вероятностью проявления противомикробной, противовирусной и противоопухолевой активности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Краснов. К. А., Алкилирование барбитуровой кислоты и ее производных: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук (02.00.03) – Ленинград, 1990 г. – 20 с.
- [2] Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений /пер. с англ. Карчавы А. В., Зайцевой Ф. В. /под ред. д-ра хим. наук Юровской М. А. – М. : Мир, 1996. – С. 464.

**РАЗРАБОТКА СОСТАВА ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРЕПАРАТЕ НА
ОСНОВЕ ФЛОРФЕНИКОЛА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ И
ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Коломийцев И.Р.^a, Финогенов Т.А.^a, Хамрителева М.С.^a

^a Белорусский государственный технологический университет,
Беларусь, 220006, Минск, улица Свердлова, 13А
e-mail: evol.km@mail.ru

В настоящее время животноводство является одним из стратегических направлений белорусской экономики. В связи с этим обеспечение ветеринарного благополучия является одним из важнейших приоритетов для устойчивого развития сельского хозяйства.

Антибиотики составляют значительную долю ветеринарных препаратов в животноводстве. Одними из них являются лекарственные средства на основе флорфеникола. Они применяются для лечения болезней органов дыхания у птиц, плевропневмонии у свиней, сальмонеллеза, гемофилеза, бордетеллеза и заболеваний, вызванных чувствительными к флорфениколу микроорганизмами [1].

Однако при создании лекарственных препаратов флорфеникола для перорального применения возникает проблема при их разведении в воде. Это связано с плохой растворимостью флорфеникола в воде, из-за чего данный антибиотик выпадает в осадок, что сильно снижает эффективность лекарственного средства [2].

Цель работы – разработка компонентного состава препарата 10%-ного флорфеникола, при разведении которого в воде в соотношении 1:10, флорфеникол не выпадает в осадок. Кроме того – установить закономерности, которые могут помочь при подборе вспомогательных веществ в препаратах схожего типа.

Первым шагом в создании необходимого препарата было нахождение нужных вспомогательных веществ. При подборе качественного состава вспомогательных веществ, которые могут повысить растворимость флорфеникола, наибольшее внимание было уделено свойствам функциональных групп флорфеникола, а именно метилсульфоксидной, гидроксильной и амидной, особенно их способности к образованию водородных связей. В ходе анализа были выбраны следующие вещества: ПЭГ-400, ДМСО, Твин-80, ПВП К-17. Главным критерием в их подборе была возможность данных веществ образовывать с флорфениколом комплексы, имеющие высокую растворимость в воде. После установления наиболее вероятных компонентов был создан ряд образцов препарата флорфеникола с различным качественным и количественным составом вспомогательных веществ для нахождения компонентов, в сочетании с которыми флорфеникол при разведении в воде в нужном соотношении не выпадет в осадок наиболее длительный период времени [3].

Далее при начальных расчетах количественного состава препарата исходили из механизма образования поливинилпирролидоном водородных

связей с веществами, имеющими схожую с флорфениколом структуру. После предварительного установления количественного состава вспомогательных веществ был повторно создан ряд опытных образцов препарата с разной массовой долей ПВП [4].

Для более точного определения количественного состава вспомогательных веществ были использованы такие методы исследования, как электронная и флуоресцентная спектроскопия [5]. Анализировали девять растворов флорфеникола с различным содержанием ПВП. Полученные экспериментальные данные были подвергнуты обработке с помощью математических методов анализа, что позволило выбрать оптимальный состав препарата, при разведении которого в воде флорфеникол не выпадает в осадок в течение времени, необходимого для приготовления и применения конечного раствора. Разработанный препарат зарегистрирован и внедрен в производство.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Игнатова, И. Д. Фармако-токсикологические свойства и терапевтическая эффективность антибактериального препарата на основе флорфеникола: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 16.00.04 / И. Д. Игнатова; ФГУ «ВГНКИ». – М., 2007. – 22 с.
- [2] Compounds and methods for enhancing solubility of florfenicol and structurally-related antibiotics using cyclodextrins: pat. 2009/0062397A1 USA, IPC A 61 K 31/16 / S. Tongiani, K. A. Freehauf; assignee Schering-Plough Animal Health Corporation. – № **12/108,032**; fil. 23.04.2008; public. 05.03.2009 // FPO IP Research & Communities. – 2019.
- [3] Композиция для лечения бактериальных инфекций у животных: пат. 2397753 РФ, МПК А61 К 9/08, А 61 К 31/165, А 61 К 31/455, А 61 К 31/00, А 61 К 31/04 / С. В. Семенов, Д. В. Пристенский; заявитель ООО «Алвис». – № 2009117564/15; за-явл. 12.05.2009; опубли. 27.08.2010 // Официальный бюл. / Патентный поиск в РФ. – 2019. – № 24.
- [4] Байрамов, Д. Ф. Взаимо- и самодиффузия в системах поливинилпирроли-дон-вода и поливинилпирролидон-полиэтиленгликоль: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Д. Ф. Байрамов; Ин-т нефтехим. синтеза им. А. В. Топчиева РАН. – Москва, 2002. – 24 с.
- [5] Беккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Беккер; перевод с нем. Л. Н. Казацовой, под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. – Москва: Техносфера, 2009. – 528 с.

Авторы выражают благодарность научному руководителю В.Н. Леонтьеву и ведущему инженеру кафедры О.И. Лазовской за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ, ОБРАБОТАННОЙ С ПОМОЩЬЮ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

Макарова С.В.^{а,б}, Субботин Д.И.^{а,б}, Снетов В.Н.^б, Коликов В.А.^б

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

^б Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук,
Санкт-Петербург, 191186, Дворцовая, 18
e-mail: makarovasvetlana98@mail.ru

Целью работы являлось получение и исследование активных частиц, образующихся в процессе искрового разряда в воде, и представляющих собой смесь ионной фракции и ультрадисперсных частиц наноразмерного диапазона. Данные частицы представляют большой интерес для использования их в металлургии, микроэлектронике, в качестве смазочных материалов, а также в других областях техники и технологий. В медицине данные частицы могут быть использованы, например, для транспортировки лекарственных препаратов в заданную область, лечения методом гипертермии, для повышения контрастности магнитной резонансной томографии [1-4]. Таким образом, вопросы получения и применения активных частиц являются актуальным направлением для изучения.

Активные частицы были получены на установке, разработанной в ФГБУН ИЭЭ РАН. Бидистиллированная вода при прохождении через разрядную камеру со скоростью 1-5 л/ч подвергается импульсному электрическому пробое напряжением 40 кВ с частотой 100 Гц. При формировании искрового разряда в процессе эрозии электродов происходит разогрев металла электродов до жидкой и парообразной фазы, а также вынос с поверхности электродов заряженных частиц с помощью электрического поля. Электрические параметры разряда: ток 200 А, длительность импульса 10 мкс, энергия в импульсе ~1 Дж. Материал электродов – медь. Схема установки представлена на Рисунке 1.

Известно, что при обработке воды с помощью данного метода образуются водные дисперсии наночастиц и ионов металла электродов, между которыми имеется концентрационное равновесие [5]. Было выяснено, что степень бактерицидности этих активных частиц пропорциональна их массовой концентрации.

После обработки воды искровым разрядом при расходах 4,8; 3,2 и 1,6 (л/ч) измерили ее физико-химические характеристики.

Концентрацию ионной фазы меди определяли потенциометрическим методом при помощи ионоселективных электродов, предварительно измерив стандартные образцы (10^{-1} , 10^{-2} ; 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} моль/л). При этом получили линейную зависимость. Установлено, что с течением времени концентрация ионов меди снижается (Рисунок 2). Это указывает на то, что образуются нерастворимые соединения меди (вероятно, карбонаты и гидроксид).

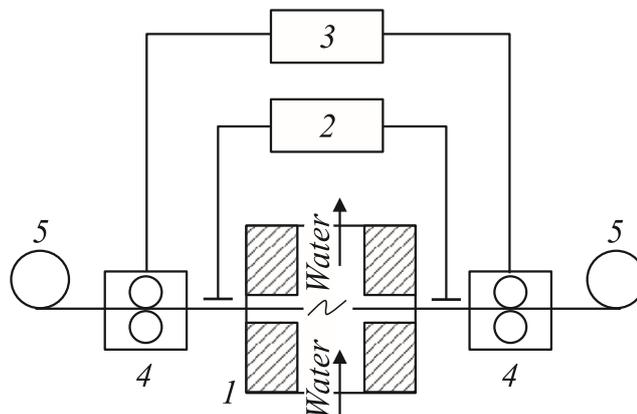


Рисунок 1. Блок-схема установки для получения активных частиц. 1 - разрядная камера, 2 — генератор электрических импульсов, 3 — система контроля и управления, 4 — устройство подачи электродов, 5 — электродный материал.

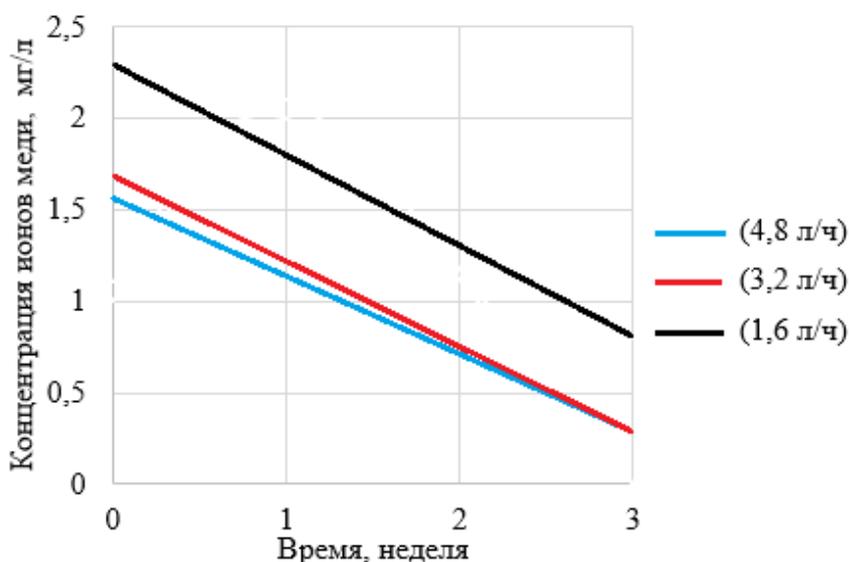


Рисунок 2. График зависимости концентрации ионов меди с течением времени

При измерении проводимости также была получена возрастающая зависимость (Рисунок 3). Это можно объяснить растворением диоксида углерода в воде с образованием карбонат-иона.

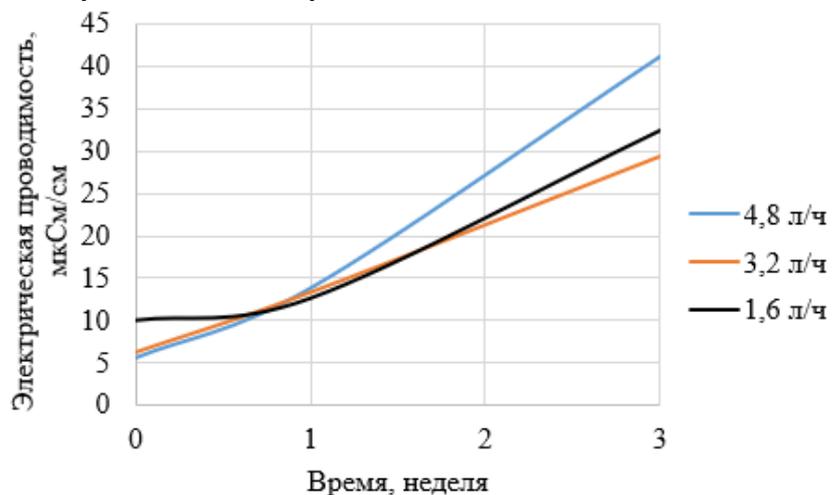


Рисунок 3. График зависимости проводимости с течением времени

Стоит отметить, что данный метод обладает высокой производительностью и тем самым есть возможность получить чистые, ничем не загрязненные, активные частицы определенного состава. С помощью параметров электрического разряда, температуры и расхода воды можно регулировать физико-химические параметры получаемых частиц.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Flynn E.R., Bryant H.C. // *Physics in Medicine and Biology*. 2005. **Vol. 50**. P. 1273– 1293.
- [2] Кульский Л.А., Савлук О.С., Дейнега Е.Ю. Влияние электрического поля на процессы обеззараживания воды. Киев: Наук. думка, 1980. 125 с.
- [3] Ситникова В.Е., Успенская М.В., Олехнович Р.О. Наночастицы в медицине и биотехнологии: Учебное пособие - Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2018.
- [4] Богомолова Е.В., Горячев В.Л., Коликов В.А., Кулишевич А.И., Курочкин В.Е., Панина Л.К., Рутберг Ф.Г., Юлаев Ф.Г. // *Успехи медицинской микологии*. Материалы первого Всероссийского конгресса по медицинской микологии. М.: Национальная академия микологии. 2003. **Т. 1**. С. 90.
- [5] Коликов В.А., Курочкин В.Е., Панина Л.К., Рутберг А.Ф., Рутберг Ф.Г., Снетов В.Н., Стогов А.Ю. // *ЖТФ*. 2007. **Т. 77**. Вып. **2**. С. 118–125.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования, проект №АААА-А19-119062690034-7 «Фундаментальные исследования накопителей энергии для Интернет-энергии и импульсных нагрузок с изучением поведения вещества в импульсных разрядах».

НЕОБМЕННАЯ СОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ НА ИОНООБМЕННИКАХ

Матяшова М.А.^a, Хохлова О.Н.^a, Трунаева Е.С.^a

^a Воронежский государственный университет, 304900 г. Воронеж,
Университетская пл.1
e-mail: okxox@yandex.ru

Необменная сорбция – это поглощение веществ ионообменниками без изменения ионной формы последних. Организация сорбционно-десорбционных процессов в таких условиях позволяет безреагентно (или с существенно сниженным количеством) выделять аминокислоты из смесей различного состава после, например, микробиологического синтеза.

Необменное поглощение компонентов смеси протекает в случае, если электролит имеет тот же ион, что и ионообменник, а органическое вещество находится в растворе в виде молекул или коиона. Минеральные кислоты и основания являются средосоздающими, в их растворах происходит перезарядка аминокислот в катионы и анионы соответственно, и меняется механизм сорбции. Присутствие солей приводит к изменению ионной силы раствора, перераспределению воды между гидратными оболочками компонентов раствора и «свободной» водой, что, в свою очередь, влияет на распределение веществ между фазами раствора и сорбента, что носит название «солевой эффект». Поэтому представляет интерес исследование необменной сорбции аминокислотсодержащих смесей анионообменниками различной природы.

На рисунке 1 представлено влияние природы сопутствующего компонента на необменную сорбцию гидрофобной гетероциклической моноаминомонокарбоновой кислоты триптофана анионообменником АВ-17-2П (С1). Как видно из рисунка, сорбция триптофана на высокоосновном анионообменнике практически постоянна в исследуемых системах, за исключением сорбции в смеси с соляной кислотой. Это, вероятно связано со стабилизирующим действием в фазе сорбента крупного гидрофобного радикала триптофана.

На рисунке 2 представлено влияние природы сопутствующего компонента на необменную сорбцию простейшей ароматической аминокислоты фенилаланина анионообменниками различной природы. Как видно из рисунка, выше изложенное действие дополнительного вещества в смеси на поглощение аминокислоты проявляется одинаково для различных анионообменников.

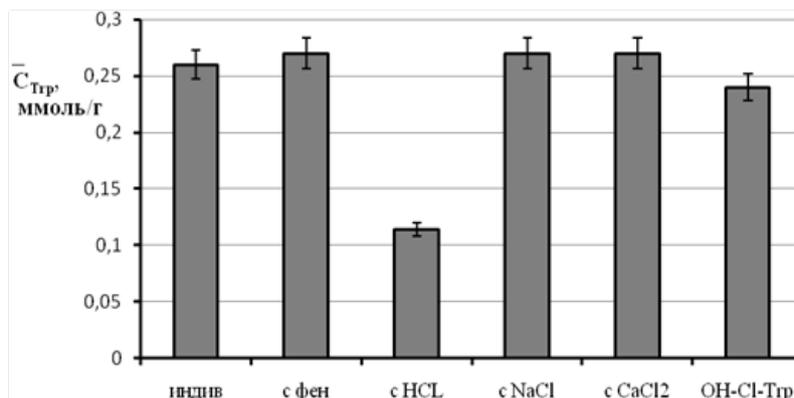


Рисунок 1. Влияние природы дополнительного вещества в смеси с аминокислотой на необменную сорбцию триптофана анионообменником АВ-17-2П

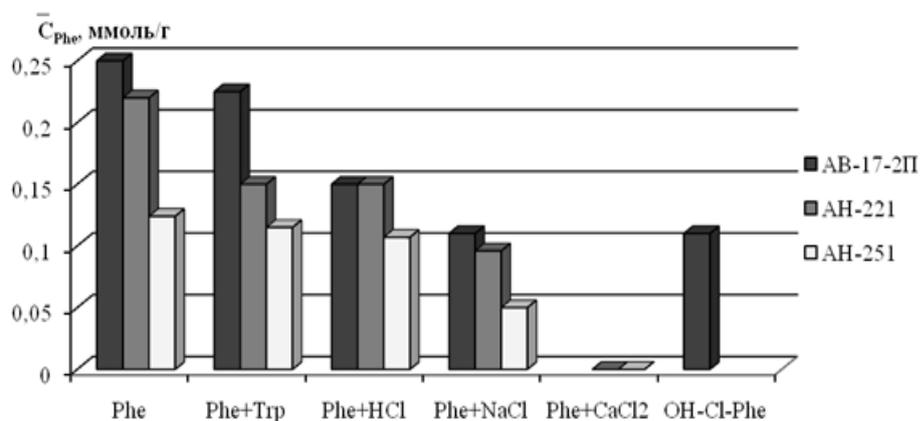
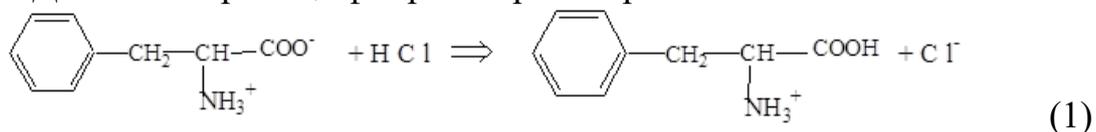


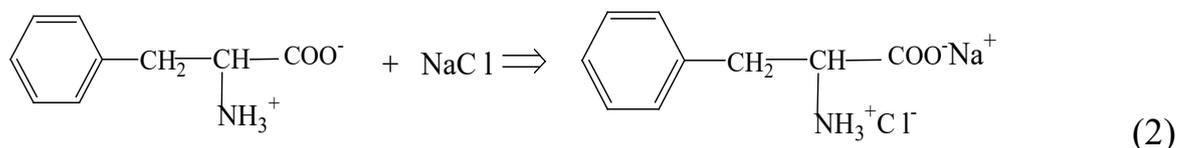
Рисунок 2. Влияние природы дополнительного вещества в составе аминокислотсодержащей смеси на необменную сорбцию фенилаланина анионообменниками различной природы

Из рисунка 2 видно, что свойства дополнительного вещества в смеси с фенилаланином существенно влияет на необменную сорбцию этой аминокислоты.

Для фенилаланина как и для всех аминокислот и сорбентов наибольшее влияние на величину сорбции оказывает протолитическое взаимодействие в растворе (1). Образующийся при этом катион аминокислоты сорбируется хуже по сравнению с биполярным ионом из-за необходимости преодоления потенциала Донана на границе фаз раствора и сорбента.



В растворах фенилаланина с солями наблюдается падение величины сорбции на анионообменниках. В случае с NaCl это вызвано тем, что моноаминомонокарбоновые кислоты с 1-1-зарядными солями в соотношении 1:1 образуют органо-минеральные соли (2), которые очень слабо поглощаются сорбентом.



Это, вероятно, связано с тем, что внутри образующейся органо-минеральной соли положительные и отрицательные заряды функциональных групп аминокислоты и минеральных ионов нейтрализуют друг друга, поэтому кулоновское притяжение и последующее закрепление у сорбционных центров анионообменников «функциональная группа-противоион» очень слабое. Этот эффект превосходит эффект высаливания.

В смесях с CaCl_2 органо-минеральная соль не образуется, наличие этой соли в растворе значительно уменьшает поглощение фенилаланина.

Необходимо отметить, что ряд сорбционной активности анионообменников при поглощении аминокислотсодержащих смесей различного состава совпадает с рядом сорбции индивидуальных аминокислот - АВ-17-2П(Сl) \approx АН-221(НСl) > АН-251(НСl), что свидетельствует о единой природе эффектов взаимного влияния независимо от природы сорбента.

В многокомпонентных системах протекание ионного обмена и необменной сорбции возможно, например, на анионообменнике в ОН-форме в равновесии с солесодержащим раствором аминокислот (NaCl 0,1 моль/дм³ фон). При этом происходит обмен минеральных ионов (OH^- и Cl^-), ионный обмен с перезарядкой аминокислоты (триптофана или фенилаланина) и необменная сорбция цвиттерлитов, которая сопровождает ионный обмен. Закрепление необменно поглощенных аминокислот в фазе сорбента возможно на функциональных группах как с минеральным противоионом (Cl^-), так и противоионом аминокислоты. Количество поглощенного по данному механизму триптофана превышает количество фенилаланина, как и из индивидуальных растворов, и сопоставимо по величине с поглощением на минеральной Сl-форме сорбента.

**КОНТРАСТНЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО
СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА И НИТРОКСИДОВ ДЛЯ МАГНИТНО-
РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ**

Митин Д.Е.^{а,б}, Чубаров А.С.^{а,б}

^а Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 8

^б Новосибирский государственный университет, Россия, 630090, Новосибирск./
ул. Пирогова, 1
e-mail: d.mitin@g.nsu.ru

Магнитно-резонансная томография (МРТ) является одним из наиболее востребованных неинвазивных методов медицинской диагностики благодаря хорошему пространственному разрешению, отсутствию радиоактивного излучения, неограниченной глубине диагностики, возможности исследовать биологические процессы и увидеть физиологические, анатомические детали. Во многих случаях довольно проблематично визуализировать опухоли и точно локализовать их границы, в связи с чем используются контрастные агенты. В качестве контрастных агентов в медицинской практике используют парамагнитные комплексы или оксиды тяжелых металлов, таких как Gd^{3+} . К недостаткам этих веществ стоит отнести довольно высокую цену и серьезные побочные эффекты, такие как нарушение зрения, потери сознания, судороги, нефрогенный системный фиброз и т.д. В связи с чем недавно FDA и Европейское агентство ограничили их применение. Таким образом, актуально задачей является разработка контрастных веществ для МРТ, не содержащих ионы тяжелых металлов.

В последнее время появились разработки создания контрастных препаратов для 1H -МРТ, содержащие нитроксильные радикалы. Данные препараты интересны тем, что обладают низкой токсичностью и сохраняют материальную базу (катушки для томографа), поскольку они действуют по схожему механизму как гадолиний-содержащие контрастные агенты. К недостаткам стоит отнести быстрое восстановление *in vivo*, низкая релаксивность, сравнительно быстрое выведение из организма.

Цель данной работы заключается в разработке контрастных агентов для визуализации злокачественной опухоли с помощью биоконъюгата на основе альбумина и нитроксильных радикалов методом МРТ на ядрах 1H .

В данной работе были использованы пространственно затрудненные нитроксильные радикалы (3) и (4) (Рис.1), так как они проявляют повышенную устойчивость к восстановлению. Для сравнения свойств были использованы также нитроксиды (1) и (2). В качестве доставщика к опухоли был выбран сывороточный альбумин человека (HSA). Так как он обладает такими свойствами, как легкость модификации, биосовместимость, длительное время выведения из организма, повышенное поглощение в опухолевой ткани за счет пассивного транспорта и т.д.

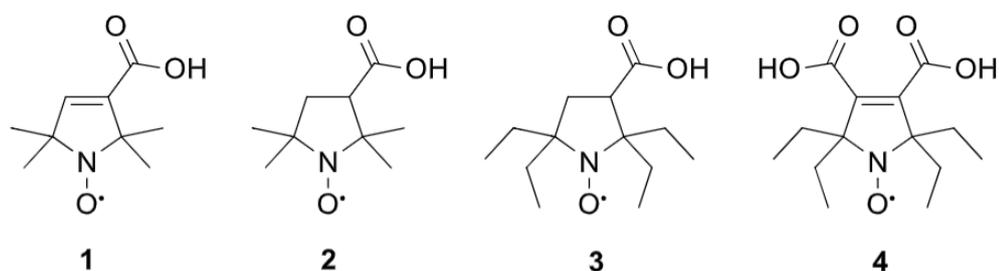


Рисунок 1. Нитроксильные радикалы, которые были использованы в настоящей работе

Для получения контрастных агентов были синтезированы 4 различных сайт-специфических ацилирующих агента на основе природного модификатора тиолактона гомоцистеина. Мечение белка проводили в условиях близким к физиологическим в буфере PBS ($\text{pH} = 7.4$), при температуре 37°C в течение 22 часов (Рис. 2). Степень модификации определяли с помощью методов электронной парамагнитной резонансной спектроскопии (ЭПР) и MALDI ToF MS. Было показано, что к белка присоединяется 4-5 остатков нитроксильных радикалов. Были определены константы восстановления нитроксильных радикалов в составе конъюгата в условиях реакции псевдопервого порядка при большом избытке глутатиона и аскорбата. Было показано, что при присоединении к белку устойчивость нитроксильных радикалов значительно возрастает.

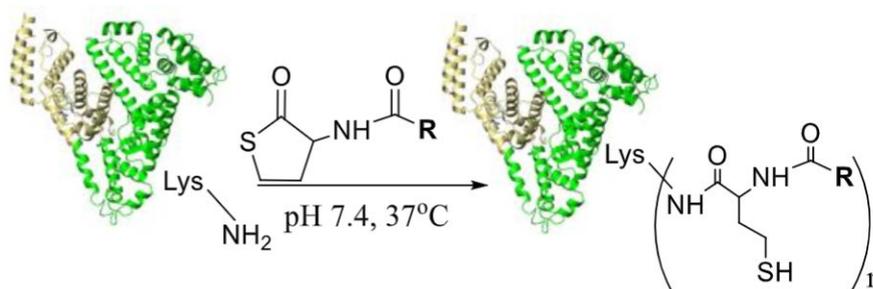


Рисунок 2. Схема реакции получения контрастных агентов с нитроксильными радикалами на основе альбумина, где R- остатки нитроксильных радикалов (1-4)

Любая модификация белка может приводить к изменению его пространственной структуры, а также к формированию агрегатов и олигомеров. С помощью метода кругового дихроизма удалось установить, что количество α -спиралей уменьшилось на 7-8 %, а количество β -складок не изменилось, что говорит о том, что происходит переход α -спиралей в нерегулярные структуры и не будут образовываться потенциально токсичные β -амилоиды. За образованием олигомеров следили с помощью электрофореза в полиакриламидном геле с добавлением додецилсульфата натрия (SDS-PAGE). Было показано, что количество олигомеров находится на уровне нативного белка. Биосовместимость на уровне нативного белка была показана методом МТТ теста (тест на цитотоксичность) на клетках MCF-7 и T98G.

Параметры релаксности r_1 и r_2 показывают уровень чувствительности при регистрации T_1 (время спин-спиновой релаксации) и T_2 (время спин-решеточной релаксации) взвешенных изображений методом МРТ. Релаксности r_1 и r_2 для конъюгатов альбумина составили $2.0-2.2 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ и $20-28 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ при 25°C 7 Тл, соответственно. В сравнении с препаратом, используемым для получения МРТ изображения - Гадовист® релаксности r_1 и r_2 при тех же условиях составляют $\sim 3 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$. Таким образом, значения r_1 конъюгатов альбумина сравнимы с этим препаратом, а r_2 значительно превышают. В связи с чем можно сделать вывод, что препараты альбумина можно использовать как для получения T_1 , так и T_2 взвешенных изображений, что довольно редко встречается. Для подтверждения полученных данных были проведены первые эксперименты по регистрации фантомных изображений МРТ *in vitro*.

СИНТЕЗ ПРОПИОНИЛХИТИНА И ЕГО ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОН ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Осипова Е.В.^а

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26,
e-mail: kattyaoosipova@mail.ru

Хитин есть линейный полисахарид, состоящий из 1,4- β -связанного N-ацетил-D-глюкозамина, обладающий иммунологической и антибактериальной активностью. Хитиновые волокна или их композиты с другими полимерами перспективны для дизайна в биотканевой инженерии, поскольку волокна хитина являются прочными, нетоксичными, не вызывают воспаления и деструкции биотканей [1].

Несмотря на объемы производства, хитин остается недоиспользуемым ресурсом, по сравнению с хитозаном, из-за его плохой растворимости [1]. Это является следствием его надмолекулярной структуры, образованной большим количеством меж- и внутримолекулярных водородных связей. Хитин растворяется лишь в нескольких растворителях, таких как диметилацетамид, ионные жидкости и др. Почти все они являются токсичными или дорогими, что делает их неудобными для промышленности. Для улучшения растворимости хитина можно использовать ацилирование. Так хитин пропионат уже растворим в ряде определенных растворителей.

Целью работы являлось получение растворимой формы производного хитина (*пропионилхитина*), материала перспективного для изготовления биополимерных матриц, и осуществление его электроформования для получения волокон субмикронного диаметра.

Синтез пропионилхитина и ЯМР диагностика. Хитин подвергался модификации пропионовым ангидридом в присутствии хлорной кислоты по методике [2] в соответствии со схемой 1.

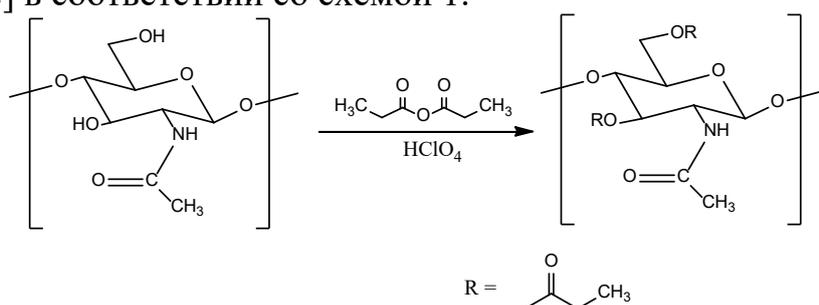


Схема 1. Получение пропионилхитина

Конечный продукт очищали диализом в течение 3-х суток, и высушивали лиофильно.

С конечного сухого продукта снят ЯМР ¹³C CP-MAS спектр и определена степень замещения ~1.0, по которой сделан вывод о прохождении реакции пропионилирования. Сигналы химического сдвига в полосе 53-105 ppm отвечают за 6 базовых атомов C в элементарном звене. Сигнал метильного углерода (-CH₃) ацетамидной группы расположен при 23 ppm,

сигнал ~175 ppm отвечает за карбонильный атом углерода ацетильной группы хитина. Признаки присоединения заместителя - появление сигналов атомов С пропионильных групп: метиленового (-CH₂) при ~27 ppm и метильного (-CH₃) при ~9 ppm. Все это подтверждает, что реакция модификации для нерегенерированного хитина проходит в присутствии хлорной кислоты.

Растворимость пропионилхитина. Полученный пропионилхитин хорошо растворялся в бинарных спирто-водных растворах с разным соотношением этанол/вода (от 90:10 до 50:50) при комнатной температуре в течении нескольких дней. При этом он нерастворим ни в этаноле, ни в воде по отдельности. Наилучшая растворимость была достигнута в растворе этанол/вода 70:30. Это возможно связано с тем, что образование гидратных оболочек вокруг С=О групп полимерных боковых сложноэфирных групп и взаимодействие последующих гидратных оболочек с молекулами этанола посредством водородных связей приводят к усилению растворимости для некоторых сложных эфиров полимеров в смеси этанол / вода.

Формование волокон пропионилхитина. Формование проводили с использованием прибора бескапиллярного электроформования с капельным электродом. Для формования использовали 2.5% раствор пропионилхитина в спирто-водной смеси 1:1, а для облегчения хода процесса добавляли ПЭО (10% относительно пропионилхитина). Найдены оптимальные электрофизические условия, обеспечивающие получение тонких протяженных волокон. Волокна собирали на поверхность свежесколотой слюды. Депозиты из этих волокон изучены методом атомно-силовой микроскопии (топология расположение на подложке и высотный рельеф). Они имеют диаметр до 1 мкм, а в ряде случаев и до 0.3 мкм, и достаточно неравномерны по толщине, и по структуре, что может быть вызвано разрушением структуры при неравномерном испарении растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Shamshina J. L., Berton P., Rogers R. D. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. V. 7. No. 7. P. 6444.
- [2] Zhong T. et al. // *Journal of Cleaner Production*. 2020. V. 250. P. 119458.

МОЛЕКУЛЯРНО-ГЕНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЖИВЫХ ГРИППОЗНЫХ ВАКЦИН НА ПЛАТФОРМЕ ПЦР-РВ

Петрачкова Д.С.^{а,б}, Ландграф Г.^{а,в}, Дешева Ю.А.^{а,в}

^а Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт экспериментальной медицины» (ФГБНУ «ИЭМ»), Россия, 197376, Санкт-Петербург, улица Академика Павлова, 12

^б Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технологический институт), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

^в Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9
e-mail: ya.dashook@yandex.ru

Вирус гриппа ежегодно вызывает высокий уровень заболеваемости и смертности в мире. Из-за непредсказуемости молекулярно-генетических и иммунологических характеристик новых штаммов вируса гриппа Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) проводится мониторинг изменчивости и распространения вирусов гриппа, включая вирусы гриппа птиц. Для борьбы с вирусными заболеваниями рекомендуется ежегодная вакцинация из-за антигенных изменений циркулирующих штаммов. ЖГВ включает в себя реассортантные вирусы гриппа, подготовленные на основе безвредного лабораторного штамма, донора аттенуации, с включением поверхностных антигенов – гемагглютинаина и нейраминидазы от эпидемических циркулирующих вирусов. Ежегодная вакцинация рекомендуется с использованием трехвалентной вакцины, включающей вирусы гриппа А/Н1N1, А/Н3N2 и В.

В последнее время в связи с одновременным появлением в циркуляции вирусов гриппа В антигенных линий В/Виктория и В/Ямагата ВОЗ рекомендует включать в состав четырехвалентных гриппозных вакцин два вируса гриппа В обеих антигенных линий [1]. Живые гриппозные вакцины (ЖГВ) вводятся интраназально и может вызывать длительный и широкий иммунный (гуморальный и клеточный) ответ, который напоминает естественный иммунитет после инфекции. ЖГВ лицензированы в России с 1960-годов.

На территории Российской Федерации для подготовки вакцинных вирусов гриппа типа А используются холодоадаптированный донор аттенуации А/Ленинград/134/17/57(Н2N2) (А/Len/17), который лицензирован для подготовки вакцинных штаммов ЖГВ для иммунизации взрослых и детей от 3-х лет [2, 3].

Анализ состава генома кандидатов в вакцинные штаммы проводится методом обратно-транскриптазной ПЦР с последующим рестрикционным анализом продуктов амплификации или мультиплексной ПЦР и последующим секвенированием всех генов реассортанта. Для быстрого анализа используют пиросеквенирование [4], метод, который ограничен для широкомасштабного применения высокой стоимостью реактивов [5].

Анализ кривых плавления высокого разрешения (HRM анализ, англ. High Resolution Melting) можно применять для определения состава генома

реассортантных вирусов гриппа и генетической стабильности вакцинных штаммов ЖГВ на животных моделях и в клинических испытаниях. HRM-анализ основан на различии температур плавления продуктов ПЦР, которые различаются одним или несколькими нуклеотидами. При этом праймеры должны в наибольшей степени быть приближенными к полиморфной позиции.

Целью данной работы был анализ генов внутренних и неструктурных белков вакцинных вирусов гриппа потенциально пандемических подтипов (H5, H6, H7, H9). Были выявлены нуклеотидные замещения, для которых были разработаны праймеры, применяющиеся для ПЦР-анализа реассортантов эпидемических вирусов гриппа А на основе донора аттенуации A/Len/17.

При анализе нуклеотидной последовательности гена PA вируса A/17/серебристая чайка /Сарма/2006/887(H6N1) (H6N1/wt) в участках амплификации с праймерами, применяющимися для ПЦР-анализа реассортантов эпидемических вирусов гриппа А, были обнаружены нуклеотидные замены, из-за чего амплификация не происходила. Отсутствие амплификации может свидетельствовать о том, что внутренние гены хоть и не такие вариабельные, как HA и NA, но тоже склонны к мутационной изменчивости.

Для поиска последовательностей использовали базу данных GenBank. GenBank является открытой базой данных, в которой содержатся все аннотированные последовательности ДНК и РНК, а также последовательности закодированных в них белков. Некоторые последовательности были взяты из базы Института экспериментальной медицины.

Для ПЦР в реальном времени были разработаны пары праймеров для генов PA белков.

Оптимальная температура отжига новых праймеров составила 61.4°C.

На рисунке 1 представлен график, на котором изображены пики плавления амплификатов гена PA, полученных с вновь разработанными праймерами. Кривые, имеют чёткий одиночный пик, наличие которого свидетельствует о специфичности амплификации и отсутствии в пробе праймеров – димеров.

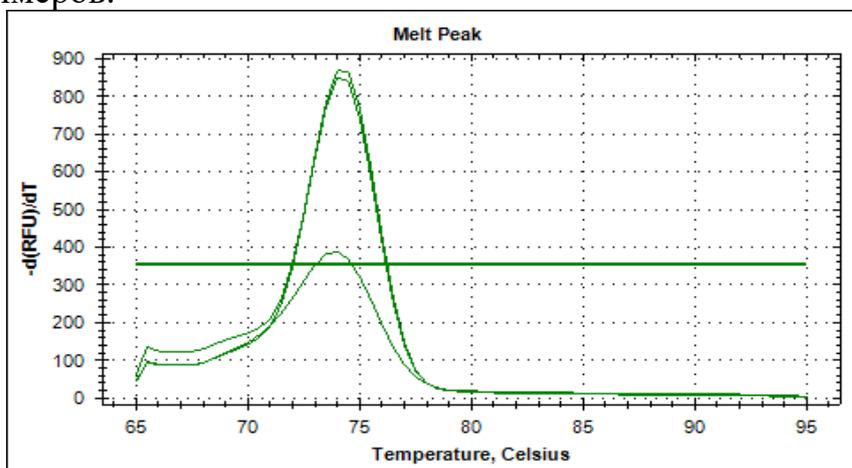


Рисунок 1. График плавления амплификатов гена PA

С помощью программы Precision Melt Analysis провели кластеризацию для всех не негативных лунок. Программа генерирует «кривые различия» для каждой лунки, показывая различие во флуоресценции между лункой и референтской кривой. Последняя вычисляется как средняя флуоресценция всех кривых для выбранного кластера сравнения (рисунок 2).

На графике видно, что имеется отчётливое различие кривых плавления для фрагментов донора аттенуации A/Len/17 и дикого вируса птичьего гриппа H6N1/wt, следовательно, амплификация прошла успешно и специфично.

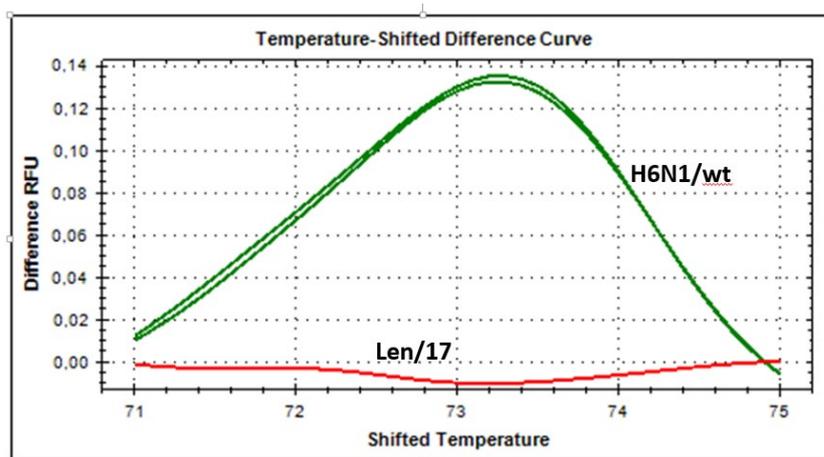


Рисунок 2. График кривых различия проб для гена PA, полученных с помощью программы Precision Melt Analysis

Заключение.

Безопасность живых гриппозных вакцин во многом обусловлена генетической стабильностью вакцинных штаммов, то есть сохранностью аттенуирующих мутаций в процессе репликации вирусов в респираторном тракте привитых.

С помощью технологии HRM можно проанализировать состав генома потенциальных кандидатов в вакцинные штаммы.

Данные о полиморфизмах генов внутренних белков вирусов гриппа А могут указывать на возможные пути эволюционной изменчивости.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанные пары праймеров для гена PA вируса гриппа позволяет проводить HRM-анализ для обнаружения олигонуклеотидных замещений в геноме реассортантных вирусов гриппа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Brooks, W. A., Zaman, K., Lewis, K. D., Ortiz, J. R., Goswami, D., Feser, J., ... & Barin, B. (2016). Efficacy of a Russian-backbone live attenuated influenza vaccine among young children in Bangladesh: a randomised, double-blind, placebo-controlled trial. *The Lancet Global Health*, **4(12)**, e946-e954.
- [2] Klimov A.I., Cox N.J., Kiseleva I.V., Desheva J.A., Alexandrova G.I., Rudenko L.G. Live attenuated reassortant influenza vaccine prepared using A/Leningrad/134/17/57 (H2N2) donor strain is genetically stable after replication in children 3-6 years of age. *International Congress Series*. 2001. T. 1219. № С. С. 951-954.

- [3] World Health Organization: Recommended composition of influenza virus vaccines for use in the 2012–2013 northern hemisphere influenza season. 2012.
- [4] URL:http://www.who.int/influenza/vaccines/virus/recommendations/201202_recommendation.pdf
- [5] Shcherbik SV, Pearce NC, Levine ML, Klimov AI, Villanueva JM, Bousse TL. Rapid strategy for screening by pyrosequencing of influenza virus reassortants-candidates for live attenuated vaccines. *PloS one* 2014; **9(3)**, e92580.
- [6] Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Update: infections with a swine-origin influenza A (H1N1) virus—United States and other countries, April 28, 2009. *MMWR Morb Mortal Wkly Rep* 2009; **58**:431–3.

Работа выполнена в отделе вирусологии ФГБУ "Научно-исследовательский институт экспериментальной медицины" СЗО РАМН (зав. лаб. – проф., д.м.н., Л. Г. Руденко). Авторы выражают благодарность за предоставленную возможность использования приборной базы и консультацию специалистов.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬГИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ БУРЫХ ЛАМИНАРИЕВЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

Приходько А.А.^а, Баранова А.Е.^а, Осовская И.И.^а

^а Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Россия, 198095, Санкт-Петербург, улица Ивана Черных, 4
e-mail.: prix19772017@mail.ru

Научные исследования и применение бурых морских водорослей издавна привлекали внимание человека. Низшие растения, произрастающие на дне водоемов, применялись в рационе питания, как удобрения, как лекарство и как косметическое средство [1]. В составе морских водорослей находятся элементы, которые имеются в тканях и крови живых существ. Основной химический состав бурых водорослей может быть представлен группами компонентов: минеральные вещества (микроэлементы); органические вещества (жирные кислоты, пигменты), полифенольные вещества, азотсодержащие вещества (белки и свободные аминокислоты), структурные углеводы (альгиновые кислоты, фукоидан, целлюлоза), запасные углеводы (маннит, ламинаран) (рисунок 1).



Рисунок 1. Схема основного химического состава бурых водорослей

Особое внимание ученых привлекает компонент бурых водорослей - альгиновая кислота. Альгиновая кислота применяется в пищевой, текстильной, фармацевтической и косметической промышленности. Выделением альгиновых водорослей занимались издавна и занимаются по настоящее время [2,3]. На данном этапе целью данной работы является оптимизация выделения альгиновой кислоты из бурых ламинариевых водорослей. В качестве исходного сырья использовали сухие бурые водоросли. Выбор условий для извлечения полисахарида зависит от химического состава перерабатываемых водорослей. В частности нами показано, что содержание альгиновой кислоты в исследуемых водорослях составляет 15 - 25 %. По разработанной нами методике предварительную обработку 3 г водорослей проводили промывкой водой для удаления свободных минеральных солей, растворимых азотистых веществ и углеводов. Масса набухших водорослей составила 13.3 г. В тканях водорослей

альгиновая кислота находится в виде нерастворимой в воде кальциевой соли, ее отделение проводили в две стадии. На первой стадии альгиновую кислоту переводили в водонерастворимую кислую форму обработкой 1,0 %-м раствором соляной кислоты (1) при массовом соотношении 1: 1 при периодическом перемешивании:



После подкисления из системы промывкой водой удаляли хлорид кальция до достижения в промывных водах рН 7. Гликозидные связи альгиновой кислоты, соединяющие звенья мономеров, чувствительны к действию кислот, поэтому в ходе технологического процесса контролировали продолжительность обработки водорослей кислотой. Полученный комплекс высушивали в течение 24 ч. На второй стадии содержащуюся в системе альгиновую кислоту извлекали экстракцией с помощью простой перегонки при атмосферном давлении в слабощелочном растворе с карбонатом натрия (2) при температуре 90 °С.



В ходе всего процесса контролировали кислотно-щелочной баланс, поддерживая рН на уровне 8,0-9,0. Экстракция продолжалась в течение 5 ч. В ходе экстракции наблюдали изменение цвета раствора с темно-коричневого на бесцветный. Бесцветный чистый экстракт отделяли от нерастворимых компонентов. Из полученного экстракта получали альгиновую кислоту путем введения в раствор концентрированной 0,1 Н соляной кислоты (3).



Подкисление проводили до достижения рН 3 — изоэлектрической точки альгиновой кислоты. Образующаяся альгиновая кислота выпадает в осадок в виде белых сгустков, раствор хлорида натрия удаляли промывкой осадка дистиллированной водой. Выбор кислотной обработки и поддержание кислотности способствует выделению высокомолекулярной альгиновой кислоты. Молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом (25 °С, растворитель - гидроксид натрия).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Осовская И.И., А.А. Приходько Морские водоросли. Применение в биотехнологии: Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. – 78 с. Режим доступа: <http://nizrp.narod.ru/metod/kaffizikollchem/1591740529.pdf>.
- [2] Усов А. И. Альгиновые кислоты и альгинаты: методы анализа, определение состава и установление строения // Успехи химии, 1999. Т. 68. № 11. С. 1051.
- [3] Приходько, А.А. Осовская И.И. «Экстракция фукоидана из бурых водорослей «LAMINARIA JAPONICA», РИНЦ «StudNet». 2020; № 6.- С. 252-255.

СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОПОРОШКОВ
Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ
Сахно Д.Д.^а

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: sakho-dashuta@yandex.ru

В последние годы магнитные наноматериалы на основе ферритов-шпинелей представляют повышенный интерес для исследователей во всем мире благодаря большому количеству сфер их возможного практического применения в том числе при производстве антибактериальных материалов. Среди различных видов ферритов особенного выделяются никель-цинковые ферриты, которые обладают высокой химической и термической устойчивостью, кислотостойкостью, низкой коэрцитивной силой и высокими значениями намагниченности насыщения и остаточной намагниченностью. Однако, антибактериальная активность данного класса материалов, полученных в условиях растворного горения изучена не в полной мере.

В данной работе наноструктурированные ферриты состава Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ были получены методом низкотемпературного горения с использованием глицина в качестве топлива при различных окислительно-восстановительных соотношениях ($G/N = 0.2, 0.4 \dots 1.0$). Технология синтеза подробно описана в работе [1]. Полученные таким образом продукты горения были исследованы различными физико-химическими методами, в числе которых сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, ИК-Фурье спектроскопия и вибрационная магнитометрия.

По результатам химического анализа полученных порошков было показано, что синтезированные образцы отвечают составу Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ в пределах погрешности метода определения. Морфология полученных ферритов является типичной для продуктов растворного горения [2] и представляет собой микронные агломераты с большим количеством пор образовавшимися в процессе горения. Результаты порошковой рентгеновской дифрактометрии подтвердили, что полученные композиции являются однофазными никель-цинковыми ферритами со средним размером кристаллитов в диапазоне от 24.6 до 47.1 нм. Магнитные параметры Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ зависят от синтеза и меняются в диапазоне $H_c = 3.73 - 21.43$ Ое, $M_r = 0.46 - 5.79$ emu/g и $M_s = 15.29 - 61.25$ emu/g в зависимости от выбранного глицин-нитратного соотношения (Рис. 1).

Антимикробную активность определена для двух синтезированных образцов никель-цинковых ферритов полученных при $G/N = 0.6$ и 0.8 в отношении трех тест-культур: *Escherichia coli* (грамотрицательные палочки, неспорообразующие), *Bacillus cereus* (грамположительные палочки, спорообразующие) и *Staphylococcus citreus* (грамположительные кокки, неспорообразующие).

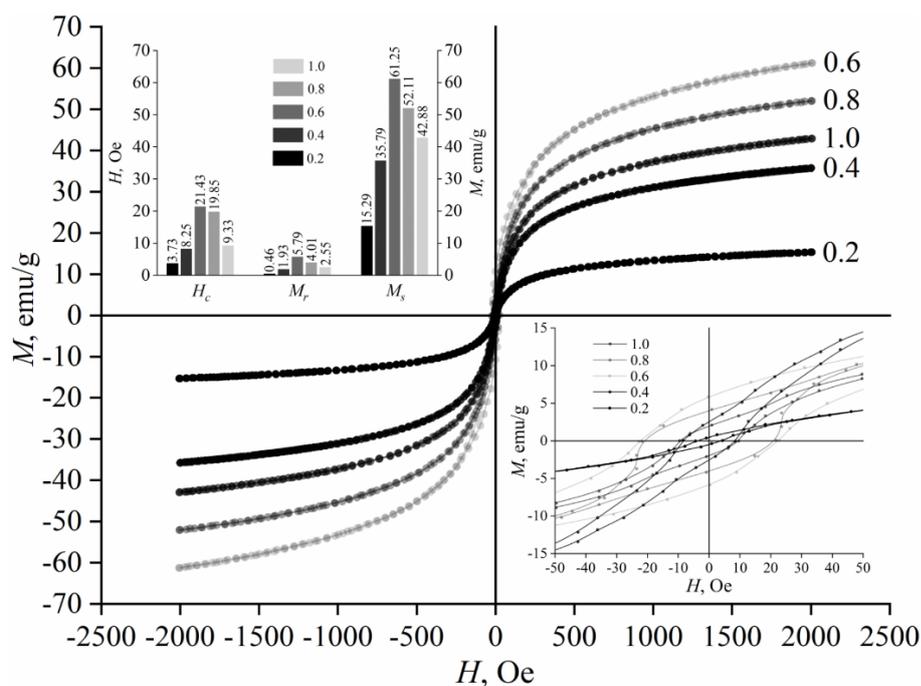


Рисунок 1. Магнитные петли гистерезиса образцов $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ полученных методом растворного горения при различных G/N

В чашки Петри заливали агаризованную питательную среду ГМФ (гидролизат мясной ферментативный). Посевной материал готовили из суточной бактериальной культуры в изотоническом растворе (0,85%-ном NaCl) по стандарту мутности 0,5 McFarland, вносили на поверхность питательной среды в количестве 100 мкл на чашку и распределяли с помощью шпателя. Затем с помощью стерильного пробочного сверла в толще агаризованной среды делали лунки. В лунки вносили наночастицы ферритов, предварительно суспендированных в диметилсульфоксиде (ДМСО) в концентрации 20 мг/мл, по 50 мкл на лунку. В качестве контроля использовали ДМСО. Культуры инкубировали в термостате при температуре 28 °C в течение 24 ч. Результаты оценивали по диаметру зоны ингибирования роста культуры (Рис. 2).

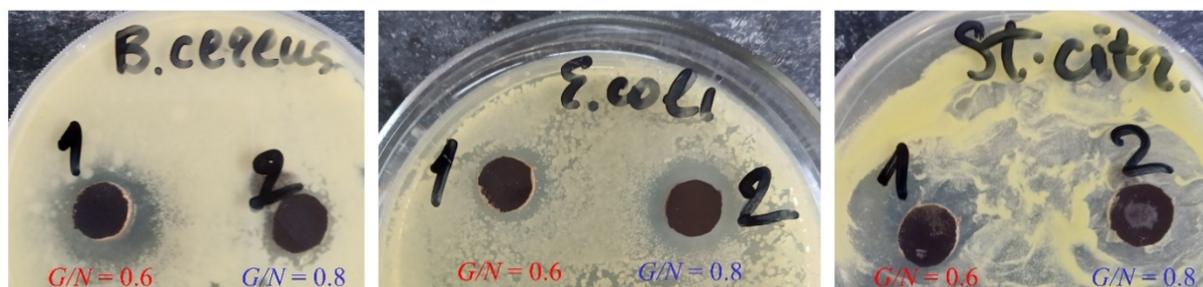


Рисунок 1. Антибактериальная активность никель-цинковых ферритов полученных при различных G/N в отношении различных тест-культур

Как видно из представленных результатов, исследованные образцы ферритов проявляют умеренную антибактериальную активность в отношении *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* и *Staphylococcus citreus* (Таб. 1). Наибольшие значения наблюдаются у образца синтезированного при

стехиометрическим соотношении глицина к азоту в нитратах, что делает его наиболее перспективным материалом для антибактериальных покрытий.

Таблица 1. Сравнение антибактериальной активности полученных образцов с литературными данными

Культура	Конц. препарата	Кол-во вносимого препарата в лунку	Диаметр зоны подавления роста, мм	Ссылка
<i>E. coli</i>	20 мг/мл (в ДМСО)	50 мкл	-	[3]
<i>P. aeruginosa</i>			12	
<i>K. pneumoniae</i>			15	
<i>E. coli</i>	10-160 мкг/мл	50 мкл	17	[4]
<i>B. subtilis</i>			15	
<i>E. coli</i>	20 мг/мл (в ДМСО)	50 мкл	14-18	Данная работа
<i>B. cereus</i>			12-25	
<i>S. citreus</i>			13-20	

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Martinson K.D., Sakhno D.D., Belyak V.E, Kondrashkova I.S. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2020, **29(4)**, 202.
- [2] Martinson K.D., Sakhno D.D., Belyak V.E., Panteleev I.B., Kochurov I.V., Zevatskiy Yu.E., Popkov V.I. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2020, **11 (5)**, 6
- [3] Kirankumar V.S., Sumathi S. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, **29**, 8738.
- [4] Manju B.G., Raji P. Applied Physics A, 2019, **125**, 313.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-03-00976. Автор выражают благодарность Г.Г. Няниковой за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

ВИРУСЫ ГРИППА ТИПА А

Свечникова Ю.П.^а

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

Вирусы гриппа типа А уникальны своим многообразием и генетической изменчивостью, что сопровождается изменением биологических свойств возбудителя [1]. Пандемии гриппа свидетельствуют о возникновении патогенов, являющихся результатом реассортации генов вирусов гриппа птиц и млекопитающих, способных преодолевать межвидовые барьеры и инфицировать людей. В настоящее время вирусы гриппа других подтипов животного происхождения также представляет потенциальную угрозу для человечества [1].

Ключевым элементом плана подготовки к возможной пандемии, обусловленной новым шифт-вариантами вируса гриппа, включая А(Н1), является совершенствование и заблаговременное разработка средств и методов лабораторной идентификации возбудителя с использованием современных научно - методических подходов [1]. Для диагностики вируса гриппа большую значимость имеет реакции нейтрализации, основанная на способности иммуноглобулинов нейтрализовать действие антигена, а также служит эталоном при оценке других серологических реакций. Данная реакция подходит как для выявления титра антигеннейтрализующих антител, так и для индекса нейтрализации, который показывает, во сколько раз иммунная (специфическая) или исследуемая сыворотка снижает титр вируса по сравнению с нормальной сывороткой.

Объектом исследования являлся дикий вирус гриппа A/South Africa/3626/13(H1N1), который является гомологом «свиного вируса» A/California/2009 (H1N1) pdm. Целью исследования являлось определение эмбриональной (EID₅₀) (проводилось на 10-дневных куриных эмбрионах) и тканевой инфекционной дозы (TCID₅₀) (проводилось на культуре клеток MDCK – перевиваемой культуре клеток почки собаки) вируса гриппа A/South Africa/3626/13(H1N1). Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения EID₅₀ и TCID₅₀с учетом квадратичных отклонений

Вирус гриппа	log EID ₅₀ /0.1ml	log TCID ₅₀ /0,1ml
A/South Africa/13(H6N1)	7,00±0,87	6,45±0,85

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Авакян А.А. Атлас анатомии и онтогенеза вирусов человека и животных. М.: Медицина, 2011. 270 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ КАТИОННОГО
ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА, СОДЕРЖАЩЕГО 4-(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1Н-
ИЛ)ФЕНИЛТИО ГРУППЫ**

Сидунец Ю.А.^а, Шкоденко Л.А.^б, Зиминов А.В.^а, Рамш С.М.^а

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

^б Университет ИТМО, Россия, 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9
e-mail: ysidunets@yandex.ru

В последние годы одной из основных проблем в медицине является растущая устойчивость многих бактериальных штаммов к традиционным антибиотикам, так как это может привести к потере возможности лечения широко распространенных бактериальных инфекций [1]. Преодолеть выработанную резистентность можно за счет разработки новых методов лечения основанных на ином принципе действия.

Перспективным в решении данной проблемы методом считается фотодинамическая антимикробная терапия (РАСТ), основанная на явлении инактивации микроорганизмов в присутствии света и светочувствительного соединения (фотосенсибилизатора). Действие этого метода заключается в преобразовании энергии поглощенного фотосенсибилизатором света в энергию химических реакций. Фотосенсибилизатор, поглотив квант энергии, переходит из своего основного синглетного состояния S_0 в синглетное возбужденное состояние S_1 . В возбужденном состоянии молекула содержит избыточную энергию, которую она может испустить в виде кванта света с меньшей энергией (флуоресценция), колебаний или тепла. Также возможно, что, будучи в возбужденном состоянии S_1 , фотосенсибилизатор испытает интеркомбинационный переход в триплетное состояние T_1 . Это состояние является сравнительно более долгоживущим и, поэтому возбуждение может быть передано, окружающим фотосенсибилизатор, молекулам кислорода или органического субстрата, что приводит к началу каскада радикальных реакций (Тип I фотодинамического процесса). При передаче энергии молекуле кислорода может произойти изменение ее спинового состояния с триплетного на высокоактивное синглетное (Тип II фотодинамического процесса). Активный синглетный кислород выступает в различные реакции, среди которых: (1) $[2 + 4]$ циклоприсоединение с образованием эндопероксидов; (2) $[2 + 2]$ циклоприсоединение с образованием аллильных гидропероксидов или 1,2-диоксантенов [2].

Красители фталоцианинового ряда и их металлические комплексы активно исследуются в качестве фотосенсибилизаторов для РАСТ [3], так как максимум их поглощения лежит в ближний ИК-области (670-750 нм). Известно, что свет данной области способен глубже проникать в живые ткани [4]. Кроме этого, химическая структура фталоцианинов может быть сравнительно легко модифицирована, что позволяет получать соединения с различными фотофизическими и фотохимическими свойствами [5], которые являются ключевыми для потенциального применения фотосенсибилизатора в РАСТ. Благодаря этому, возможно синтезировать комплексы, которые

обеспечивают большой квантовый выход синглетного кислорода по сравнению с уже используемым в РАСТ стандартным сенсibilизатором метиленовым синим. Однако применение фталоцианинов ограничивают их низкая растворимость в водной фазе и сильная склонность к агрегации. В связи с этим многие исследования направлены на введение в периферийные положения макрогетероцикла ионных групп, повышающих растворимость комплекса в водной среде. Получение красителей с положительно заряженными группами не только повышает их растворимость в воде и биологических средах, но и увеличивает эффективность РАСТ в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий [6].

Целевой катионный фталоцианин **2** был получен реакцией кватернизации исходной жирорастворимой формы красителя **1** описанной ранее [7].

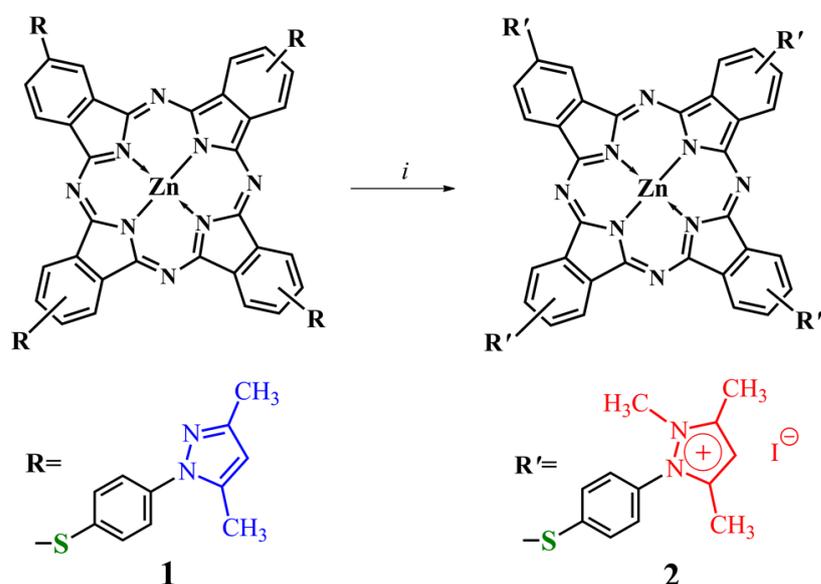


Рисунок 1. Схема синтеза катионного фталоцианина **2**. Реагенты и условия: (i) йодистый метил, ацетон, кипячение с обратным холодильником

Наличие гетероароматического остатка придает синтезированному металлофталоцианину дополнительную биологическую активность [8], что в совокупности с присущими ему свойствами приводит к проявлению синергетического эффекта. А также позволяет за счет простых преобразований переводить краситель из жирорастворимой в водорастворимую формы.

В рамках данной работы были проведены исследования фотоинактивации штаммов грамположительных *S.Aureus* и грамотрицательных *E.Coli* бактерий водорастворимым фталоцианиновым красителем с тиофенилпиразольными заместителями **2** методом подсчета колониеобразующих единиц (КОЕ). Фотоинаktivация проводилась красным светом низкой интенсивности (25 мДж/см²), что на несколько порядков меньше для аналогичных исследований [9].

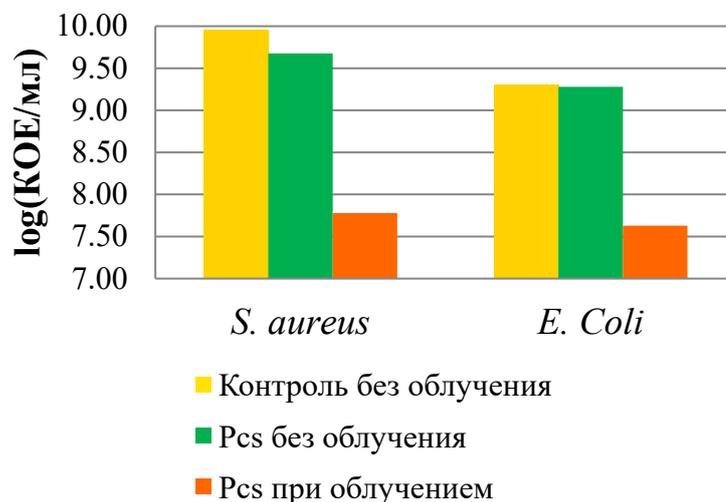


Рисунок 2. Исследование фотоинактивации *S. Aureus* и *E.Coli* в присутствии фталоцианина **2** при облучении и без облучения

ЛИТЕРАТУРА

- [1] World Health Organization, Global Report on Antimicrobial Resistance, (2014) http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/112642/1/9789241564748_eng.pdf?ua=1
- [2] Agnez-Lima L.F., Melo J.T.A., et al. *Mutat Res - Rev Mutat Res*, 2012, **751**, 15.
- [3] Ryskova L., Buchta V., et al. *Cent Eur J Biol*, 2012, **8(2)**, 168.
- [4] Fujishiro R., Sonoyama H., et al. *J Inorg Biochem*, 2019, **192**, 7.
- [5] Sobotta L., Skupin-Mrugalska P., Piskorz J., Mielcarek J. *Eur J Med Chem*, 2019, **175**, 72.
- [6] Merchat M., Spikes J.D., et al. *J Photochem Photobiol B Biol*, 1996, **35**, 149.
- [7] Ziminov A.V., Sidunets Y.A., et al. *Inorganica Chim Acta*, 2020, **501**, 119306.
- [8] Richter C., Feth G., US Patent 4207326, 1980.
- [9] de Menezes H.D., Tonani L., et al. *J Photochem Photobiol B Biol*, 2016, **164**, 1.

Работа выполнена в рамках программы Минобрнауки России (задание № 785.00X60.19) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт Петербургского государственного технологического института.

СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ПРИМЕРЕ ВОДЫ И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Склярская В.К.^а, Нахимов Т.А.^а

^а ФГБОУ ВО СПбГПМУ Минздрава России, Санкт-Петербург, 194100, Литовская, 2А

e-mail: skliarskaia.valeria@mail.ru

Сверхкритическим называют состояние, при котором исчезают границы жидкой и газовой фаз. Находясь в нем, вещество может сжиматься, как газ, и, в то же время, способно растворять твердые вещества, что газам не свойственно. Многие соединения способны переходить в такое состояние при достижении определенной температуры и определенного давления. Одними из наиболее часто используемых в сверхкритическом состоянии веществ являются вода и диоксид углерода.

Сверхкритические методы применяют во многих сферах: в промышленности, фармакологии, косметологии, парфюмерии, а также для решения экологических проблем.

Вода в сверхкритическом состоянии

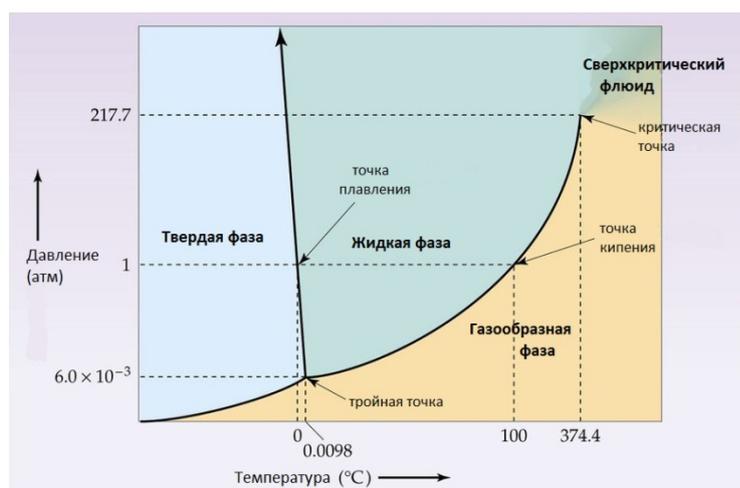


Рисунок 1. Фазовая диаграмма воды

Вода, в отличие от других веществ, при переходе в сверхкритическое состояние изменяет свои свойства не скачкообразно, а постепенно. Находясь в таком состоянии, она обладает почти неограниченной сжимаемостью, и, изменяя температуру и давление, можно серьезно менять ее плотность [1]. Поэтому при осуществлении процессов в сверхкритической воде важно контролировать не только концентрацию реагентов, температуру и давление, но и плотность среды, так как все эти факторы влияют на скорость реакции и распределение продуктов. Наиболее важные физико-химические свойства воды в сверхкритическом состоянии [2]:

- является мощным источником ионов Н⁺ и ОН⁻, а значит может выступать не только полярным растворителем, но и самонейтрализующимся кислотно-

основным катализатором
 - молекулы воды в таком состоянии объединяются в кластеры, так как разрушается сеть межмолекулярных водородных связей
 - уменьшается диэлектрическая проницаемость
 - может неограниченно связываться с водородом, кислородом и углеводородами

Вода в сверхкритическом состоянии применяется [3]:

- в качестве среды или реагента для синтеза различных веществ (например, нанокристаллических оксидных материалов)
- в качестве нетоксичного растворителя, физико-химические свойства которого можно настроить для конкретной реакции
- для обезвреживания экологически вредных веществ (например, токсичных отходов)

Обработка сырья с помощью CO_2 в сверхкритическом состоянии

Среди всех способов CO_2 -обработки растительного сырья с целью извлечения из него ценных компонентов, наиболее выгодным почти во всех отношениях является способ с использованием сверхкритического диоксида углерода.

Преимущества данного метода [4]:

- при его использовании достигается наибольший экономический эффект
- экстрагент легко регенерируется
- CO_2 в сверхкритическом состоянии обладает высокой диффузионной способностью, а также высокой селективностью извлечения
- большой выход экстракта
- в экстракте отсутствуют следы растворителя.

Пример организации процесса сверхкритической экстракции [4]:

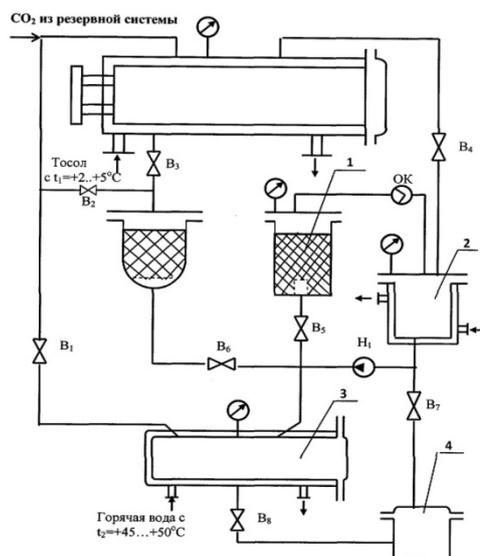


Рисунок 2. Комбинированная схема сверхкритической экстракции ценных компонентов из растительного сырья: 1 – сверхкритический экстрактор; 2 – сепаратор; 3 – испаритель; 4 – сборник;

Сырье, предназначенное для обработки, загружается в сетчатые кассеты, которые помещаются в сверхкритический экстрактор (1). Жидкий диоксид углерода заливается в испаритель (3). В сверхкритическом экстракторе (1), снизу, через слой растительного сырья, подается флюидный CO₂. Газовая мисцелла поступает в охлаждаемый сепаратор (2) и разделяется на газовую фазу и CO₂-экстракт, который поступает в сборник (4).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.А. Галкин, В.В. Лунин. Вода в суб- и сверхкритическом состоянии - универсальная среда для осуществления химических реакций. 25 с.
- [2] А.А. Галкин, В.В. Лунин. Вода в суб- и сверхкритическом состоянии - универсальная среда для осуществления химических реакций. 26 с.
- [3] А.А. Галкин, В.В. Лунин. Вода в суб- и сверхкритическом состоянии - универсальная среда для осуществления химических реакций. 27, 29, 35 с.
- [4] Г.И. Касьянов. Экстракционные возможности диоксида углерода в суб- и сверхкритическом состоянии. 76 с. в кн: Отраслевые научные и прикладные исследования: Производство, переработка и хранение сельскохозяйственной продукции.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В СМЕСИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ КАПРИЛОВОЙ И КАПРИНОВОЙ КИСЛОТ

Спиридонова М.К.^а, Субботин Д.И.^а

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр.,26
e-mail: spiridonova_maria@rambler.ru

Актуальность данного исследования обоснована тем, что углеродный наноматериал фуллерен C₆₀ представляет особый интерес для лабораторного изучения. Относительно недавно открытые, представляющие собой полую, замкнутую, симметричную структуру фуллерены, обладающие мощными антиоксидантными свойствами, становятся всё более востребованными в различных сферах промышленности и науки [1]. Вместе с тем, в научной литературе недостаточное внимание уделено свойствам фуллеренов в аспекте их влияния на организм человека, в результате чего применение данного вещества в настоящее время в медицинских и косметологических целях существенно ограничено.

Целью работы является изучение оптических свойств раствора фуллерена C₆₀ в смеси триглицеридов каприловой и каприновой кислот, что позволит обосновать или опровергнуть наличие у фуллеренов свойств, позволяющих поглощать ультрафиолетовое излучение и применять их в косметических целях (для защиты кожи от ультрафиолетового излучения).

В ходе исследования, был приготовлен раствор с концентрацией фуллерена C₆₀ 0,1% общим объёмом 5 мл, затем раствор перемешивали в ультразвуковой мешалке УЗВ6-0,063/37 в течение 6 часов и оставили на неделю для отстаивания и полного растворения фуллерена. Полученный раствор фиолетово-коричневого цвета поместили в стеклянные кюветы спектрофотометра ПЭ-5300В. Значения оптической плотности измеряли с шагом в 1 нм относительно чистого растворителя в кюветах толщиной 10 мм. В результате спектрометрического анализа была получена зависимость оптической плотности от длины волны, приведенная на рисунке 1.

Основной общий пик поглощения фуллерена C₆₀ в ультрафиолетовом диапазоне в органических, ароматических растворителях (например, в бензоле или толуоле) равен 335,7 нм. По графику видно, что в растворе триглицерида каприловой и каприновой кислот наблюдается небольшое смещение в сторону видимой области спектра (340 нм).

В [2] приведено выражение для определения концентрации фуллерена C₆₀ в жидких растворителях:

$$C(C_{60}) = 13,10(D_{335} - 1,808 D_{472}), \quad (1)$$

где D_{335} – значение оптической плотности при 335 нм; D_{472} – значение оптической плотности при 472 нм.

На основе полученной зависимости рассчитали концентрацию фуллерена в исследуемом растворе:

$$C(C_{60}) = 13,10(1,261 - 1,808 \cdot 0,41) = 6,825 \text{ мг/л}$$

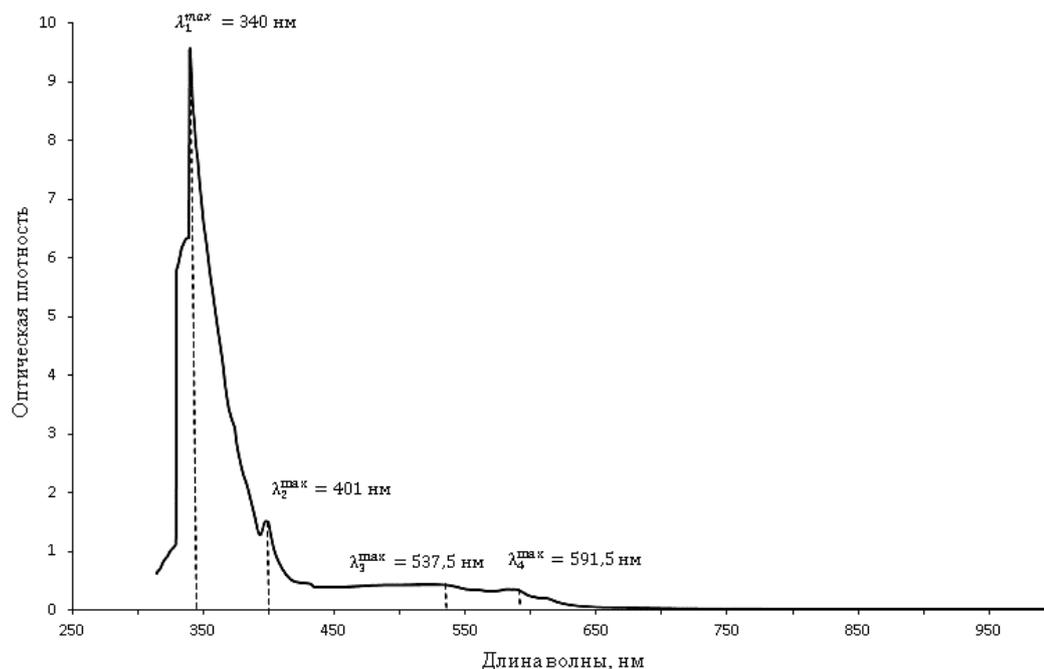


Рисунок 1. Спектр поглощения фуллерена C_{60} в смеси триглицеридов каприловой и каприновой кислот

Также на графике присутствуют еще несколько пиков в видимой области спектра: $\lambda_2^{\max} = 401 \text{ нм}$, $\lambda_3^{\max} = 537,5 \text{ нм}$, $\lambda_4^{\max} = 591,5 \text{ нм}$. Непосредственно эти длины волн способствуют образованию фиолетово-коричневого раствора. Это свидетельствует об образовании сложных ассоциатов фуллерена C_{60} с триглицеридами жирных кислот.

Таким образом, в ходе данной работы были изучены оптические свойства раствора фуллерена C_{60} в смеси триглицеридов каприловой и каприновой кислот. Исходя из спектрометрического анализа, можно сделать вывод, что указанный раствор активно поглощает ближнее ультрафиолетовое излучение, что позволяет использовать его в медицине, косметической промышленности в качестве защиты от УФ-излучения, а также в других областях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Narayan R. *Nanobiomaterials. Nanostructured Materials for Biomedical Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. 574 p.
- [2] Semenov K.N., Charykov N.A., Arapov O.V. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2009, **17**, 230.

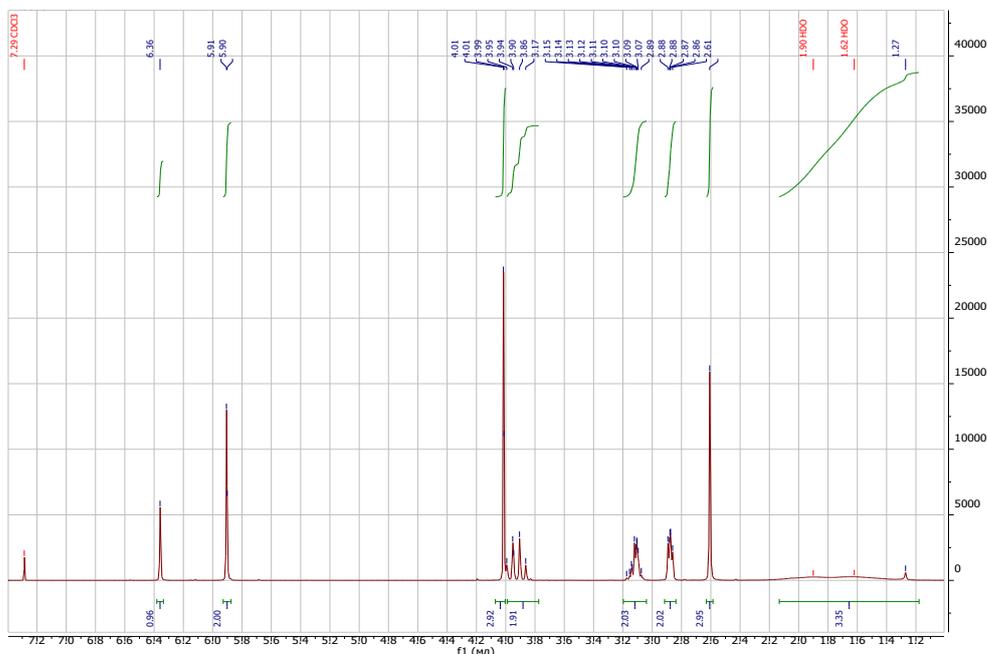


Рисунок 1. Спектр ЯМР ^1H вещества (3)

Спектр nOe (NOESY), представленный на рис. 2, косвенно подтверждает предполагаемую нами структуру, так как обнаруживается дальнейшее взаимодействие протонов NCH_3 , NCH_2 и ArCH_2 с подвижными протонами гидроксильных групп.

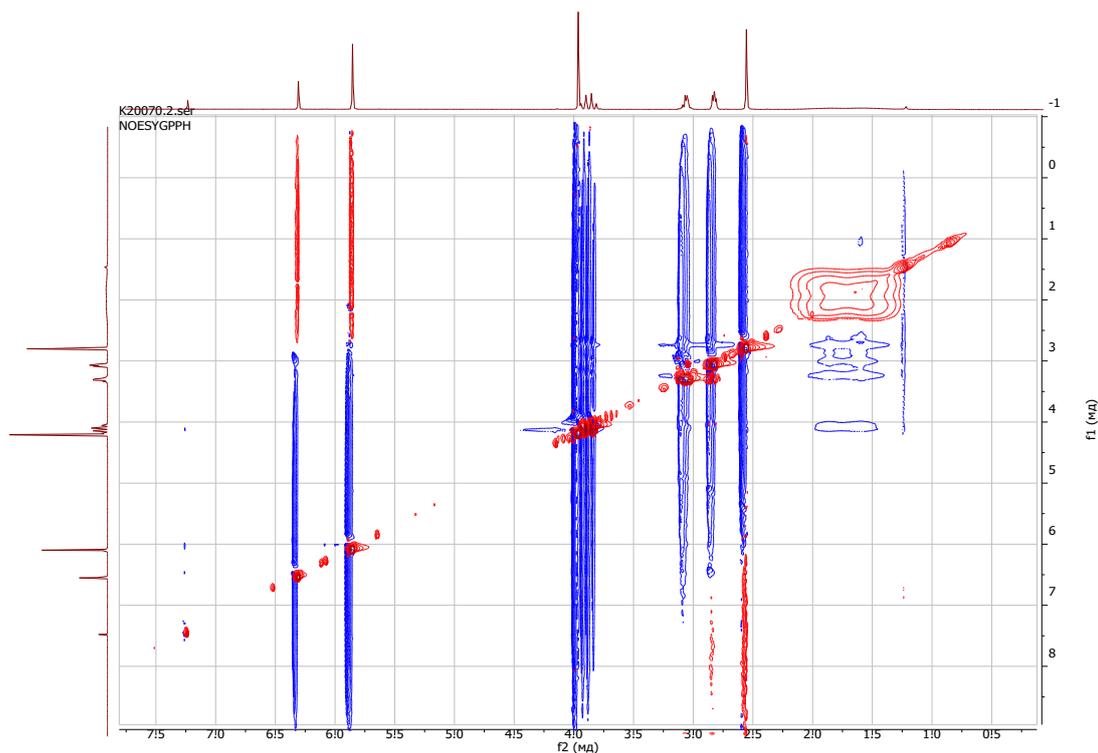


Рисунок 2. nOe (NOESY) спектр вещества (3)

Спектры ЯМР ^1H и nOe были сняты в растворе CDCl_3 на спектрометре Bruker WM-400 (рабочая частота 400 МГц, программное обеспечение WIN-NMR Bruker-Franzen Analytik GmbH Version: 950 801.1).

Спектр МАЛДИ-МС, представленный на рис. 3, был снят на приборе BrukerUltraFlex, при ионизации энергией лазера 80% от максимальной. В

качестве матрицы для исследуемого образца была выбрана альфа-циан-4-гидроксикоричная кислота (СНСА).

По результатам МАЛДИ-МС масса ионизированного вещества (**3**) MH^+ = 284 г/моль, тогда как для предположенной нами структуры $M = 283$ г/моль. При этом было обнаружено, что продукт рециклизации котарнина (**3**) слабо ионизируется.

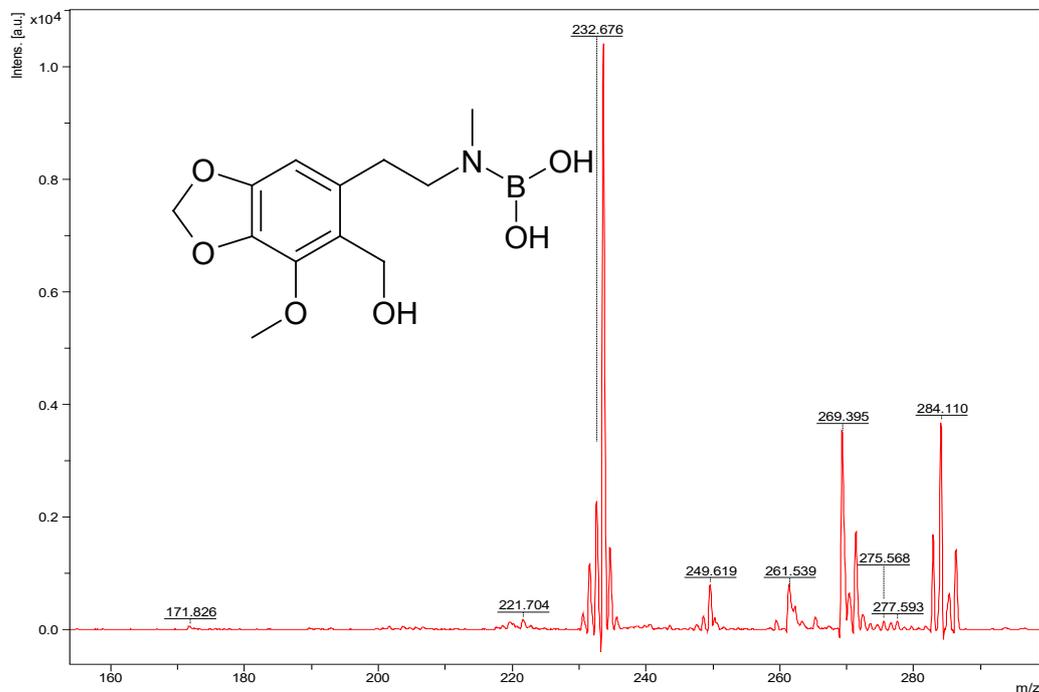


Рисунок 3. МС-МС спектр продукта (**3**)

Такими образом, в ходе работы были получены данные подтверждающие строение вещества (**3**). При этом для окончательного подтверждения его структуры в дальнейшем планируется провести исследование с помощью РСА.

Полученное соединение (**3**) может быть перспективным для исследований биологической активности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Семенов А.А., Карцев В.Г. Основы химии природных соединений: в 2 т. М.: МБФНП, 2009. Т. 2. 424 с.
- [2] Карцев В.Г., Краснов К.А., Зубенко А.А. Биологическая активность и новые направления в химии изохинолиновых алкалоидов // Химия гетероциклических соединений. Современные аспекты. 2014. Т. 1. С. 228-240.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕТРАНИТРОЗИЛЬНОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНОГО РЕГУЛЯТОРА ФОРМИРОВАНИЯ БИОПЛЕНОК

Телегина Д.И.^а

^а Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева;
Миусская площадь, 9, Москва 125047
e-mail: daryakinder62@gmail.com

Одной из самых острых проблем современной медицины является резистентность бактериальных патогенов к различным стрессам, включая воздействие антибиотиков. Так это может быть обусловлено двумя различными причинами: во-первых, стремительным распространением устойчивости с помощью мигрирующих генетических элементов (плазмид, транспозонов, генных кассет и бактериофагов); во-вторых, способностью бактерий к пленкообразованию. Биопленки – это поверхностно-прикрепленное сообщество микробных клеток, заключенное в самопродуцирующейся экзополимерной матрице. Бактерии, заключенные в биопленки, проявляют более чем в 10-1000 раз более высокую устойчивость к биоцидам и традиционным антибиотикам, чем их планктонные формы (то есть плавающие, непривязанные), и они менее восприимчивы к иммунной защите хозяина [1]. В настоящее время существует мало эффективных средств для борьбы с инфекциями, которые вызваны биопленками. Например, ими обусловлено возникновение многих хронических заболеваний при использовании медицинского имплантного оборудования [2] или же пленкообразование, ведущее к развитию заболеваний, вызванных патогенными бактериями на различных органах и тканях в организме человека [3]. Очевидно, что существует высокая необходимость в разработке новых антибактериальных агентов и стратегий лечения [4]. Одна из таких потенциально перспективных стратегий заключается в том, что бактерии способны подвергаться скоординированному рассеиванию и превращаться в планктонную форму. Данный процесс строго регулируемый и может быть вызван различными специфическими сигналами, такими как уровень доступности питательных веществ [5], кислорода [6], а также воздействием важной сигнальной молекулы монооксида азота (NO) [7]. В свою очередь, планктонные бактерии, которые были получены в ходе дисперсии биопленки в результате воздействия на нее специфических агентов, уже не являются невосприимчивыми к антибиотикам.

В данной работе был исследован гибридный донор монооксида азота $(\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{NO})_2)_2(\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4)$ [NO-Г] в качестве потенциального перспективного агента, вызывающего дисперсию биопленок. Для чего было проведено изучение его физико-химических характеристик с применением амперометрического анализа, ЭПР и масс-спектропии, кинетики NO-донирования *in vitro*. Измерение NO - донирующей активности NO-доноров в водных растворах выполнено с использованием сенсорного электрода “amiNO-700” системы “inNO Nitric Oxide Measuring System” (Innovative Instruments, Inc., Tampa, FL, USA).

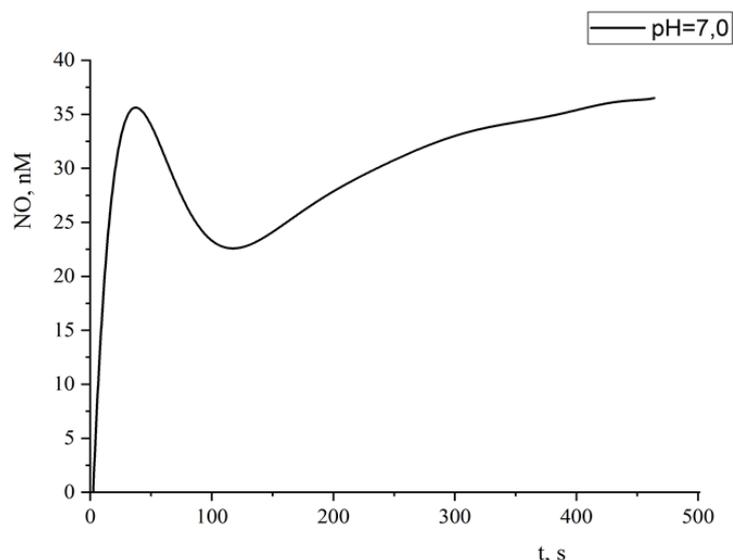


Рисунок 1. Кинетическая зависимости количества NO, генерируемого комплексами [NO-Г] в водных растворах при значениях pH 7,0 и T = 25 °C.

В клетках, обработанных [NO-Г], регистрировались спектры ЭПР с g-фактором 2.03 ($g_{\perp}=2.04$, $g_{\parallel}=2.014$), являющимся типичным сигналом парамагнитных комплексов динитрозила железа. При использовании офенантролина, который является хелатором клеточного железа, наблюдали ингибирование как NO-сигнальной активности донора, так и координированное с ней формирование характерных парамагнитных спектров ЭПР. На этом основании сделано заключение, что сигнальная функция изученных доноров NO обусловлена формированием в обработанных клетках динитрозильных комплексов железа ДНКЖ - типа из донируемого NO и клеточного железа, которые являются NO-резервуары для транспорта и передачи сигнала сенсорными белками-мишенями. Связь с NO изменяет геометрию белков, инактивирует их способность взаимодействовать с ДНК-промоторными последовательностями и ослабляет репрессию контролируемых генов защиты, усиливая чувствительность клеток к NO-донорам.

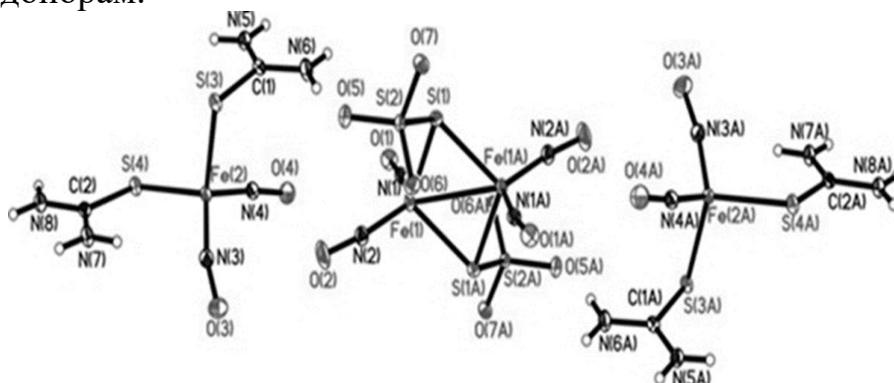


Рисунок 2. Молекулярная структура [NOd-TU] $(Fe(SC(NH_2)_2)_2(NO)_2)_2(Fe_2(S_2O_3)_2(NO)_4)$

Для установления молекулярно-генетических механизмов NO-сигнальной активности гибридного соединения были использованы

специально сконструированные генетически-модифицированные штаммы *E. coli* TN530 (F⁻, Δ(lacUargF) U169, rpsL179, soxRS⁺) и PQ37 (F⁻, thr, his, pyrD, galE, galY, rpoB, ΔlacU169, trp::MuC⁺, Phoc, sfiA::Mud(Aplac)Cts), что позволило осуществить опосредственное измерение экспрессии путем определения активности β-галактозидазы в коллометрическом тесте для идентификации нитрозативных и супероксидных радикалов [8]. В результате обработок клеток гибридным донором монооксида азота детектировали увеличение экспрессии гена sfiA SOS-регулона в 12 раз при 5,2-кратном показателе в позитивном контроле с 4-НХО, гена soxS SoxRS-регулона в 8 раз, также была осуществлено изучение изменения уровня экспрессии при комплексной обработке с различными антиоксидантами и газотрансммиттерами, определена дозовая зависимость.

Изучение [NO-Г] как регулятора формирования биопленок производилось на модельном организме для исследования биопленок *Pseudomonas aeruginosa PA103* согласно стандартному протоколу[9]. На рис. 3 представлены результаты сравнительного анализа действия NO-донора с действием антибиотика цефалоспорина(CF), используемого в качестве позитивного контроля на уже ранее сформированные биопленки (время инкубации-24 часа). Показатели зрелых биопленок в образцах (после 18 часов инкубирования), обработанных гибридным соединением, оказались ниже в 1,7 раза по сравнению с LB-средой и в 1,5 раза ниже чем в результате действия антибиотика цефалоспорина, что сопряжено значительным увеличением планктонных клеток.

На основе данной закономерности и результатов исследования экспрессии можем утверждать, что [NO-Г] является крайне перспективным регулятором формирования биопленок и вызывает явление дисперсии в концентрациях близких к физиологическим.

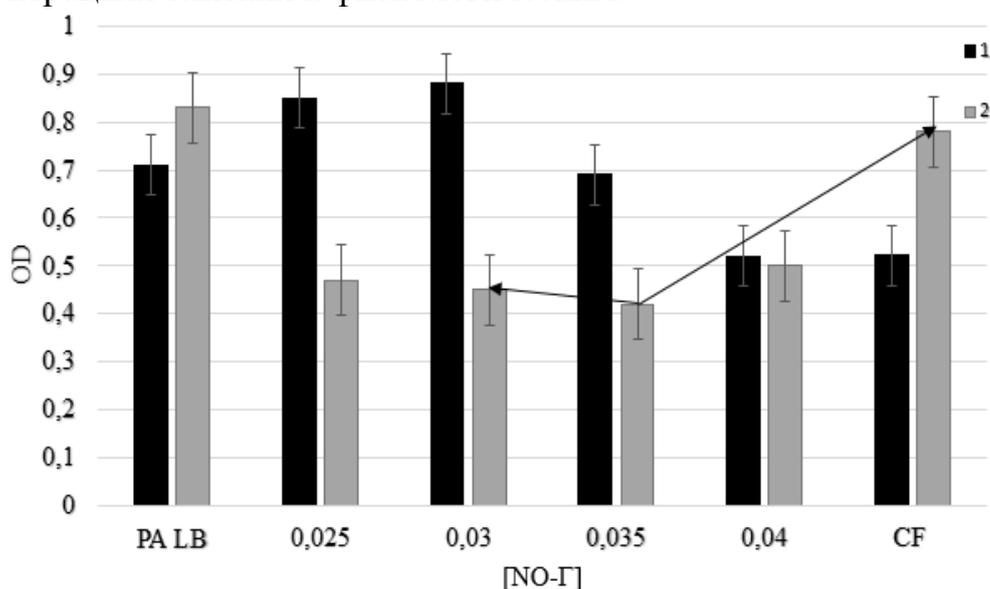


Рисунок 3. Планктонный рост клеток OD600 (1) и масса зрелых биопленок OD570 (2) в *Pseudomonas aeruginosa PA103* а – контроль, без обработки; б – 0.025 мМ, 0.03 мМ, 0.035 мМ, 0.04 мМ [NO-Г] ; в – CF, 0.07 мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Davies D. Understanding biofilm resistance to antibacterial agents // *Nat. Rev. Drug Discov.* 2003. Т. 2. № 2. С. 114–122.
- [2] Романова Ю.М., Гинцбург А.Л. Бактериальные биопленки как естественная форма существования бактерий в окружающей среде и организме хозяина // *Журнал микробиологии.* 2011. № 3. С. 99–109
- [3] Тиганова И.Г., Романова Ю.М., Галкина С.И. Образование биопленок бактериями *Salmonella enterica* (серовар Typhimurium) in vitro. // *Медалфавит. Эпидемиология и санитария.* 2009. № 15. С. 22–26.
- [4] Wolfmeier H. и др. New Perspectives in Biofilm Eradication // *ACS Infect. Dis.* 2018. Т. 4. № 2. С. 93–106.
- [5] Williams P. E. G., Crossland B. Deformation of Tubeplates in Which Tubes Are Explosively Welded. // 1974. С. 249–262.
- [6] An S., Wu J., Zhang L. H. Modulation of pseudomonas aeruginosa biofilm dispersal by a cyclic-di-gmp phosphodiesterase with a putative hypoxia-sensing domain // *Appl. Environ. Microbiol.* 2010. Т. 76. № 24. С. 8160–8173.
- [7] Barraud N. и др. Nitric oxide signaling in *Pseudomonas aeruginosa* biofilms mediates phosphodiesterase activity, decreased cyclic di-GMP levels, and enhanced dispersal // *J. Bacteriol.* 2009. Т. 191. № 23. С. 7333–7342.
- [8] Quillardet P. и др. SOS chromotest, a direct assay of induction of an SOS function in *Escherichia coli* K-12 to measure genotoxicity // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 1982. Т. 79. № 19 I. С. 5971–5975.
- [9] Wu Y., Outten F.W. IscR controls iron-dependent biofilm formation in *Escherichia coli* by regulating type I fimbria expression // *J. Bacteriol.* 2009. Т. 191, № 4. С. 1248-1257.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНОГО МАГНИТНОГО НАНОНОСИТЕЛЯ В ЭМУЛЬСИОННОЙ ФОРМЕ

Федоров В.С.^a

^a Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: GotoSethxen@hotmail.com

Суперпарамагнитные наночастицы оксида железа (SPIONs) представляют интерес для биомедицины благодаря уникальным физико-химическим свойствам. Однако из-за их небольшого размера частицы имеют тенденцию к агрегации путем диполь-дипольных взаимодействий между магнитными частицами, что ограничивает их применение в таргетной терапии. К тому же, они распознаются врожденной иммунной системой и могут быть выведены из организма мононуклеарными фагоцитными системами [1]. Перспективным методом модификации магнитного носителя является инкапсулирование наночастиц в микро- и наноэмульсионные среды. Такие композиции позволяют использовать широкий спектр биосовместимых реагентов, подходят для неинвазивной терапии и позволяют использовать лекарственные препараты, растворимые и в гидрофильных, и гидрофобных растворителях.

В данной работе представлены исследования таких характеристик магнитного носителя, как коллоидная стабильность, сольюблизация воды и подвижность молекулярного слоя. Структурно-конформационные свойства были изучены методом низкополевой ЯМР-спектроскопии.

Инкапсулированный магнитный наноноситель получали двумя методами: диспергированием наночастиц Fe_2O_3 в подготовленную эмульсионную среду и синтезом *in situ* в обратной эмульсии с последующим обращением фаз. В качестве гидрофобного компонента использовали тридекан, вазелиновое и персиковое масла. Эмульсии были стабилизированы неионогенным ПАВ Твин-80. В дополнение к основным компонентам, все образцы содержали гиалуроновую кислоту (200-400 kDa), которая является биополимером, способным снижать иммунный ответ на введение наноразмерных препаратов и повышать проницаемость кожи [2].

Приготовленные трехкомпонентные системы имели различные свойства в зависимости от соотношения фаз и используемого гидрофобного реагента. На основании наблюдения поведения микроэмульсионных образцов при длительном хранении были составлены трехфазные диаграммы, показывающие расположение экспериментальных точек и зоны монофаз.

Микроскопия неокрашенных образцов микроэмульсий, нагруженных SPIONs, позволяет сделать заключение о значительном объеме включения суспензии магнетита в мицеллы. Окрашенные образцы при наблюдении под микроскопом показали, что эмульсионные системы в действительности были обратного типа (вода-в-масле) с различной морфологией мицелл в зависимости от соотношения фаз (рисунок 1).



Рисунок 1. Микрофотография окрашенной системы на основе тридекан-Tween80-раствор НА 3:2:5 (увеличение 40х)

При инверсии фаз происходит перераспределение компонентов системы, о чем свидетельствуют снимки верхних слоев образцов до расслоения и после (рисунок 2). После полной инверсии фаз можно заметить образовавшиеся двойные мицеллы.

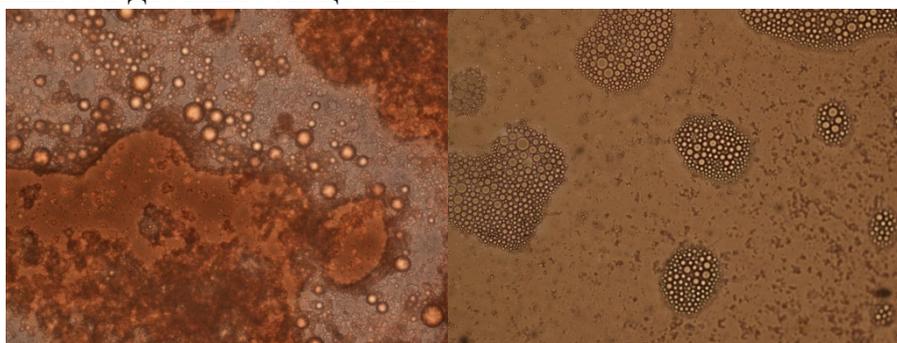


Рисунок 2. Микрофотография образца с инверсией фаз (слева – до расслоения, справа – после полного расслоения) (увеличение 40х)

Измерение объема сольублизированной воды показало, что микроэмульсионные композиции обладают большим объемом заключенной в слое ПАВ дисперсной фазы, что подтверждает предыдущие наблюдения под микроскопом. При нагревании эмульсионных образцов из мицелл высвобождалось значительно количество воды с магнетитом, что позволяет сделать вывод о возможности индуцирования высвобождения лекарственного средства переменным магнитным полем.

Измерение спектров ЯМР в слабом поле эмульсионных композиций в сопоставлении со спектрами составляющих композицию компонентов оказалось возможным при регистрации спектров высокого разрешения без применения техники сужения линий и переноса намагниченности. Последнее указывает на жидкофазную природу сформированных композиций без формирования элементов жидкокристаллической структуры, которые характеризуются сильным замедлением молекулярного движения групп особенно в области полярных головных остатков ПАВ. Измеренные спектры ^1H , ^{13}C ЯМР оказались суперпозициями спектров гидрофобного масла, эмульгатора и гиалуроновой кислоты. На рисунке 4 представлен спектр ^1H

ЯМР эмульсии вазелинового масла с раствором гиалуроновой кислоты, как типовой для тройных композиций.

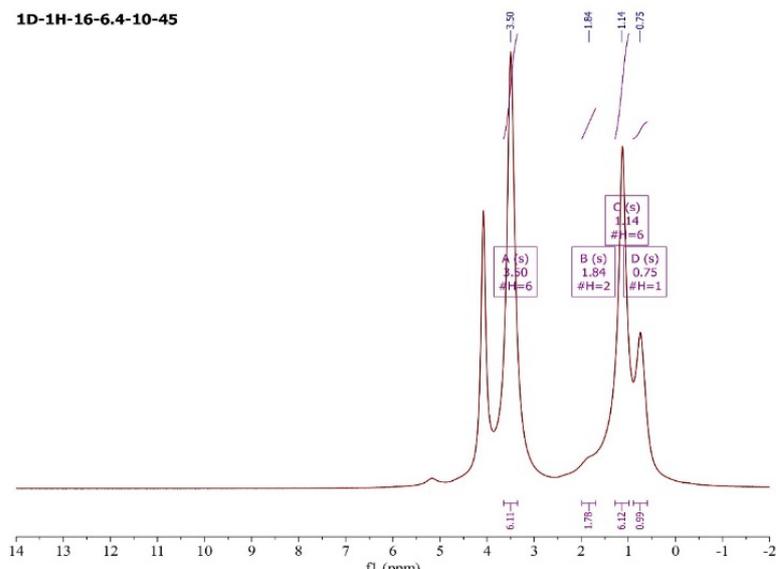


Рисунок 3. Спектр ^1H -ЯМР исследуемой эмульсии

Общий вид протонных спектров эмульсии вазелинового масла с гиалуроновой кислотой указывает на сохранение интенсивного молекулярного движения включая молекулы, входящие в состав мицеллярных оболочек. Включение магнетита в эмульсию изменяет вид спектра на единичную широкую линию резонанса. Взаимодействие спинов протонов с большими суммарными магнитными моментами микросфер наночастиц оксида железа увеличивает скорость ЯМР-релаксации.

Полученные в ходе работы результаты позволяют сделать суждение о том, что синтезированный магнитный носитель может быть эффективен в сфере неинвазивной диагностики и таргетной доставки лекарств. Для получения более полного профиля характеристик препарата необходимо исследовать его цитотоксичность и локализацию в живой клетке.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wolf-Grosse, S., et al. International journal of nanomedicine., 2017, **12**, 3927.
- [2] Dosio, F., et al. Advanced drug delivery reviews., 2016, **97**, 204.



"Наука выигрывает, когда её крылья раскованы фантазией"



"Чем больше у меня дела, тем больше я учусь"

"Работай. Закончи. Опубликуй"

«Но Вы всё же попробуйте, ибо кто знает, что возможно»

"Учёный должен быть человеком, который стремится выслушать любое предположение"

Майкл Фарадей

в возрасте 41 года открыл фундаментальные законы электролиза
в возрасте 55 лет открыл явление диамагнетизма

Секция 4

Физико-химические аспекты развития зеленой энергетики



РОССИЙСКАЯ
ГРАММАТИКА
Михаила Ломоносова
ПОСЛАНИЕ КЪ САНКТЪ ПЕТЕРБУРГУ
Издъ Императорской Академии Наукъ
1711 1746

объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях"

ΣΧΗΜΑΤΟΣ
ΧΗΜΙΕ ΡΗΥΣΙΣΑ
PARA PRIMA
CAUSA RUSICA.



"Науки юношей питают
Отраду старым подают"

"Ошибки замечать немногого стоит:
дать нечто лучшее -
вот что приличествует достойному человеку"

Михайло Ломоносов

в возрасте 30 лет создал основы молекулярно-кинетической теории тепла
в возрасте 40 лет заложил основы физической химии

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Бородина А.М.^а, Васильева А.П.^а, Осовская И.И.^а

Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Россия, 198095,
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4
e-mail: anastasia_2998@mail.ru

Использование древесной зелени занимает огромную часть переработки растительных полимеров. Не меньшее значение в использовании биоразлагаемых природных полимеров занимают различные камеди. Камедь используется в качестве стабилизатора, загустителя, гелеобразователя в различных видах промышленности: в пищевой, в косметической и других [1]. Природные полимеры, в частности, полисахариды, полимеры морских водорослей (хитин, хитозан, агар) широко распространены на земле и имеют большое научное и практическое значение. Эти полимеры являются гидрофильными и это иногда ограничивает их использование в таких областях применения, как создание водонепроницаемых и паронепроницаемых материалов. Существует несколько методов превращения природных гидрофильных полимеров в гидрофобные: физические и химические.

В связи с изложенным целью данной работы является гидрофобизация гуаровой и ксантановой камедей путем их химической модификации, осуществляемой заменой гидрофильных групп полимеров введением гидрофобных групп.

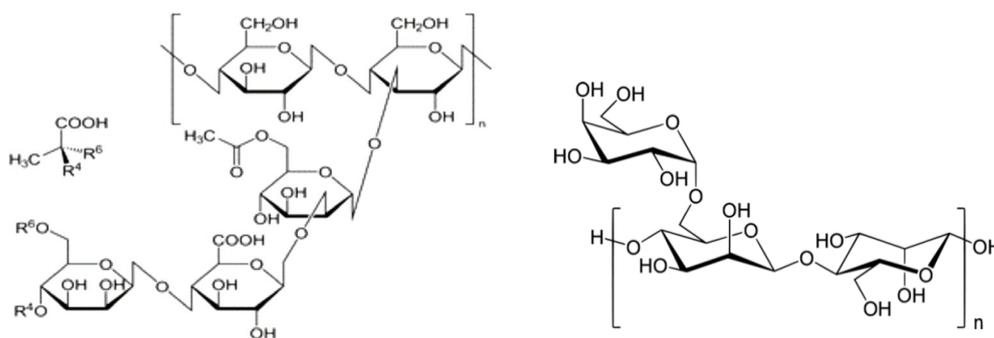


Рисунок 1. Структурные формулы ксантановой и гуаровой камедей

Для осуществления поставленной цели необходимо было решить следующие задачи. В работах выполненных ранее [2, 3] показано, что модификация гуаровой камеди уксусным ангидридом при массовом соотношении камеди к ангидриду 1:0,5 наблюдается снижение гидрофильных свойств гуаровой камеди.

В представленном исследовании для большей гидрофобизации модификацию камедей осуществляли пропионовым ангидридом при массовом соотношении камеди к ангидриду 1:1. Камедь выдерживали в ангидриде в течение суток для улучшения диффузии молекул ангидрида в полимер, данную смесь нагревали в колбе с дефлегматором в течение 3 часов

при температуре не выше 80 °С, смесь промывали простым эфиром от остатков ангидрида, отфильтровывали, порошок сушили до полного испарения эфира. Образование модифицированных форм камедей контролировали методом ИК-спектроскопии и измерением поверхностного натяжения растворов. Малая растворимость в воде, отсутствие набухания в воде как при комнатной температуре, так и при нагревании свидетельствует о гидрофобизации полимера. Полученные модифицированные камеди использовались как связующее для получения альтернативного топлива – древесных гранул [4].

Основные выводы:

1. Обзор литературы показал, что для расширения использования растительных водорастворимых полимеров остро стоит задача гидрофобизации биополимеров.

2. В данной работе проведена модификация гуаровой и ксантановой камедей с целью их гидрофобизации.

3. Образование модифицированных форм камедей доказано методами ИК-спектроскопии и измерением поверхностного натяжения растворов.

4. Гидрофобизация гидрополимеров подтверждена практическим отсутствием набухания и растворимости в воде.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lopes B.De M., Lessa V.L., Silva B.M., da Silva Carvalho Filho M.A., Schnitzler E., Lacerda L.G. Xanthan gum: properties, production conditions, quality and economic perspective // *Journal of Food and Nutrition Research*. 2015. **Vol. 54, N3**. Pp. 185–194.
- [2] Модификация гуаровой камеди для получения препаратов с различными специфическими функциями. Васильева А.П. Осовская И.И. / Сборник тезисов VIII Международного конкурса – конференции научных работ студентов. 20 ноября 2019. – СПб.: 2019. – 35-36
- [3] И.И. Осовская, А.П. Васильева, А.В. Курзин ИК-спектры модифицированной гуаровой камеди // *Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием*. 5-9 октября 2020г. – Барнаул: Изд-о Алт. ун-та, 2020. - 289-290.
- [4] Патент 2707072 (РФ). Композиция для получения твердого древесного топлива / И.И. Осовская, Е.Ю. Демьянцева, А.М. Бородина, А.П. Васильева. 2019.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ MnO_2 Al_2O_3 -НОСИТЕЛЬ ДЛЯ Ni -КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Меркушкин К.Д.^a

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

Известно, что в качестве носителя для катализаторов паровой конверсии метана в основном используют $\alpha-Al_2O_3$ [1-3], который по сравнению с другими своими формами имеет наибольшую прочность и устойчивость к зауглероживанию. Одним из способов повышения активности Ni -катализаторов окислительно-восстановительных процессов является модифицирование носителей.

В данном сообщении приведены результаты оценки влияния добавления диоксида марганца, вводимого в состав гранулированного $\gamma-Al_2O_3$ -носителя методом смешения $MnCO_3$ с фрагментами формовочной пасты из пептизированного гидроксида алюминия, термообработкой при $200\text{ }^\circ\text{C}$ 4 часа[4]. Образцы катализатора испытаны в модельной реакции паровой конверсии при следующих условиях: зернение катализатора – 1-2 мм, время контакта 0,24 с.

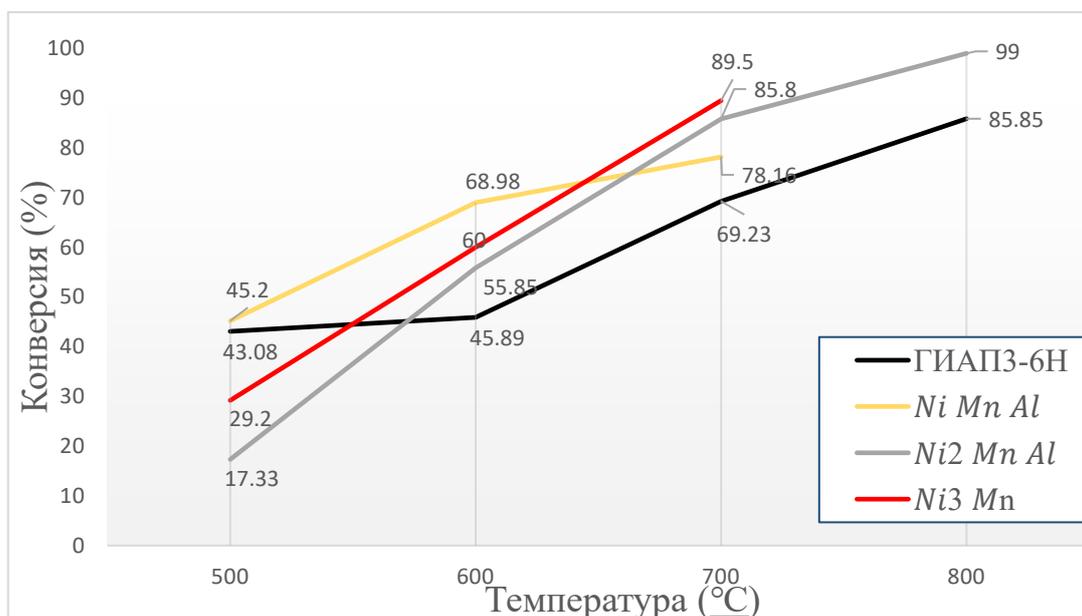


Диаграмма 1. Сводная диаграмма конверсии на испытываемых катализаторах

Представленные на диаграмме результаты свидетельствуют о том, что при стехиометрическом добавлении Ni-Mn 1:1 наблюдается наибольшая конверсия при температуре 500 °С. А при температуре 600 °С конверсия всех модифицированных катализаторов превышает аналогичную у промышленного образца ГИАПЗ-6Н. На **рисунке 1** представлены хроматограммы, полученные в результате паровой конверсии природного газа на катализаторе Ni-Mn 3:1 при температурах 600 и 700°С соответственно.

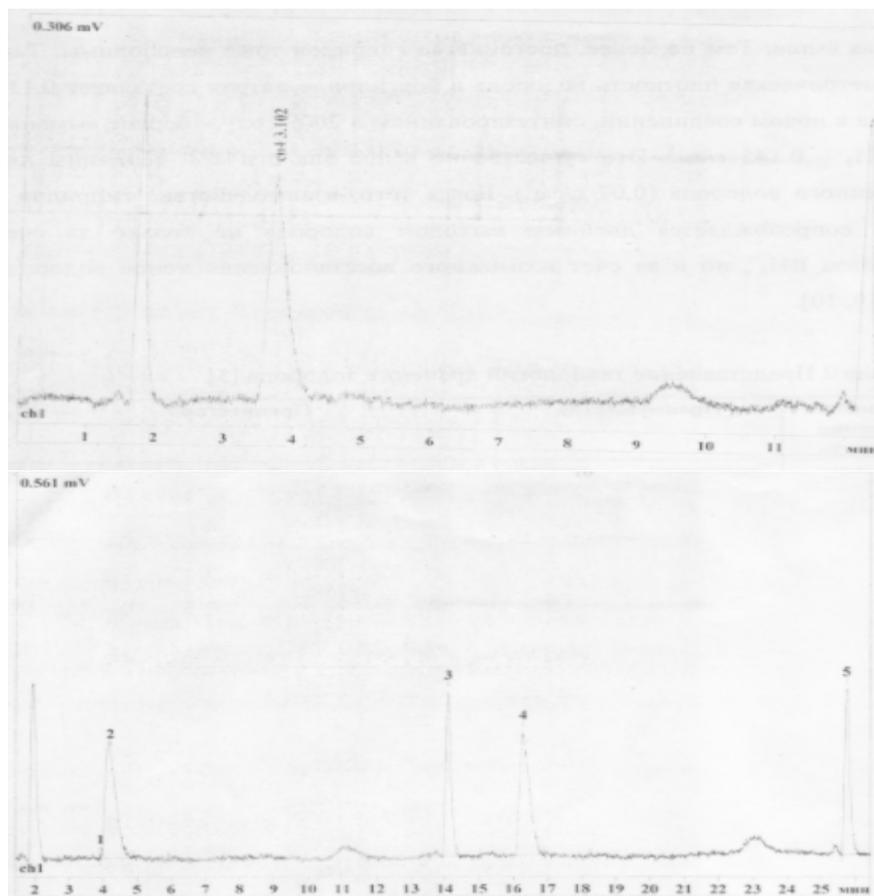


Рисунок 1. Хроматограммы катализатора Ni-Mn 3:1 при 600 и 700°С.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] James, A. Catalysis and mechanism of methane steam reforming / A. James, Liu Kinetics //AIChE Journal. 2006. -V. 91, -№. 1,- P155.
- [2] Пахомов Н. А. Современные тенденции в области развития традиционных и создания новых методов приготовления катализаторов / Н. А. Пахомов, Р. А. Буянов // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46, -№ 5. – С. 711-727.
- [3] Справочник азотчика. -М.: Химия. -1986. -Т. 1. -512 с.
- [4] Веселов В.В.. Катализаторы конверсии углеводородов. / В.В. Веселов, Н.П. Галенко. //Киев: Наукова Думка, 1979, с. 56-190.

**РАСТВОРИМОСТЬ И КРИТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ
КИСЛОТА – АМИЛОВЫЙ СПИРТ – АМИЛАЦЕТАТ – ВОДА ПРИ
ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Мисиков Г.Х.^a, Тойкка М.А.^a, Самаров А.А.^a

^a Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7–9
e-mail: st062450@student.spbu.ru

Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые технологии являются неотъемлемой частью современной химической промышленности, что объясняется тенденцией к соблюдению принципов «зеленой химии» и разумного использования природных ресурсов. В настоящее время экологическая совместимость и энергоэффективность [1] лежат в основе разработки новых промышленных химических процессов и оптимизации существующих.

Вместе с тем в силу ряда причин особый интерес привлекают фазовые равновесия в жидкофазных системах типа эфир-кислота-спирт-вода с химическим взаимодействием компонентов. Отметим, что такого рода системы являются модельными при проектировании процессов производства биотоплива. Следовательно, результаты изучения подобных фазовых равновесий могут служить основой для подбора оптимальных условий для получения биотоплива с точки зрения сырьевых и энергетических затрат.

Объектом исследования является четверная система уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода и её тройные подсистемы при политермических условиях (293.15K – 323.15K). В работе представлены экспериментальные данные о взаимной растворимости компонентов и критических состояниях в указанных системах. Эти данные были получены двумя различными методами (изотермическим титрованием на «помутнение» – также известным как “cloud point method”, а также изотермическим титрованием до гомогенизации смеси, т.е. на «просветление»). Проведён анализ полученных результатов и построены соответствующие фазовые диаграммы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Anstas P.T., Warner J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [2] Esquivel M.M., Bernardo-Gil M.G. *Fluid Phase Equilibria*, 1991, **62**, 97-107.
- [3] Toikka M., Vernadskaya V., Samarov A. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, **471**, 68-73.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 20-73-10007 и Совета по грантам Президента РФ (Грант Президента РФ МК-1288.2020.3).

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ОБРАТНЫМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ Смышляев Н.А.^а, Романюк Н.А.^а, Коржов А.Н.^а, Лоза С.А.^а

^а Кубанский государственный университет, Россия, 350040, Краснодар,
ул. Ставропольская, 149
e-mail: adzbart142390@gmail.com

Зеленая энергетика является очень популярным направлением в современной науке. Запасы угля, нефти и газа не бесконечны, хоть их и хватит еще на несколько десятилетий [1-2]. Именно по этой причине так важны фундаментальные знания о возобновляемых источниках энергии.

У такого рода источникам можно отнести ветряные и солнечные генераторы, а также электростанции, стоящие на берегу морей или океанов и работающие от кинетической энергии волн [3-5]. Однако не стоит забывать, что все эти методы сильно зависят от погоды и времени суток и не могут полноценно заменить электростанции, работающие в постоянном режиме.

Изучаемый нами способ обратного электролиза (ОЭД), лишен такого рода недостатков. Принцип его работы (рис. 1), основан на получении электрической энергии за счет градиента солености двух растворов: «пресного» и «соленого», с использованием катионообменных (КОМ) и анионообменных мембран (АОМ)

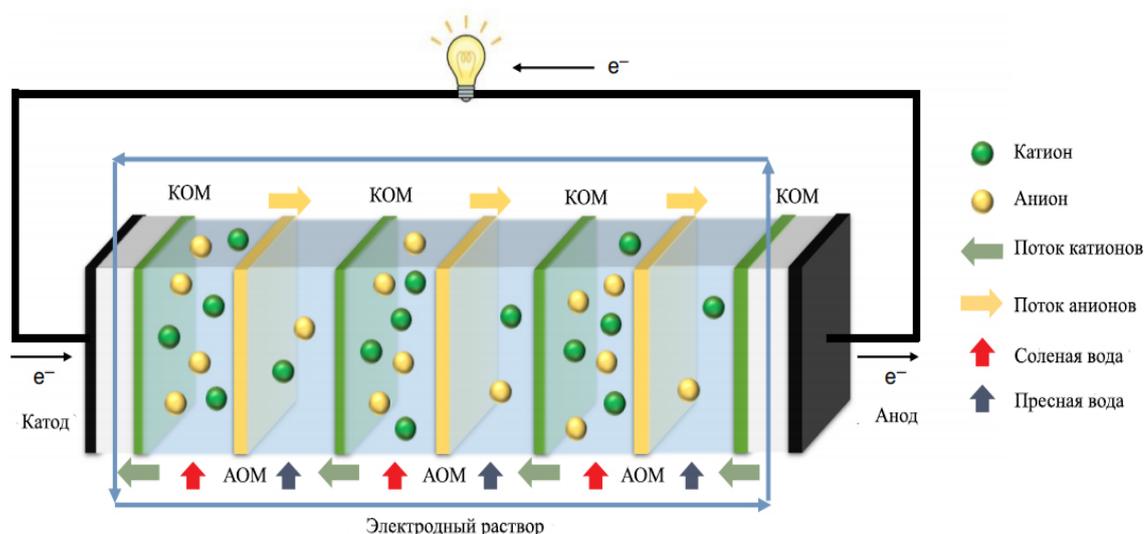


Рисунок 1. Принципиальная схема работы ОЭД

Установки данного типа можно строить в местах, где реки впадают в моря. Потенциально такие станции могут вырабатывать до 20% всей, потребляемой человеком, энергии [6].

В качестве КОМ и АОМ были использованы мембраны отечественного производства МК-40 и МА-41 соответственно. Общая площадь мембран в ячейке составляла 0,11 м².

Процесс ОЭД станет возможным только в случае, если на электродах будет проходить окислительно-восстановительная реакция. Поэтому в электродной камере циркулирует раствор состоящий из смеси $K_3[Fe(CN)_6]$ и

$K_4[Fe(CN)_6]$, а также NaCl для обеспечения хорошей электропроводности. Electroдами служили пластины платинированного титана.

Далее, для проведения опытов, была собрана схема, изображенная на рисунке 2.

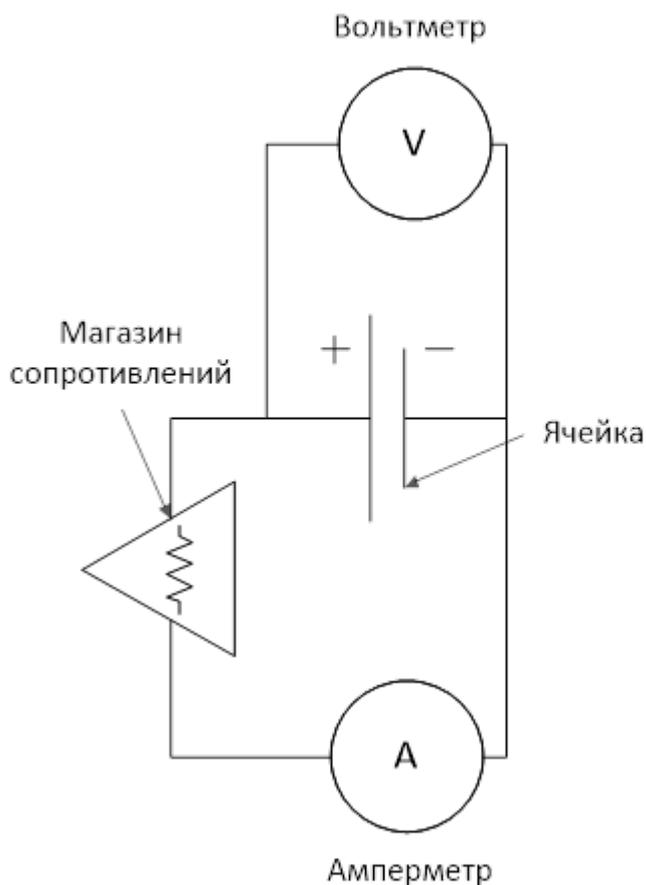


Рисунок 2. Схема экспериментальной установки

При проведении экспериментов в качестве «соленой» воды использовали раствор хлорида натрия, насыщенный при 25°C. Концентрация хлорида натрия в «пресной воде» варьировалась от 0,1 до 10 г/л для определения оптимальной солености с целью получения максимальной мощности. В ходе экспериментов менялось сопротивление цепи с помощью магазина сопротивлений и регистрировались данные о токе и напряжении, из которых в свою очередь рассчитывали значения получаемой удельной мощности.

Таким образом для различных концентраций соли в «пресной воде» были получены зависимости удельной мощности от тока нагрузки, показанные на рисунке 3:

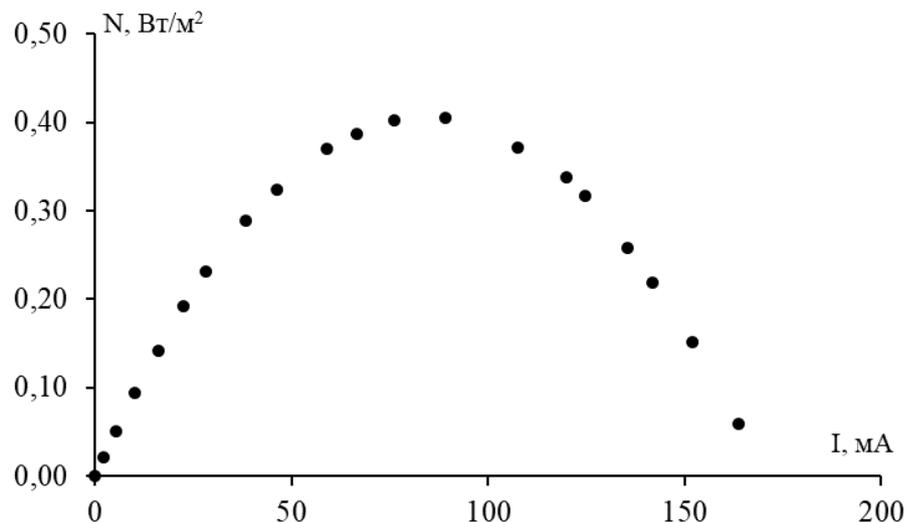


Рисунок 3. Зависимость получаемой мощности от тока нагрузки при концентрации хлорида натрия в «пресной воде» 0,5 г/л

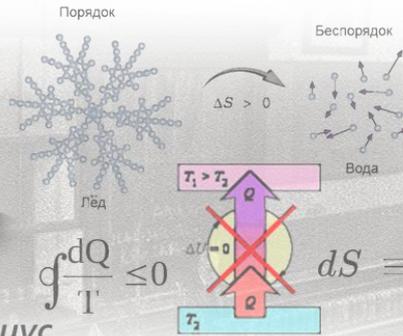
По полученным данным о пиковой мощности для разных концентраций соли в «пресной» воде, были найдены значения оптимальной солености, которое составляет, примерно, 2 г/л.

В дальнейшем планируется оценить возможность использования профилированных мембран, влияние скорости прокачки растворов через камеры, а также попытаться снизить экологическую нагрузку путем уменьшения концентраций веществ в электродном растворе или же полной заменой взятых компонентов на другие.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Turner, J. A. A Realizable Renewable Energy Future // *Science*. 1999, № 285. p. 687–689.
- [2] Pacala, S. Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies // *Science*. 2004, № 305. p. 968–972.
- [3] Archer, C. L. Evaluation of global wind power // *Journal of geophysical research*. 2005, № 110.
- [4] Lee, T. D. A review of thin film solar cell technologies and challenges // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, № 70. p. 1286–1297
- [5] Reguero, B. G. A global wave power resource and its seasonal, interannual and long-term variability // *Applied Energy*. 2015, № 148. p. 366–380.
- [6] Jang, J. Developments and future prospects of reverse electrodialysis for salinity gradient power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes // *Desalination*. 2020, № 491.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-48-230047.



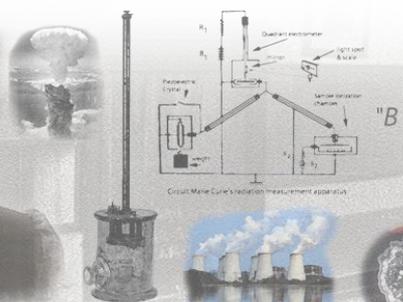
"Теплота сама собой не может переходить от тела холодного к телу горячему"

"Энергия мира постоянна. Энтропия мира стремится к максимуму"

Рудольф Клаузиус
 в возрасте 28 лет сформулировал второе начало термодинамики
 в возрасте 43 лет ввёл в научный оборот понятие энтропии

Секция 5

Физико-химические аспекты безопасности атомной энергетики



"Будьте менее любопытны о людях, но более любопытны об идеях"

"В жизни нет ничего, чего стоило бы бояться, есть только то, что нужно понять"

"Наука является основой всякого прогресса, облегчающего жизнь человечества и уменьшающего его страдания"

"Секрет успеха - не торопиться"

Мария Склодовская-Кюри
 в возрасте 30 лет открыла новые радиоактивные элементы - полоний и радий
 в возрасте 40 лет заложила основы радиотерапии

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ОЯТ РЕАКТОРА МБИР

Осипенко А.Г.^{а,б}, Горелов А.В.^в

^аАкционерное Общество "Государственный Научный Центр - Научно-Исследовательский Институт Атомных Реакторов", 433510, Димитровград, Западное шоссе 9

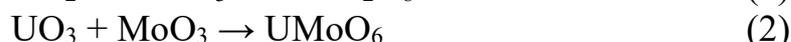
^бУральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

^вДимитровградский инженерно-технологический институт - филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 433511, Димитровград, ул. Куйбышева, 294
e-mail: gorelovaekseyfirst@yandex.ru

Высокотемпературная обработка ОЯТ быстрых реакторов предназначена для перевода его в другую химическую форму и удаления летучих продуктов деления на ранних стадиях переработки, которые увеличивают количество технологических отходов. Например, цезий в хлоридных расплавах (Национальная лаборатория Айдахо (США), Аргоннская национальная лаборатория (США), Димитровградский «сухой» процесс (Россия)), образует соединение хлорид цезия, высокое тепловыделение которого приводит к невозможности удержания рабочей температуры в аппаратах, вынуждает выводить хлоридную соль из процесса при его содержании – от 2 до 7% [1-2]. Технологическая среда с ПД включается в боросиликатное стекло или стеклокерамику в соотношении 1:15 из-за наличия хлор-иона. По разрабатываемым процессам концентрирования цезия – сорбции [1] и направленной кристаллизации [2] – возможно уменьшение объема хлоридной соли с ПД лишь в 3-5 раз. Таким образом, объем ТРО на захоронение только по цезию может составить несколько тонн на тонну ОЯТ.

Для МОКС – топлива (ректоров на быстрых нейтронах) и СНУП – топлива (реактора БРЕСТ) в качестве ВТО используют операцию волоксации. Однако, в случае строящегося многоцелевого высокопоточного исследовательского реактора на быстрых нейтронах (МБИР) [3] эта операция малоэффективна из-за высокого содержания плутония в МОКС-топливе, зависящее от изотопного состава стартового плутония, которое составляет более 34% [4].

Перевод МОКС ОЯТ с высоким содержанием плутония в другую химическую форму и порошкообразное состояние без использования сильнодействующих ядовитых веществ возможен при твердофазном спекании с оксидами молибдена и вольфрама. Известно, что компоненты оксидного ОЯТ способны взаимодействовать с оксидом молибдена (VI) при нагревании до 700 °С [5]:



Целью работы являлись оценка режимов спекания отработавшего ядерного топлива МБИР с триоксидом молибдена и их экспериментальное

подтверждение на имитаторах: диоксиде плутония и оксидах урана, с последующими рекомендациями оптимальных условий получения гомогенных молибдатных порошков и отработка процесса на реальном ОЯТ.

В процессе работы перед нами стояли следующие задачи:

- 1) изучение литературных данных;
- 2) оценка режима спекания;
- 3) отработка условий получения гомогенных молибдатных порошков.

Условия получения молибдатов урана и плутония, диаграммы состояния систем UO_2 - MoO_3 , UO_3 - MoO_3 и PuO_2 - MoO_3 приведены в работах [5-11]. Из литературных данных следует, что верхней температурной границей ВТО для МОКС является $900\text{ }^\circ\text{C}$ – температура разложения молибдата плутония до его диоксида. Молибдаты урана разлагаются при более высоких температурах. Минимальные температуры плавления бинарных систем приведены в таблице 1.

Таблица 1. Эвтектические точки для различных систем

Эвтектическая точка, $^\circ\text{C}$	Система	Литературный источник
770	MoO_3 - PuO_2	[6]
740	MoO_3 - UO_3	[7]
789	MoO_3 - UO_2	[9]

Из этих данных следует, что в первом приближении, при температурах ниже $740\text{ }^\circ\text{C}$ и любом соотношении МОКС и триоксида молибдена должна отсутствовать жидкая фаза и частичное оплавление порошка.

Проведены эксперименты по спеканию индивидуальных оксидов актинидов: диоксида плутония, диоксида урана и октаоксида триурана с трёхоксидом молибдена при температурах 700 - $800\text{ }^\circ\text{C}$ подтверждающие эти выводы. Однако, нагрев при $700\text{ }^\circ\text{C}$ смеси порошков $U(MoO_4)_2$ и UO_2MoO_4 показал частичное оплавление смеси. Требуется дополнительное изучение диаграммы состояния $U(MoO_4)_2$ - UO_2MoO_4 . По результатам экспериментов с имитаторами для ВТО ОЯТ МБИР выбрана температура $700\text{ }^\circ\text{C}$, газовая среда – воздух и перемешивание со скоростью 10 об/мин для улучшения выхода твердофазной реакции и предотвращения образования спеченных агломератов. Следующим этапом работ является проверка возможности применения способа при переработке ОЯТ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Allensworth, J. R. et al. Investigation of Fission Product Transport into Zeolite-A for Pyroprocessing Waste Minimization // Nuclear Technology. - 2013. - V. 181. - № 2. - с. 337-348.
- [2] Versey, J. R. et al. Separation of CsCl from LiCl-CsCl molten salt by cold finger melt crystallization // Nuclear Engineering and Technology. - 2014. - V. 46. - № 3. - p. 395-406.
- [3] Постановление Правительства РФ от 3 февраля 2010 года №50 О федеральной целевой программе "Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 годов и на перспективу до 2020 года".

- [4] Фокеева, Е. В. и др. ТВЭЛ тепловыделяющей сборки реакторной установки МБИР // Научный годовой отчёт (отчёт об основных исследовательских работах, выполненных в 2014 г.) - Димитровград: АО "ГНЦ НИИАР". - 2015, с. 159-163.
- [5] Ustinov, O. A. The physical chemistry for regenerating spent uranium and plutonium oxide fuel by recrystallization from molybdate melts // At. Energy. - 1997. - V. 82. - № 2. - p. 99-102.
- [6] Ustinov, O. A. et al. The MoO₃-PuO₂ system // Russ. J. Inorg. Chem. - 1976. - V. 21. - № 6. - p. 854-856.
- [7] Ustinov O.A. et al. The system MoO₃-UO₃ // At. Energy. - 1973. - V. 34. - № 3. - p. 203-205.
- [8] Ustinov, O. A. et al. Reduction recrystallization of uranium oxides in molybdate melts // At. Energy. - 2007. - V. 102. - № 5. - p. 361-363.
- [9] Corcoran, E. C. et al. Thermodynamic investigations of the uranium-molybdenum-oxygen system by a coupling of density functional theory and CALPHAD methodologies // Calphad. - 2018. - V. 63. - p. 196-211.
- [10] Nagai, T. et al. Synthesis and investigation of uranyl molybdate UO₂MoO₄ // Journal of nuclear materials. - 2013. - V. 433. - № 1-3. - p. 397-403.
- [11] Chattopadhyay, G. et al. Thermodynamic Investigations in the System U-Mo-O // Journal of the American Ceramic Society. - 1984. - V. 67. - № 9. - p. 610-614.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ ВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ЭНЕРГОБЛОКОВ АЭС ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Иванова А.Н.^а, Слободов А.А.^а

^а Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д.49
e-mail: compasserika@gmail.com

Изучение закономерностей химических взаимодействий внутри теплоносителя первого контура АЭС является достаточно сложной задачей. Первый контур установки предназначен для отвода тепла, выделяющегося в реакторе, и передачи его во второй контур в парогенератор [1,2].

Так как стандартным поглотителем нейтронов является борная кислота, то для контроля водно-химического режима - ВХР на отечественных АЭС применяется борнокалиевый режим работы. На рис. 1 представлен график зависимости молярной концентрации щелочных металлов в теплоносителе первого контура [3].

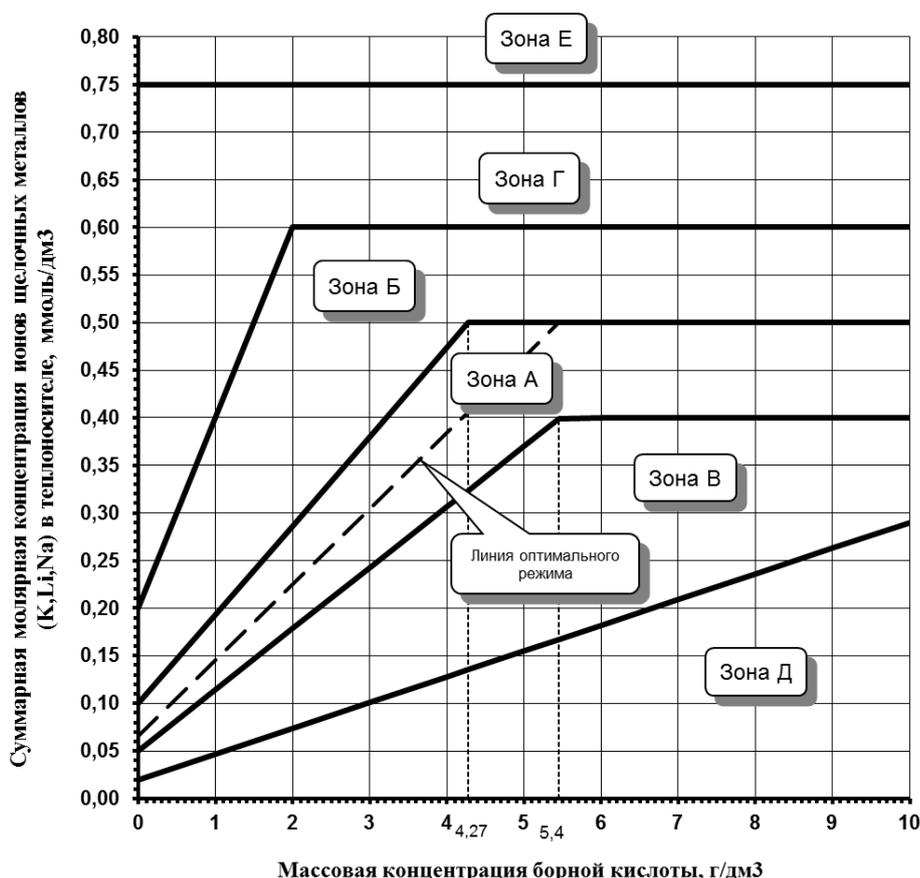


Рисунок 1. Зависимость суммарной молярной концентрации щелочных металлов (К, Li, Na) в теплоносителе первого контура от текущей концентрации борной кислоты

Описание механизма физико-химических взаимодействий в первом контуре является сложной задачей. С точки зрения термодинамики теплоноситель является многокомпонентной системой [3]. Для выбора оптимальных режимов работы, построения систем автоматического управления и проектирования новых установок применяются математические описания химико-технологических процессов. Однако при

этом не всегда возможно учесть физико-химические свойства участвующих веществ, полученные экспериментальными методами математического описания часто нельзя распространить за пределы условий, при которых проводились испытания [4]. Этим недостатком лишен физико-химический подход, а именно термодинамическая модель. Многокомпонентная система при постоянных параметрах состояния, в нашем случае это давление и температура, стремится прийти в более устойчивое состояние, которое характеризуется минимумом свободной энергии системы. В результате математических преобразований приходим к задаче в виде системы нелинейных уравнений:

$$\begin{aligned} \mu_i^{(k)} &= \sum_{i=1}^m a_{ij} \mu_i, & (i, k) \in I^0 : y_i^{(k)} &\geq 0 \\ \mu_i^{(k)} &\geq \sum_{i=1}^m a_{ij} \mu_i, & (i, k) \notin I^0 : y_i^{(k)} &= 0 \\ \sum_{k=1}^r \left(\sum_{i=1}^n a_{ij} y_i^{(k)} \right) &= y_j^0, & j &\in 1:m \end{aligned} \quad (1)$$

где $y_i^0, j \in 1:m$ - заданные условия материального баланса, $\{a_{ij}\}_{n \times m}$ - стехиометрическая матрица системы, выражающая все компоненты системы через базис; $y_i, \mu_j, \mu_i^0 (i \in 1:m)$ - искомые количества (моль, г, и др.) компонентов системы, их химические и стандартные химические потенциалы соответственно.

Для термодинамического моделирования выбран банк данных ASTIB, который является пополняемым и на данный момент. Для компонентов водных растворов в банке данных содержатся термодинамические данные свыше 1500 веществ [5, 6, 7].

Было выполнено, в соответствии с описанными методами, термодинамическое моделирование и расчет химического состава растворов и растворимостей в борнокалиевой системе: $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{KOH} - (\text{H}_2) - \text{NH}_3$ (рисунки 2 и 3, соответственно).

В результате исследования получено, что при уменьшении температуры в первом контуре и при увеличении концентрациях борной кислоты среда становится кислой, отсюда вытекает прямая зависимость увеличения скорости коррозии на конструкционных материалах контура. Эти факты актуально учитывать, когда ядерный реактор находится в режиме расхолаживания, естественно, смоделированные данные позволяют прогнозировать и состояние системы во временном интервале. При повышении концентрации борной кислоты и температуре около 300 К увеличивается процент ее содержания в полиборатной форме. Это показатель того, что независимо от pH среды содержание кислоты достаточно велико. По степени концентрации присутствующей кислоты можно делать выводы о необходимости корректировки ВХР, т. е. если кислоты много, значит надо продумать модель поведения в зависимости от необходимости нейтрализации радиоактивности водного контура. На данный момент есть технические средства, позволяющие измерять pH среды в рабочем режиме.

Пользуясь разработанной методологией, можно вывести на основании рН среды ее физико-химический состав.

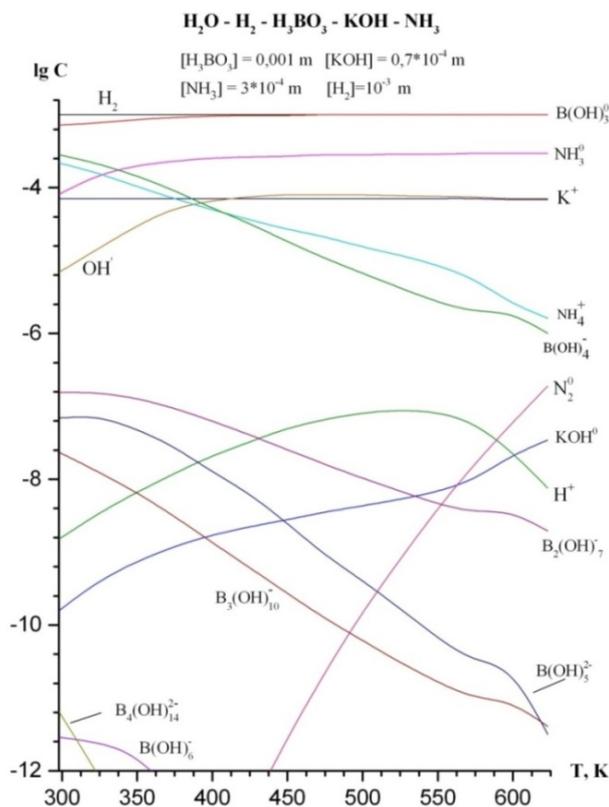


Рисунок 2. Влияние температуры на химическое взаимодействие при скоординированном содержании борной кислоты и гидроксида калия при [H_3BO_3] = 0.001 m и [KOH] = $0.7 \cdot 10^{-4}$ m

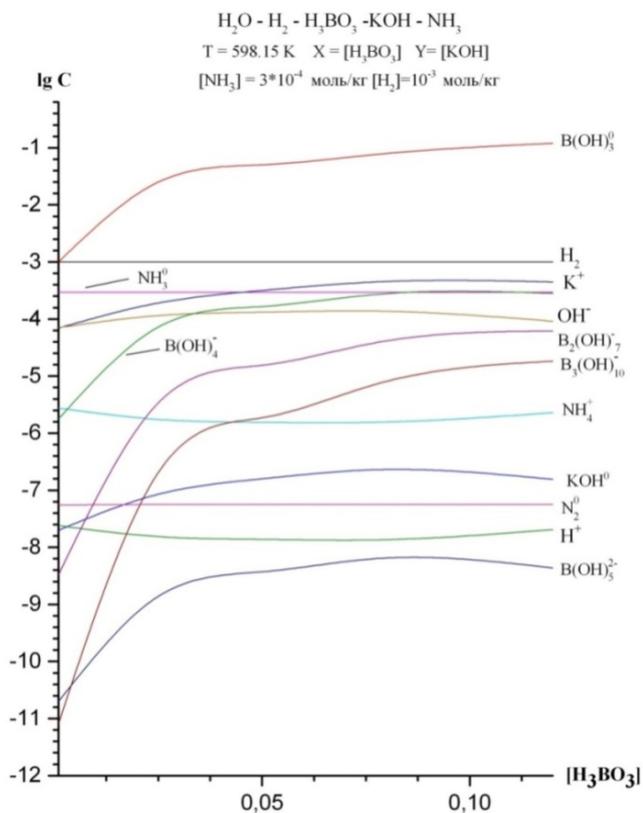


Рисунок 3. Влияние содержания борной кислоты и гидроксида калия на химические взаимодействия при высоких температурах – условиях эксплуатации

По гидроксиду калия можно сделать следующие выводы: он активно диссоциирует, практически полностью, на всем интервале температур. Концентрация калия не влияет на процесс коррозии. Исследуя диссоциацию вводимого аммиака, приходим к выводу, что степень распада на ионы напрямую зависит от температуры, что подтверждается химическими особенностями данного соединения. Из вышеизложенного вытекает дальнейшая задача для исследования: разработка методов расчета формирования отложений в условиях останова и рабочих температур теплоносителя ВВЭР и их автоматизация. Это актуально, так как данные о коррозионных процессах в первом контуре ядерных энергетических установок получают в основном при контроле продуктов коррозии в пробах теплоносителя и исследовании отложений на поверхностях внутриконтурного оборудования [8].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Колпаков Г. Н., Селиваникова О. В. (2009). Конструкции твэлов, каналов и активных зон энергетических реакторов: учебное пособие Томск: Изд-во Томского политехнического университета.
- [2] Крицкий В.Г., Родионов Ю.А., Березина И.Г., Зеленина Е.В., Гаврилов А.В., Щукин А.П., Галанин А.В. (2011) Формирование и удаление отложений в 1-ом контуре АЭС с ВВЭР: Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом» (ВНИПИЭТ), Санкт-Петербург, Россия.
- [3] Рощектаев Б. М. (2010). Водно-химический режим АЭС с реакторами ВВЭР-1000 и РБМК-1000: Учебное пособие. Москва, Россия: НИЯУ МИФИ.
- [4] Data processing technologies and diagnostics for waterchemistry and corrosion control in nuclear power plants (DAWAC) (2006) TECDOC-1505, IAEA, Vienna. 2006, 53-54.
- [5] Слободов А.А. (2002) Термодинамическое моделирование физико-химического состава многокомпонентных систем в широкой области параметров состояния (Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук). Санкт-Петербург, Россия.
- [6] Manov G.G., Delollis N.J., Acrel S.F. (1944) Ionization constant of boric acid and the pH of certain borax - chloride buffer solution from 0 of 60 C // National Bureau of Standards, **Vol.33, N 4**, 287-306.
- [7] Mesmer R.E., Baes C.F. & Sweeton F.H. (1972) Acidity measurement at elevated temperatures. VI. Boric acid equilibria // Inorg. Chem. - 1972. **V.11, N 3**, 537-543.
- [8] Гусев Б.А., Семёнов В.Г., Ефимов А.А., Панчук В.В. (2012). Поведение продуктов коррозии в первом контуре ЯЭУ с водным теплоносителем // Вестник СПбГУ, **4, 4**, 110-118.

**КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТРИЦЫ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$
Криворучко Ю.А.^{а,б}**

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013

^б Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, наб. Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034
e-mail: krivoruchkoyulya@yandex.ru

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

Ранее были исследованы системы $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LaPO}_4\text{-DyPO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LaPO}_4\text{-HoPO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{LaPO}_4\text{-LuPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{YPO}_4\text{-LuPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ во всем диапазоне концентраций. По отношению к фосфатам это было сделано впервые. В целом, показано, что матрица на основе структуры монацита LaPO_4 (моноклинная) или на основе структуры ксенотима (циркона) YPO_4 (тетрагональная) может обеспечить высокий уровень надежности иммобилизации отдельных изотопов актинид-редкоземельной фракции ВАО за счет большой изоморфной емкости и высокой термической и химической стойкости [1].

Синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, где $x = 0.0, 0.20, 0.50, 0.70, 0.80$ и 1.0 , для получения керамических композитов на основе ортофосфата лантана (LaPO_4) и оксида циркония. Синтез компонентов осуществлялся отдельно с помощью золь-гель метода приемом обратного осаждения; полученные коллоидные растворы $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ затем смешивали и добавляли раствор аммиака для получения соответствующих композиций в виде гелей [2].

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

Широкие рефлексы на дифрактограммах подтверждают наноразмерность исходных порошков. Показано также, что при синтезе порошков-прекурсоров образуются гексагональный $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и рентгеноаморфный $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (рис. 1, а).

Кривые ДСК/ТГ исходных наноразмерных порошков отвечают превращениям, происходящим в композиционных смесях при нагревании на воздухе до 1500°C . В первую очередь, это эндотермические эффекты, связанные с удалением воды из образцов и разложением гидроксида циркония и сопровождающиеся потерей массы. Эти процессы заканчиваются при нагревании примерно до 600°C . Далее наблюдаются экзотермические эффекты, не сопровождающиеся потерей массы, которые связаны с кристаллизацией нанодисперсного ZrO_2 (моноклинного) при температуре около 900°C , затем с переходом моноклинного ZrO_2 в тетрагональную форму

выше 1000°C и далее в кубическую около 1200°C. При этом переход из моноклинной в тетрагональную форму реализуется с бóльшим расходом энергии, чем переход из тетрагональной в кубическую.

Для удаления воды и разложения гидроксида, опираясь на данные ДСК/ТГ, исходные наноразмерные порошки прокаливали при 850°C в течение 2 ч (рис. 1, б). Нагрев осуществляли с высокой скоростью, чтобы избежать укрупнения частиц порошков за счет массопереноса. Полученные высокодисперсные порошки $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$ запрессовывали в таблетки и спекали при температурах 1000–1300°C по 24 ч и при 1600°C 1 ч для получения керамических композитов (матриц). Как видно из дифрактограмм (рис. 1, в), при спекании при этих температурах наблюдается присутствие моноклинной структуры как у ортофосфата лантана, так и у оксида циркония (не стабилизированный).

В работе оценены тепловые эффекты, связанные с происходящими в наноразмерной системе превращениями.

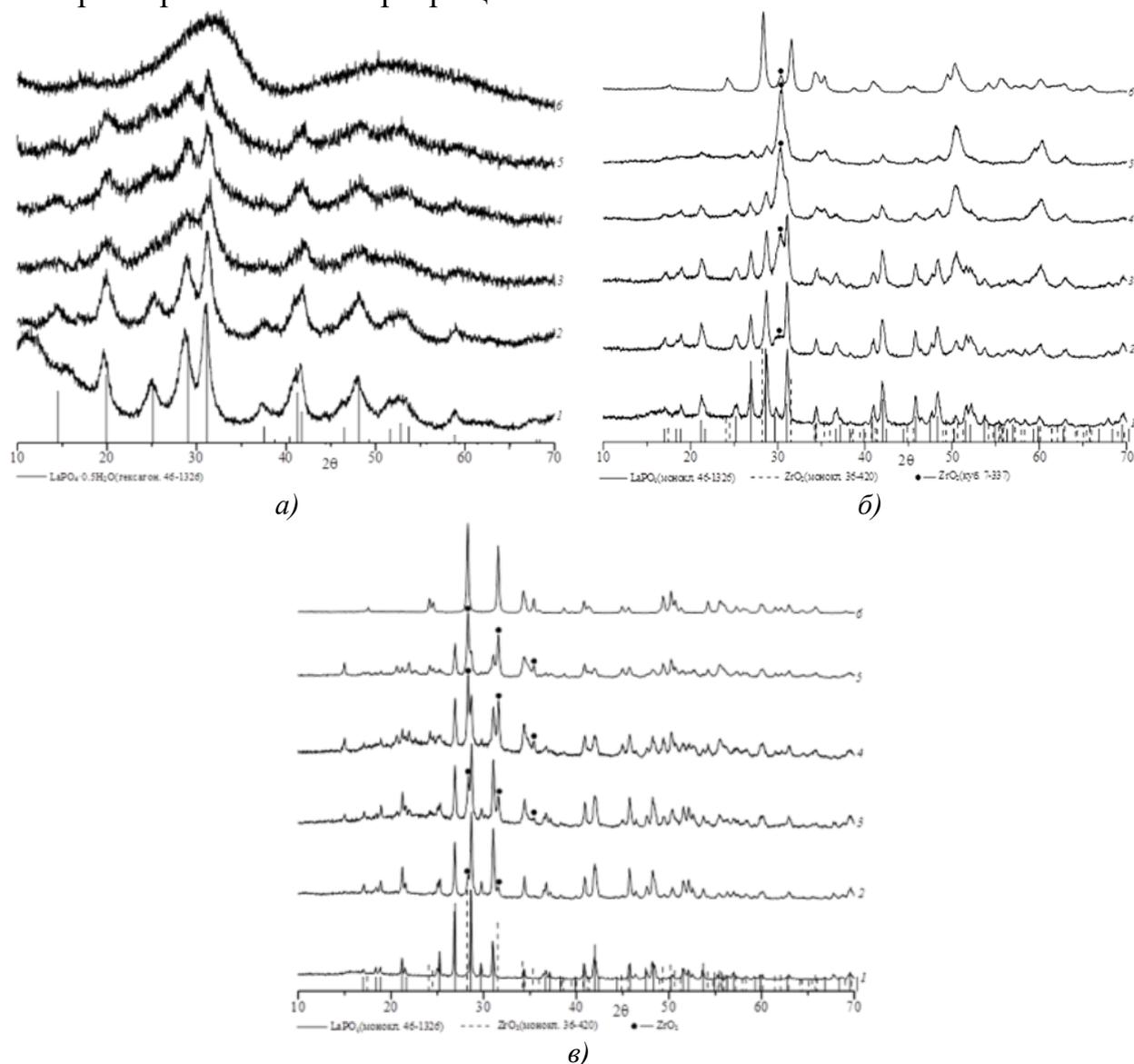


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы: а) порошков $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, синтезированных золь-гель методом; б) порошков $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$ после обжига при 850°C (2 ч); в) керамических образцов $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$ после спекания при 1200°C (24 ч); для $x = 0,0$ (1); 0,2 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,8 (5); 1,0 (6)

В работе показано влияние добавки оксида циркония на микроструктуру керамических композитов с увеличением температуры спекания. Снимки, полученные на электронном микроскопе, свидетельствуют о заметном подавлении интенсивного роста зерен моноклинного LaPO_4 и снижении пористости образцов $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$ (рис. 2).

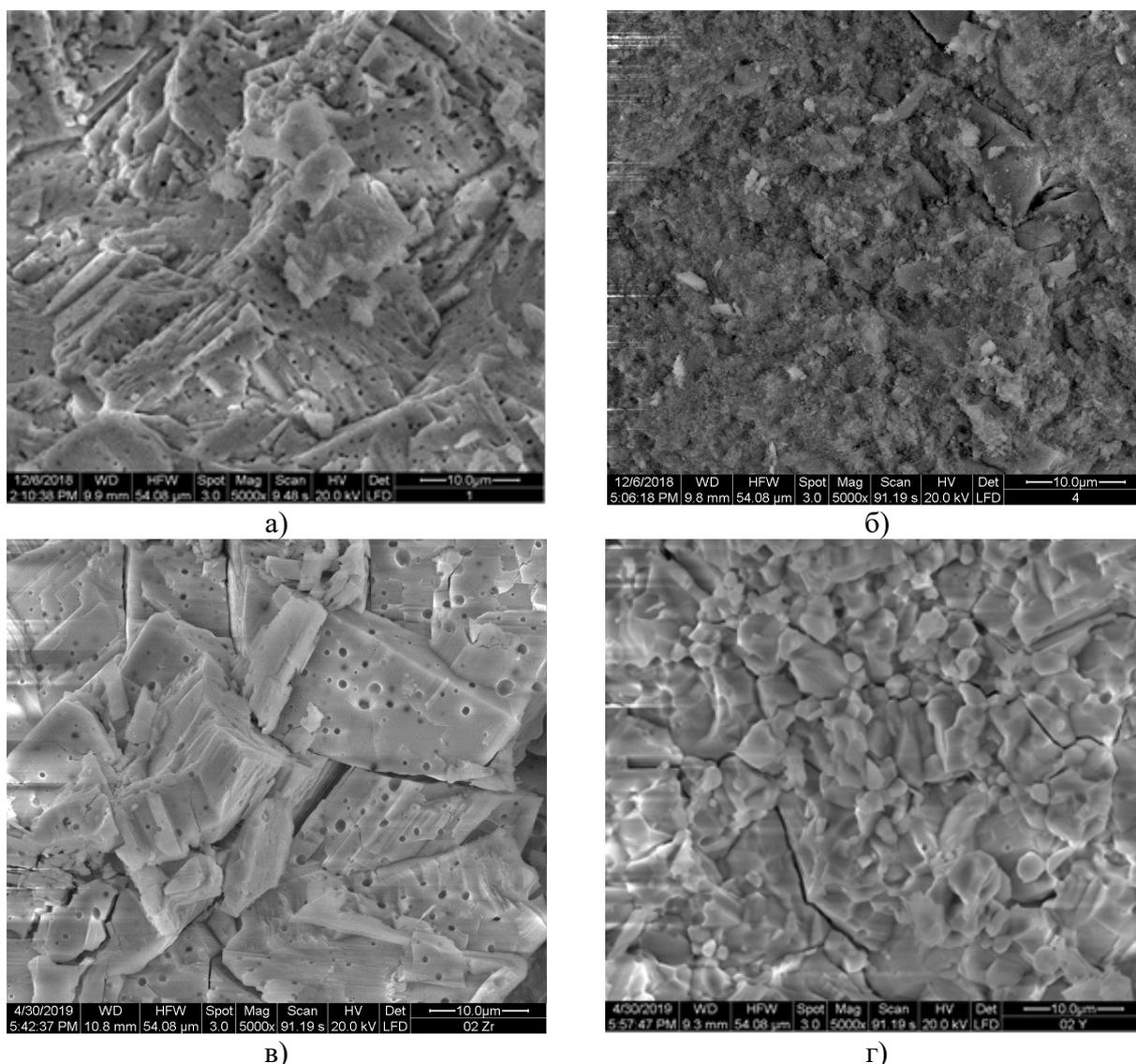


Рисунок 2. Снимки поверхности разлома образцов: а) LaPO_4 (1000°C); б) $0,8\text{LaPO}_4-0,2\text{ZrO}_2$ (1000°C); в) LaPO_4 (1600°C); г) $0,8\text{LaPO}_4-0,2\text{ZrO}_2$ (1600°C); FEI Quanta 200 SEM (USA)

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

Методом выщелачивания показана химическая стойкость керамических образцов по отношению к дистиллированной воде. Установлено, что скорости выщелачивания (R) ионов Zr^{4+} в зависимости от времени нахождения в контактном растворе (t) несколько выше скорости выщелачивания ионов La^{3+} . Скорости выщелачивания образцов лежат в диапазоне $10^{-8}-10^{-10}$ (рис. 3).

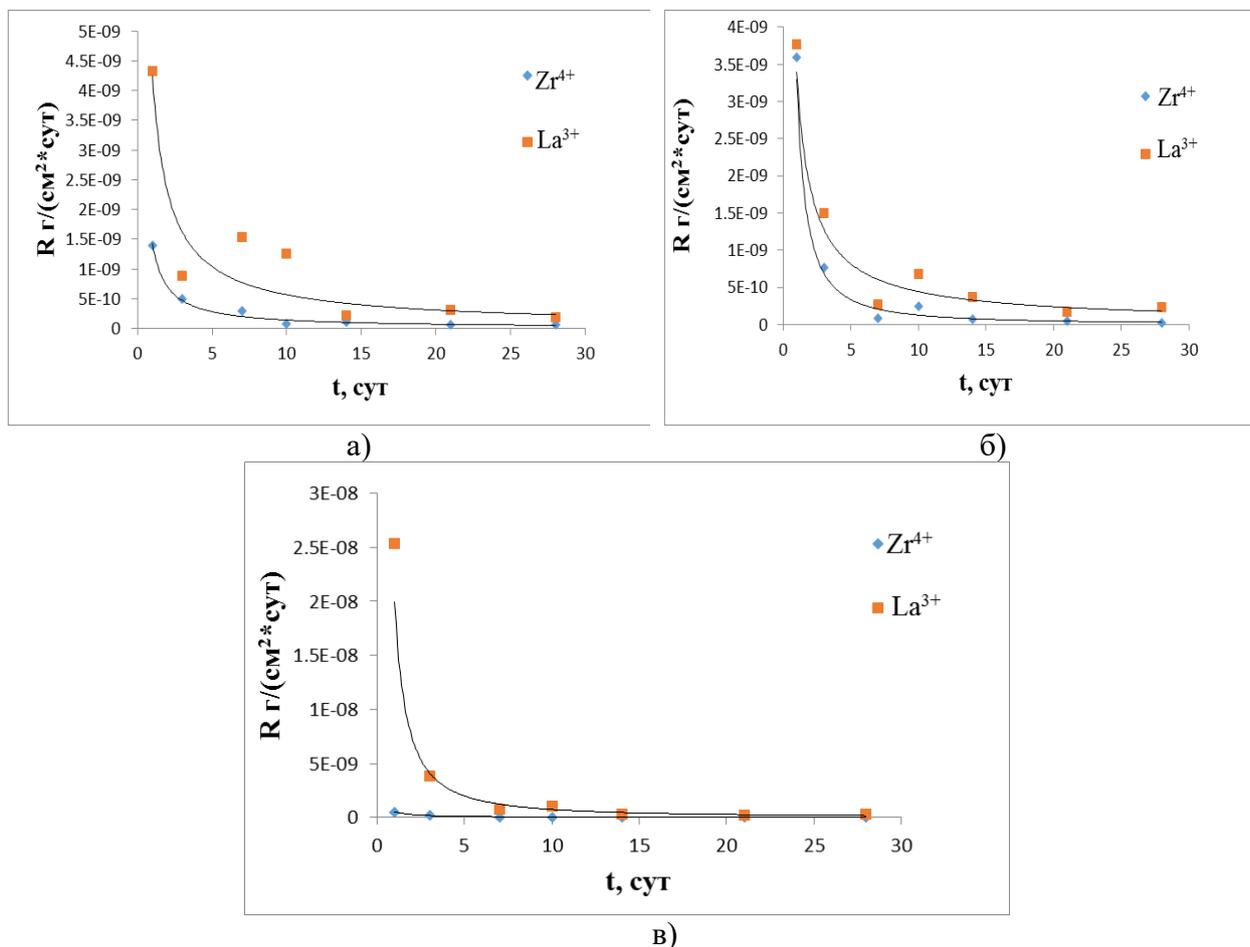


Рисунок 3. Зависимости скорости выщелачивания (R) ионов La^{3+} и Zr^{4+} от времени (t) в контактном растворе H_2O керамических образцов (матрица): а) $0,5\text{LaPO}_4-0,5\text{ZrO}_2$ б) $0,3\text{LaPO}_4-0,7\text{ZrO}_2$ в) $0,2\text{LaPO}_4-0,8\text{ZrO}_2$

Ранее была показана высокая химическая стойкость композитов $0,8\text{LaPO}_4-0,2\text{ZrO}_2$ по отношению к высокосолевым растворам, состоящим из смеси NaCl и Na_2SO_4 , имитирующим состав рассолов, характерных для предполагаемого места окончательной изоляции ВАО – района г. Железногорска Красноярского края. Скорости выщелачивания в этом случае соответствовали диапазону от 10^{-9} до 10^{-11} $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ [3].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мезенцева Л.П., Кручинина И.Ю., Осипов А.В., Уголков В.Л., Попова В.Ф., Лапенко А.Ю. Влияние особенностей синтеза на физико-химические свойства нанопорошков и керамических образцов ортофосфатов РЗЭ. // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 6. С. 905–909.
- [2] Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on LaPO_4 with Y_2O_3 and ZrO_2 additions. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. Vol. 92. N 2. P. 427–441.
- [3] Mezentseva L.P., Osipov A.V., Akatov A.A., Doil'nitsyn V.A., Pugachev K.E., Koptelova L.A. Ceramic matrix composites based on lanthanum orthophosphate for disposal of high-level radioactive waste. // Glass Phys. Chem. 2019. Vol. 45. N 6. P. 565–572.

**КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТРИЦЫ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$**

Ловцова О.Ю.^{а,б}

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013

^б Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, наб. Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034
e-mail: lovtsova1996@mail.ru

Минералоподобная керамика на основе ортофосфатов РЗЭ рассматривается как перспективный материал для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов.

Ранее были получены и изучены керамические образцы на основе ортофосфатов (во всем диапазоне концентраций) РЗЭ следующих систем: $\text{YPO}_4\text{-LuPO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $\text{YPO}_4\text{-ScPO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $\text{LaPO}_4\text{-DyPO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $\text{LaPO}_4\text{-HoPO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $\text{LaPO}_4\text{-LuPO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Установлено, что керамические образцы показали высокую химическую стойкость при выщелачивании (от 10^{-6} до 10^{-12} г/(см²×сут) в различных средах (дистиллированной воде, кислых и солевых растворах). Однако при спекании порошков ортофосфатов наблюдался сильный анизотропный рост зерен, что ухудшало их физико-механические свойства. Добавки кубического оксида иттрия могут препятствовать росту зерен LaPO_4 и улучшить свойства керамических матриц [1].

Для получения керамических композитов на основе ортофосфата лантана (LaPO_4) и оксида иттрия были синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Y}(\text{OH})_3$, где $x = 0,0; 0,20; 0,50; 0,70; 0,8$ и $1,0$. Синтез компонентов осуществлялся отдельно с помощью оригинальной золь-гель методики с использованием приема обратного осаждения; полученные коллоидные растворы $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$ затем смешивали и добавляли раствор аммиака для получения соответствующих композиций в виде гелей [2].

Метод РФА показал, что в ходе синтеза была получена смесь гексагонального LaPO_4 и рентгеноаморфного $\text{Y}(\text{OH})_3$, рефлексы которого в композиционных смесях не проявляются (рис. 1, а). Кроме того, мы можем наблюдать уширенные рефлексы порошков, которые свидетельствуют о том, что синтезированные композиции являются наноразмерными.

Преобразования, происходящие в композиционных смесях порошков при нагревании на воздухе до 1500°C показаны на кривых ДСК/ТГ. В первую очередь, это эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы и связанные с удалением воды из образцов и разложением гидроксида иттрия. Эти процессы заканчиваются при нагревании примерно до 800°C . Далее наблюдаются экзотермические эффекты, не сопровождающиеся потерей массы, которые связаны, по-видимому, с кристаллизацией нанодисперсного

Y_2O_3 также при температуре около $800^\circ C$ с одновременным взаимодействием с образовавшимся безводным $LaPO_4$ по границам контактируемых зерен.

Исходя из этих данных, наноразмерные порошки предварительно прокаливали при $850^\circ C$ в течение 2 ч для удаления воды и разложения гидроксидов. Нагрев осуществляли с высокой скоростью, чтобы избежать укрупнения частиц порошков за счет массопереноса. При этой температуре происходит образование моноклинного $LaPO_4$, а также разложение $Y(OH)_3$ до кубического Y_2O_3 , присутствие которого проявляется слабо, так как он практически рентгеноаморфный (рис. 1, б). Наличие взаимодействия оксида иттрия при высоких его концентрациях с $LaPO_4$ с образованием YPO_4 подтверждается данными РФА (рис. 1, б, 3–5).

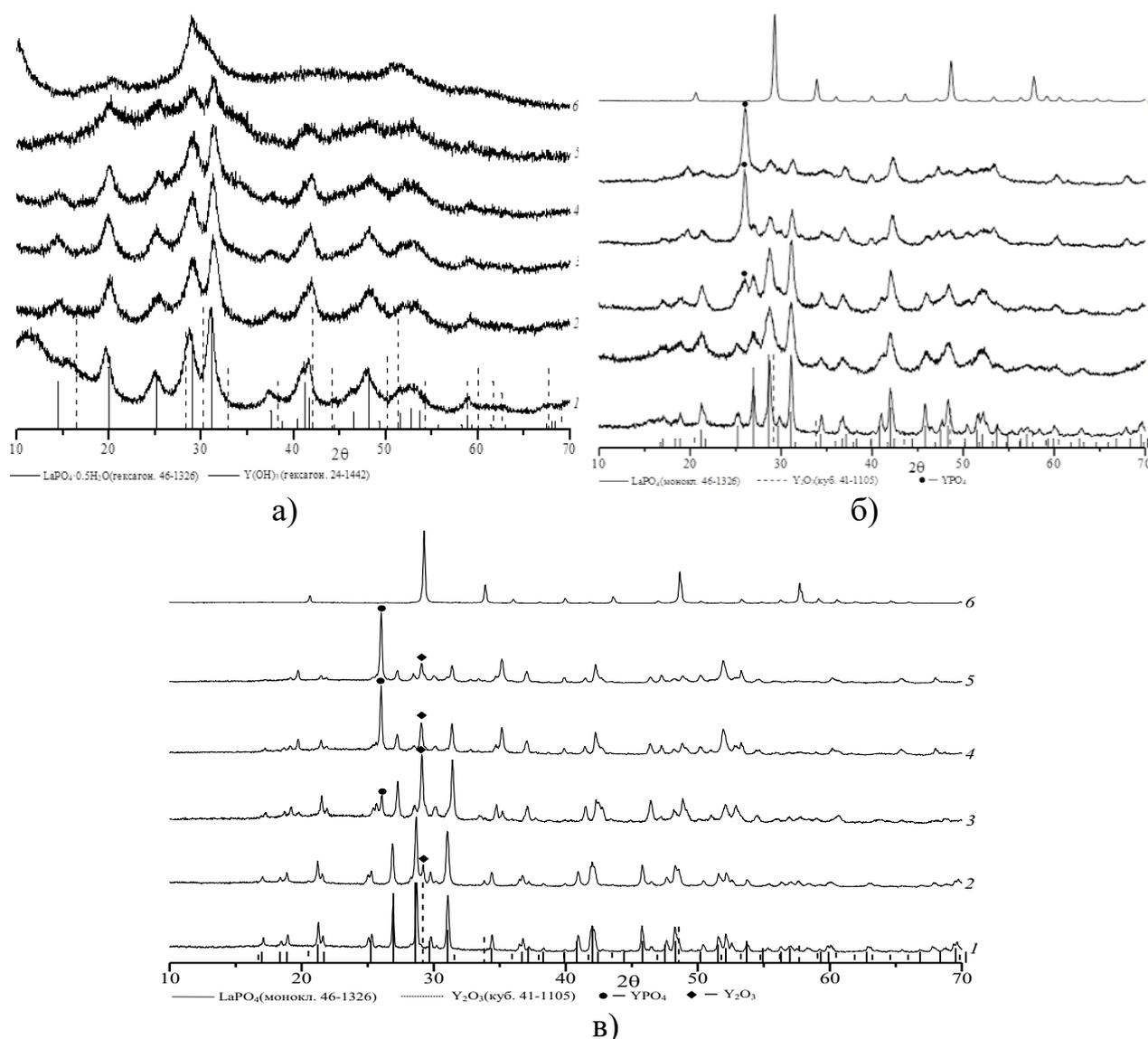


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы: (а) – исходные порошки $(1-x)LaPO_4-xY(OH)_3$ синтезированные золь-гель методом; (б) – образцы $(1-x)LaPO_4-xY_2O_3$ после обжига при $850^\circ C$ (24 ч); (в) – образцы $(1-x)LaPO_4-xY_2O_3$ после обжига при $1300^\circ C$ (2 ч); для $x = 0,0(1); 0,2(2); 0,5(3); 0,7(4); 0,8(5); 1,0(6)$

Полученные при $850^\circ C$ высокодисперсные порошки $(1-x)LaPO_4-xY_2O_3$ запрессовывали в таблетки и спекали при температурах $1000-1300^\circ C$ по 24 ч и при $1600^\circ C$ 1 ч для получения керамических композитов. На основании

полученной дифракционной картины после спекания при 1300°C были рассчитаны параметры элементарной ячейки YPO_4 : $a = b = 6,70$, $c = 5,87$ Å; $V = 134,95$ Å³. Близость параметров к литературным данным свидетельствует о малом вхождении ионов лантана в структуру YPO_4 (катионные радиусы $\text{La}^{3+} = 1,36$ и $\text{Y}^{3+} = 1,16$).

Рассмотрено влияние добавки оксида иттрия на микроструктуру керамических композитов (матриц). Изменения микроструктуры свидетельствуют о заметном подавлении интенсивного роста зерен моноклинного LaPO_4 и снижении пористости образцов $0,8\text{LaPO}_4-0,2\text{Y}_2\text{O}_3$ при увеличении температуры спекания. При этом измеренная микротвердость образцов по Виккерсу растет с увеличением температуры спекания, но снижается с ростом концентрации оксида иттрия.

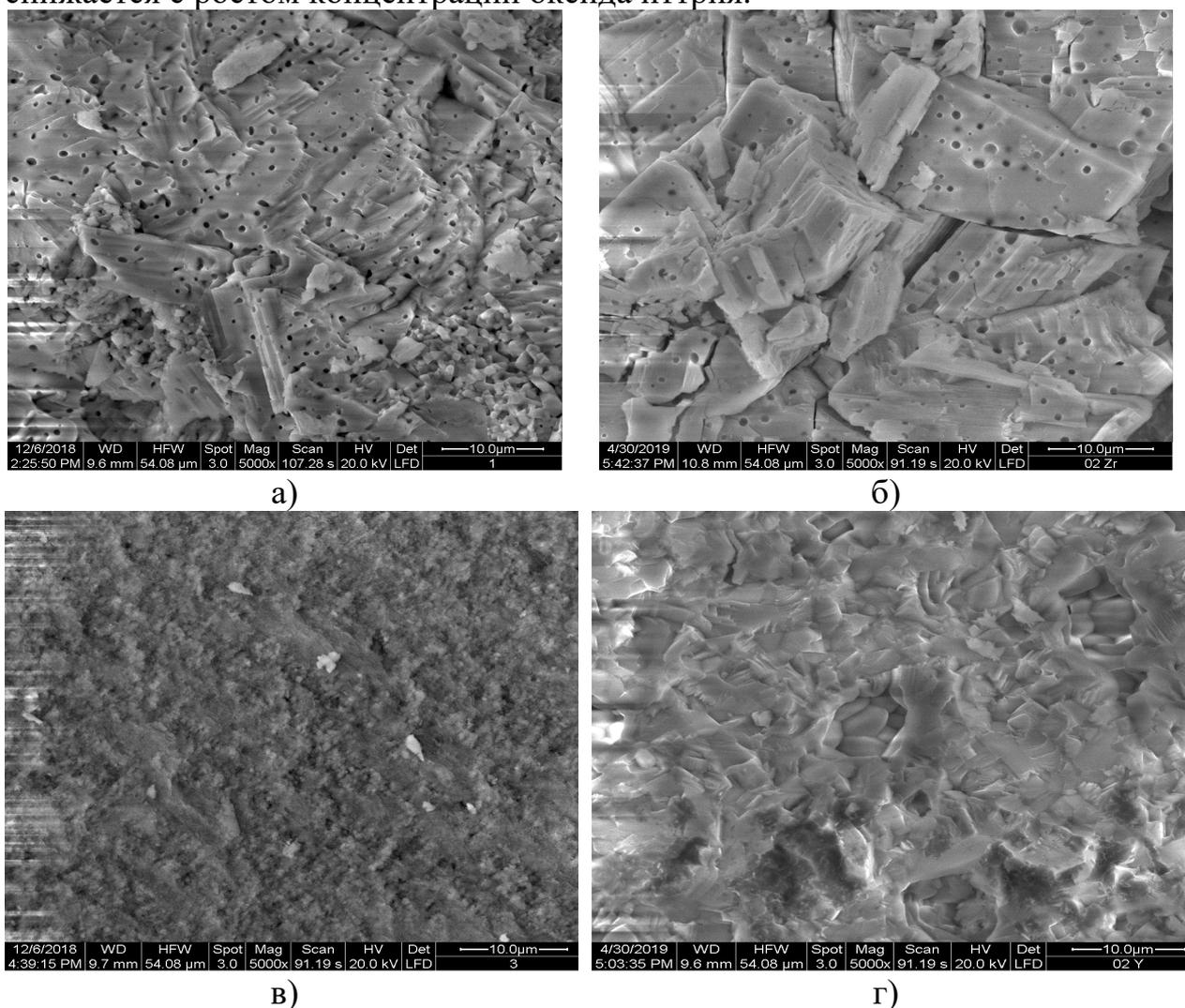


Рисунок 2. Микроструктура керамических образцов (матриц): (а) – LaPO_4 (1000 °С); (б) – LaPO_4 (1600 °С); (в) – $0,8\text{LaPO}_4-0,2\text{Y}_2\text{O}_3$ (1000 °С); (г) – $0,8\text{LaPO}_4-0,2\text{Y}_2\text{O}_3$ (1600 °С).

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

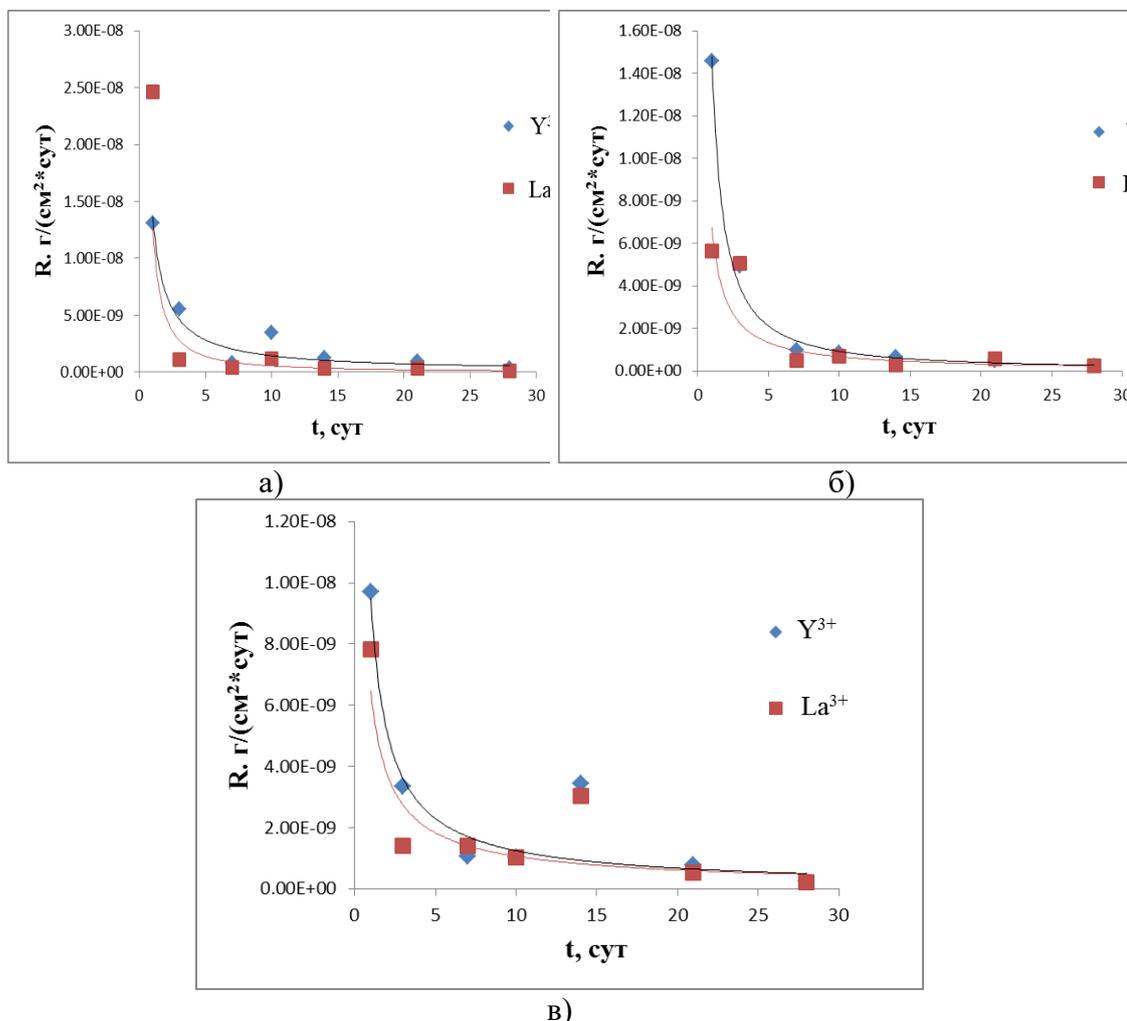


Рисунок 3. Зависимости скорости выщелачивания (R) ионов La^{3+} и Y^{3+} от времени (t) в контактном растворе H_2O керамических образцов (матриц): (а) $0,5\text{La}_2\text{O}_3\text{--}0,5\text{Y}_2\text{O}_3$; (б) $0,3\text{La}_2\text{O}_3\text{--}0,7\text{Y}_2\text{O}_3$; (в) $0,2\text{La}_2\text{O}_3\text{--}0,8\text{Y}_2\text{O}_3$.

Ранее была показана высокая химическая стойкость композитов $0,8\text{LaPO}_4\text{--}0,2\text{Y}_2\text{O}_3$ по отношению к высокосолевым растворам, состоящим из смеси NaCl и Na_2SO_4 , имитирующим состав рассолов, характерных для предполагаемого места окончательной изоляции ВАО – района г. Железнодорожск Красноярского края. Скорости выщелачивания в этом случае соответствовали диапазону от 10^{-8} до 10^{-10} $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ [3].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мезенцева Л.П., Кручинина И.Ю., Осипов А.В., Уголков В.Л., Попова В.Ф., Кучаева С.К. Физико-химические свойства нанопорошков и керамических образцов ортофосфатов РЗЭ. // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 1. С. 116–125.
- [2] Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on LaPO_4 with Y_2O_3 and ZrO_2 additions. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. Vol. 92. N 2. P. 427–441.
- [3] Mezentseva L.P., Osipov A.V., Akatov A.A., Doil'nitsyn V.A., Pugachev K.E., Koptelova L.A. Ceramic matrix composites based on lanthanum orthophosphate for disposal of high-level radioactive waste. // Glass Phys. Chem. 2019. Vol. 45. N 6. P. 565–572.

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИОННОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ
ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ
Попова А.С.^а, Бойкова Т.Е.^а**

^а Филиал ФГАОУ ВО «САФУ им. М.В. Ломоносова» в г. Северодвинске, Россия,
Архангельская область, 164500, г. Северодвинск, ул. Капитана Воронина, 6.
e-mail: a.popova98@mail.ru

При очистке жидких радиоактивных отходов используют минимум три группы методов: термические, мембранные и сорбционные. В данной работе рассмотрена очистка ЖРО методом динамической сорбции, осуществляемой путем непрерывного фильтрования очищаемого раствора через слой сорбента.

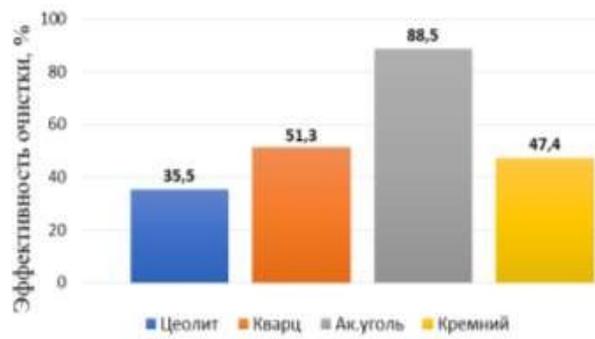
Для исследования были приготовлены модельные растворы радиоактивных изотопов Fe⁵⁹, Co⁶⁰, Cs¹³⁷ из солей стабильных FeSO₄·7H₂O, CoCl₂·5H₂O и KNO₃ соответственно, так как для них характерны одни и те же физико-химические свойства (строение, растворимость, химическая стойкость и др.). Изотоп Cs¹³⁷ заменили на раствор соли калия, так как изотоп K⁴⁰ при поступлении в организм ведет себя как Cs¹³⁷, то есть является его аналогом.

В качестве сорбентов были взяты активированный уголь, цеолит, кремний и кварц, которые традиционно применяются для очистки ЖРО. Эффективность сорбции определяли по концентрации изотопов до и после. Определение Fe⁵⁹ проводили спектрофотометрически; метод основан на образовании оранжево-красного комплекса при реакции с ортофенантролином, pH = 3-9. Измерение концентрации Co⁶⁰ также проводили спектрофотометрически; метод основан на реакции роданида калия с ионами кобальта с образованием устойчивого голубого окрашивания. Анализ проводили на спектрофотометре ЮНИКО 1201, l = 1 и 5 см, λ = 510 нм, для кобальта λ = 620 нм соответственно. Определение концентрации Cs¹³⁷ выполняли по методу Грисса.

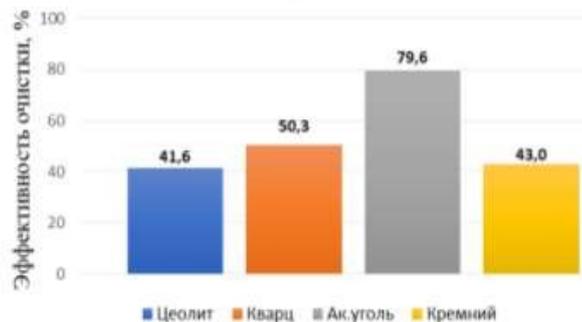
$$\mathcal{E}_{\text{оч}} = \frac{C_{\text{н}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{н}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C_н – начальная концентрация раствора, мг/л; C_к – концентрация раствора, полученная после очистки, мг/л.

Для наглядности построены гистограммы эффективности очистки модельного раствора методом динамической сорбции (рисунок 1). Наибольшая эффективность очистки наблюдается для активированного угля и в среднем составляет 84,4 %. Эффективность очистки на остальных сорбентах ниже. Эффективность очистки на сорбентах кварц, кремний и активированном угле, выше для Fe⁵⁹ и Co⁶⁰. В случае же цеолита наибольшая эффективность очистки наблюдается для Cs¹³⁷, что говорит, о его селективности на данный изотоп. Разность между сорбцией активированным углем и сорбцией цеолитом составляет в среднем 39,8 %.



а



б



в

Рисунок 1. Эффективность очистки модельного раствора ЖРО на этапе сорбции от: а – Fe^{59} , б – Co^{60} , в – Cs^{137}

Традиционно в промышленности основным сорбентом является цеолит, однако на очистке модельных растворов он показал низкую эффективность и значительно уступает другим сорбентам. Для оптимизации процесса сорбции были проведены эксперименты по определению эффективности на смеси цеолита с сорбентом, показывающим максимальную эффективность очистки ЖРО от Fe^{59} , Co^{60} , Cs^{137} .

Добавка активированного угля к цеолиту приводит к существенному увеличению эффективности очистки по сравнению с сорбцией только на цеолите или другом сорбенте в среднем на 29,5 %. Как и в случае сорбции цеолитом наибольшая эффективность отмечается для Cs^{137} , а наименьшая – для Fe^{59} .

Поскольку очистка ЖРО происходит при совместном присутствии изотопов, то был проведен эксперимент по очистке модельного раствора со всеми изотопами. В качестве сорбента использовали смесь цеолита и активированного угля (рисунок 2). Эффективность очистки модельного раствора снизилась примерно на 3,5 %, относительно отдельной очистки

изотопов. Наибольшая эффективность очистки также наблюдается по Cs^{137} , наименьшая по Fe^{59} .

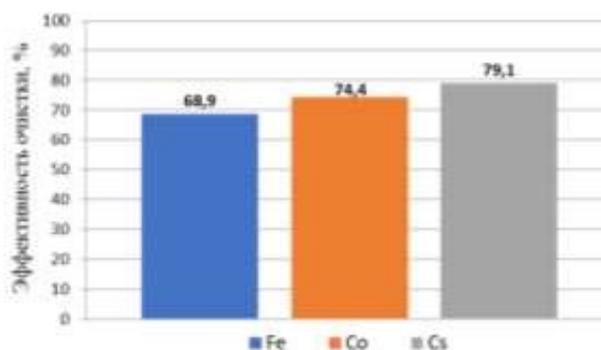


Рисунок 2. Эффективность очистки модельного раствора ЖРО при совместном присутствии изотопов

Сорбция – эффективный метод очистки для низкоактивных ЖРО. По результатам проведенного исследования наибольшей эффективностью очистки модельного раствора ЖРО показал сорбент активированный уголь. В качестве основного сорбента использовать его нецелесообразно, так как при его применении происходит забивание пор фильтров и соответственно он не пригоден для многократного использования. Поэтому предлагается использовать его в смеси с цеолитом в соотношении 1:2. При этом эффективность очистки увеличивается в среднем на 29,5 %. Наибольшей сорбируемостью при совместном присутствии обладает изотоп цезия – Cs^{137} , а наименьшей изотоп железа – Fe^{59} .

ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Чаговец А.С. Селективность ионообменной сорбции цезия-137 на сильнокислотных катионитах из водных растворов // Вестник Казанского Технологического университета: 2013. – №9, том 15. – С. 74-77.
- [2] Марченко З. Фотометрическое определение элементов [Текст]: учеб. пособ. / З. Марченко. – М.: Издательский дом МИР, 1971. – 482 с.
- [3] Ахмедзянов В.Р. Обращение с радиоактивными отходами [Текст]: учеб. пособ. / В.Р. Ахмедзянов – М.: Энергия, 2008. – 210 с.
- [4] Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами – Вена: МАГАТЭ, 2005 – 221 с.
- [5] Атомная энергия. URL: <http://atomic-energy.ru/nuclearmtdia/33257>

КОРРОЗИЯ КОРИУМА, СОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛОФАЗУ И ПОЛУЧЕННОГО С РАЗНОЙ СКОРОСТЬЮ ОХЛАЖДЕНИЯ

Сластикхина П.В.^а, Карпопич Н.Ф.^а

^а Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Россия, 194021, Санкт-Петербург,
2-й Муринский пр., д.28
e-mail: slastikhinapv@khlopin.ru

В рамках работы по ликвидации последствий аварии на АЭС «Фукусима-Дайичи» проводятся исследования по определению физико-химических свойств топливо-содержащих материалов, образованных в результате выхода расплава активной зоны из корпуса ядерного реактора и его взаимодействия с бетонным основанием.

Образцы кориума, полученные методом индукционной плавки в холодном тигле на комплексе экспериментальных установок «Расплав» в НИТИ им. А.П. Александрова [1], представляют собой прототип кориума, образовавшегося в результате внекорпусной стадии аварии на АЭС Фукусима-1.

Два образца кориума одинакового состава были получены с различной скоростью охлаждения расплава. Для оценки влияния этого параметра на макро и микроструктуру образцов, а также на их коррозионную стойкость, были изучены их основные свойства.

В таблице 1 приведены составы композиций, а также режимы охлаждения.

Таблица 1. Состав (масс.%) и условия получения модельных образцов кориума

Композиция	№. 1		№. 2	
	Расчётный	Данные РСМА	Расчётный	Данные РСМА
UO ₂	40,80	33,70	40,80	36,78
ZrO ₂	13,36	11,65	13,36	11,78
FeO	4,88	5,36	4,88	5,45
Cr ₂ O ₃	1,46	1,22	1,46	1,40
NiO	0,76	0,50	0,76	0,60
SiO ₂	26,92	36,54	26,92	33,00
CaO	5,03	4,19	5,03	4,38
Al ₂ O ₃	6,79	6,83	6,79	6,61
Массовое соотношение кориум:бетон	60:40		60:40	
Скорость охлаждения	медленное охлаждение		закалка	

Из таблицы 1 видно, что по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), составы синтезированных образцов отличаются от расчетных. Это может происходить из-за того, что, при медленном охлаждении расплава происходит увеличение слоя гарнисажа, который состоит в основном из более тугоплавких компонентов. Из-за перераспределения таких компонентов в объеме расплава составы композиций по синтезу имеют определенные различия.

Различие между кажущейся плотностью и микротвёрдостью образцов незначительное (таблица 2).

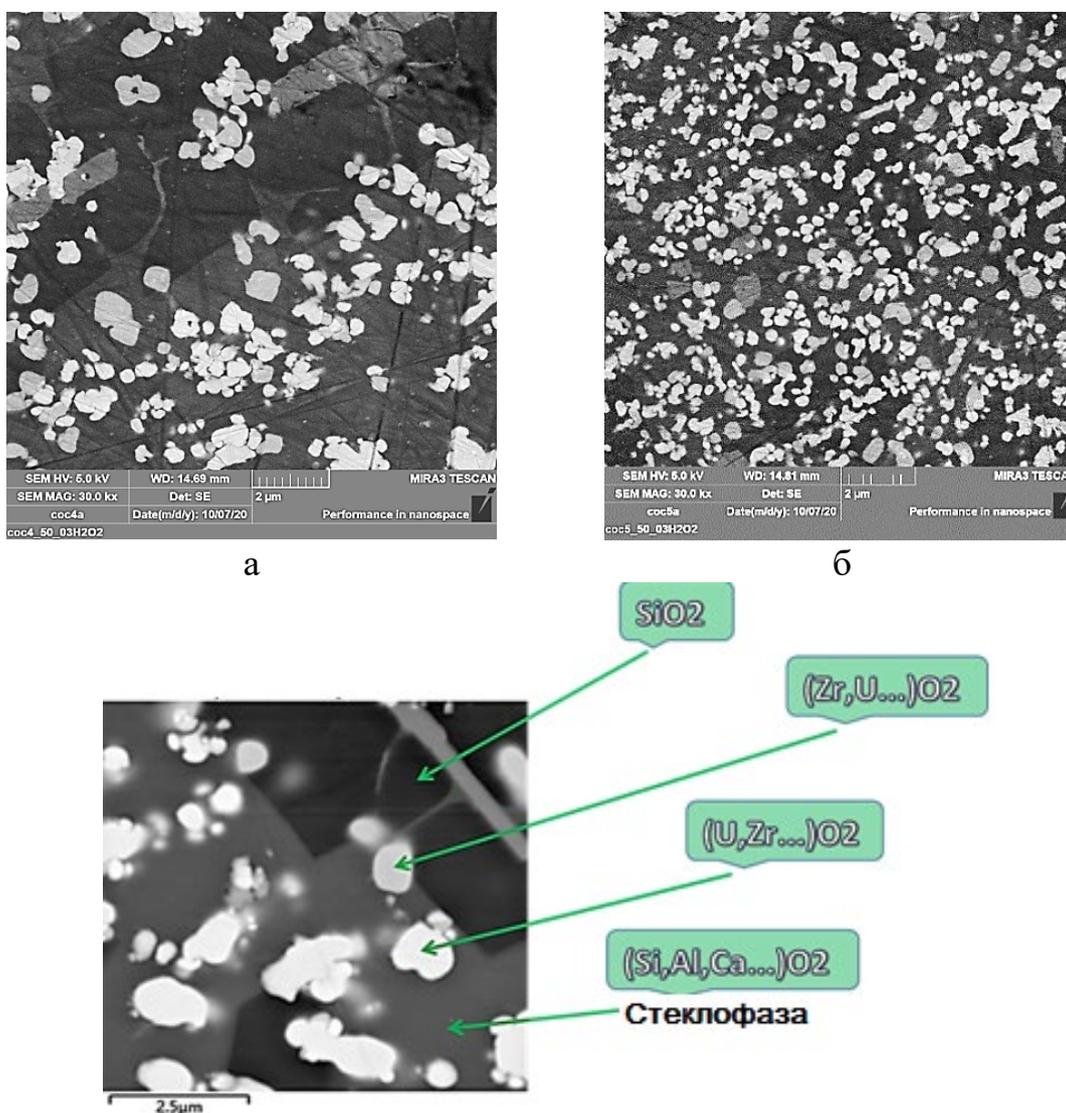
Таблица 2. Кажущаяся плотность и микротвёрдость образцов

Композиция	№. 1	№. 2
ρ - кажущаяся плотность, г/см ³	3,96	4,05
Микротвёрдость, HV0,1	900-920	910-980

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) композиции образованы одинаковыми кристаллическими фазами: твердый раствор кубической сингонии на основе UO_2 , твердый раствор тетрагональной сингонии на основе ZrO_2 , железо-хром-никелевая шпинель, и закристаллизованный SiO_2 .

По результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) кристаллические фазы распределены в аморфной силикатной матрице (стекломатрице) переменного состава.

На рисунке 1 приведены микрофотографии приготовленных аншлифов образцов №. 1 и №. 2, полученные методом СЭМ.



В

Рисунок 1. СЭМ-микрофотографии образцов: а – композиция №. 1, б – композиция №. 2, в – композиция №. 1 с указанием фаз

Определение коррозионной устойчивости кориума производилось методом МСС-1 [2], где монолитные образцы с известной геометрической поверхностью и массой помещались в контактный раствор (деионизированная вода) на определенный интервал времени с периодической его сменой при заданной температуре.

Контактный раствор анализировали методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС). В результате было установлено, что при коррозии образцов кориума в контактный раствор переходят главным образом компоненты бетона, а именно Si, Ca, Al.

На рисунке 2 представлены диаграммы нормализованных потерь Si, Ca, Al при 50 и 90 °С.

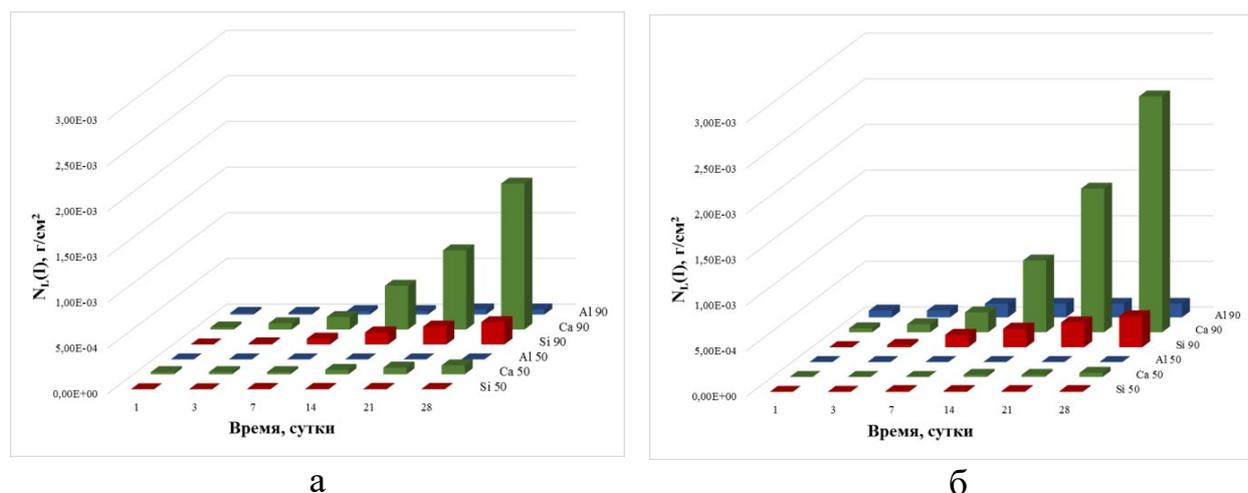


Рисунок 2. Диаграммы нормализованных потерь при 50 и 90 °С: а – композиция No. 1, б – композиция No. 2

Наблюдается одинаковая тенденция изменения нормализованных потерь Si, Ca, Al при увеличении температуры от 50 до 90 °С для обоих образцов. Однако, для образца No. 1 скорость коррозии при 90 °С меньше.

Из рисунка 1 а, б видно, что при медленной кристаллизации композиции No. 1 образуется больше кристаллического SiO₂, что приводит к обеднению стекломатрицы этим элементом, тем самым увеличивая коррозионную устойчивость композиции No. 1.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бешта С.В., Крушинов Е.В., Альмяшев В.И. и др. Фазовые превращения в бинарном разрезе системы UO₂-FeO-Fe // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 1. С. 20-24.
- [2] Standard Test Method for Static Leaching of Monolithic Waste Forms for Disposal of Radioactive Waste. ASTM C1220-92, American Society for Testing and Materials, 1916 Race St., Philadelphia, PA, 19103 (MCC-1).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ СОРБЦИИ ИОНОВ ЦЕЗИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

Гордиенко П.С.^а, Ярусова С.Б.^{а,б}, Сомова С.Н.^а, Шабалин И.А.^а,
Нехлюдова Е.А.^{а,б}, Телушко М.С.^б

^а Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия,
690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159 Д

^б Владивостокский государственный университет экономики и сервиса,
Россия, 690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41
e-mail: yarusova_10@mail.ru

Среди антропогенных радионуклидов, глобально загрязняющих биосферу, особого к себе внимания требует радиоактивный цезий – один из основных источников, формирующих дозы внутреннего и внешнего облучения людей. Выброс радиоактивного цезия в окружающую среду происходит как в результате ядерных испытаний, так и аварий на атомных станциях и на предприятиях, связанных с переработкой и захоронением радиоактивных отходов [1].

Одной из групп сорбентов, привлекающих внимание исследователей, являются природные, синтетические и модифицированные алюмосиликаты. Ранее авторами данной работы были исследованы сорбционные свойства синтетических наноструктурированных алюмосиликатов кальция с соотношением Al:Si, равным 2:2, 2:6, 2:10, полученных в многокомпонентной системе $\text{CaCl}_2\text{--AlCl}_3\text{--KOH--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$. Для образца $\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ с удельной поверхностью $121 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ получены данные по кинетике, определена энергия активации катионного обмена при сорбции ионов Cs^+ . Показано, что для исследуемых соединений характерны высокие скорости катионного обмена при статических условиях сорбции (не более нескольких минут), что обусловлено низкой энергией активации процесса, которая составляет порядка $10\text{--}13 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, и морфологией образцов [2].

С учетом химических свойств солей поликремниевых (алюмокремниевых) кислот, к которым относятся алюмосиликаты, которые легко могут подвергаться химическому модифицированию, связанному с замещением катионов компенсирующих избыточный заряд алюмокислородного тетраэдра катионами солей более сильных кислот, и с учетом ионных радиусов катионов, была поставлена цель работы, состоящая из двух задач:

- первоначально получить алюмосиликаты Na-формы с заданным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 2:1; 6:1; 10:1;
- полученные алюмосиликаты (цеолиты) обработать в насыщенном растворе хлорида кальция при температуре не выше 100°C для синтеза алюмосиликатов Ca-формы;
- исследовать кинетику сорбции ионов цезия при различных температурах ($20\text{--}70^\circ\text{C}$).

В качестве исходных веществ для синтеза алюмосиликатов с заданными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 2:1; 6:1; 10:1 использовали следующие реагенты: $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.», NaOH квалификации «ч. д. а.» и диоксид кремния $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.».

Рентгеноаморфные образцы алюмосиликатного состава $M_2Al_2Si_{2k}O_{2(2k+2)} \cdot nH_2O$ (где $M = Na$; $k = 1, 3, 5$) были синтезированы путем растворения кремнезема в гидроксиде натрия с получением жидкого стекла с последующим смешением полученного раствора с раствором хлорида алюминия. Соотношения компонентов рассчитывали таким образом, чтобы получать алюмосиликаты с заданным значением $k=Si/Al$ и конечным значением pH раствора, равным 7.

Для получения цеолитов Ca-формы синтезированные алюмосиликаты (цеолиты) Na-формы выдерживали в насыщенном растворе хлорида кальция $CaCl_2$ квалификации «ч.» в течение 2 ч при слабом кипении, осадок отделяли через фильтровальную бумагу, промывали горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ионы и сушили при $105^\circ C$.

Согласно данным энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода, в результате модификации были получены образцы следующего элементного состава, масс. % (моль) (без учета воды):

$CaAl_2Si_2O_8$ (I (б)): Ca-27 (0.67); Al-32.6 (1.2); Si-28.5 (1.0);

$CaAl_2Si_6O_{16}$ (II (б)): Ca-22 (0.55); Al-21.2 (0.78); Si-53.1 (1.9);

$CaAl_2Si_{10}O_{24}$ (III (б)): Ca-14.4 (0.36); Al-17.1 (0.63); Si-68.5 (2.5).

Для образцов I (б) – $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 3H_2O$, II (б) – $CaAl_2Si_6O_{16} \cdot 4.5H_2O$, III (б) – $CaAl_2Si_{10}O_{24} \cdot 6H_2O$ параметры по кинетике получены при сорбции ионов цезия из водных растворов с концентрацией $3.60; 3.78; 3.82$ ммоль·л⁻¹ при температурах $20; 40$ и $70^\circ C$ соответственно при T:Ж =1:100. Время сорбции составляло 0.05, 0.117, 0.25 и 0.5 ч.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE с вращением образца в CuK_α -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Для определения элементного состава образцов применяли энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра EDX-800HS фирмы «Shimadzu» (Япония).

Содержание кристаллизационной (цеолитной) воды определяли на дериватографе Q-1500 D системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдеи фирмы «МОМ» (точность определения температуры $\pm 5^\circ C$).

Содержание ионов Cs^+ в растворах определяли атомно-абсорбционным методом на дулучевом спектрометре Solaar 6 M (Thermo, США) по аналитической линии 852.1 нм. Предел обнаружения ионов Cs^+ в водных растворах составляет 0.01 мкг·мл⁻¹.

В таблице приведены зависимости максимальной сорбционной емкости исследуемых образцов по отношению к ионам Cs^+ при различных температурах.

Таблица. Зависимости величин максимальной сорбционной емкости алюмосиликатных образцов по отношению к ионам Cs^+ при различных температурах

Образец	$A_{max}, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$		
	$20^\circ C$	$40^\circ C$	$70^\circ C$
$CaAl_2Si_2O_8$ (I (б))	0.2515	0.2823	0.3018
$CaAl_2Si_6O_{16}$ (II (б))	0.3404	0.3604	0.3720
$CaAl_2Si_{10}O_{24}$ (III (б))	0.3416	0.3604	0.3695

Как следует из экспериментов, повышение температуры оказывает влияние на величину максимальной сорбционной емкости. A_{\max} повышается при повышении температуры от 20 до 70°C для образца I (б) – от 0.2515 до 0.3018 ммоль·г⁻¹, для образца II (б) – от 0.3404 до 0.3720 ммоль·г⁻¹, для образца III (б) – от 0.3416 до 0.3695 ммоль·г⁻¹. Из анализа полученных кинетических зависимостей установлено, что энергия активации процесса сорбции не превышает 10 кДж·моль⁻¹, что характерно для процессов, связанных с катионным обменом в силикатах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Василенко И.Я. Радиоактивный цезий-137 // Природа. 1999. № 3. С. 70–76.
- [2] Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Супонина А.П., Жевтун И.Г. Сорбция ионов цезия наноструктурированными алюмосиликатами кальция // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1534–1541.

Секция 1: Физико-химические аспекты разработки новых технологий

МЕМБРАННАЯ ПЕРЕРАБОТКА СТОКА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ВАНН

Ковальчук Н.О.^а, Романюк Н.А.^а, Лоза С.А.^а, Коржов А.Н.^а, Смышляев Н.А.^а

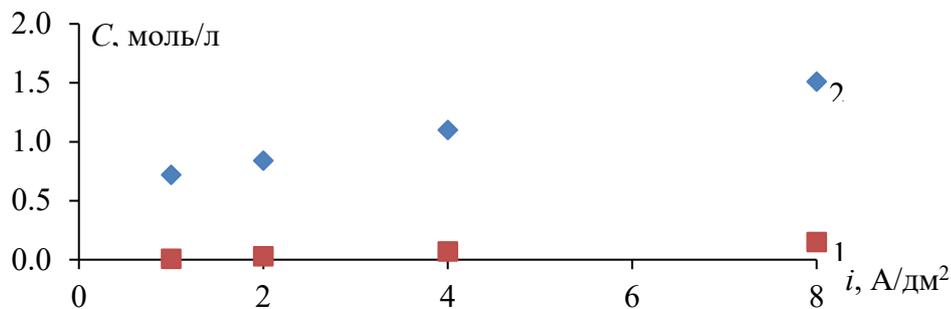
^аКубанский государственный университет, Россия, 350040, Краснодар,
ул. Ставропольская, 149
e-mail: kovol1332@gmail.com

В настоящее время одной из острейших проблем является экологическая безопасность окружающей среды. Бурный рост промышленной деятельности, направленной на удовлетворение растущих потребностей человечества, негативно сказывается на состоянии биосферы. В окружающую среду поступает огромное количество химических соединений, являющихся вредными и опасными для жизни и здоровья живых организмов.

Особняком стоит вопрос о предотвращении загрязнения водных объектов. Металлургические и горнодобывающие предприятия являются основным источником образования стоков, содержащих кислоты и ионы тяжелых металлов. Говоря об объемах образующихся отходов-стоков, речь идет о сотне тысяч кубометров в год. В наши дни проблема очистки промышленных стоков решается с помощью метода химического осаждения. Он зарекомендовал себя как дешёвый и нетребовательный с технологической точки зрения способ. Очистка технологического сброса заключается в добавлении к загрязнённой воде гашеной извести ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) с последующим выпадением гидроксидов металлов в осадок [1]. Однако, данный способ очистки имеет массу недостатков – осаждённый слой может растворяться, что также приводит к загрязнению. Не менее важным отрицательным эффектом является тот факт, что результатом такого осаждения является образование огромного количества шлама, не имеющего перспектив для дальнейшей переработки, а также безвозвратная потеря кислоты в результате реакции нейтрализации.

Наиболее эффективными и перспективными методами очистки и переработки сточных вод являются мембранные методы, в частности, электродиализ. Это метод мембранного разделения, в котором ионы растворённого вещества движутся под действием внешнего электрического поля. Метод электродиализа хорошо зарекомендовал себя в водоподготовке [2], при обессоливании [3] и концентрировании [4] растворов электролитов, а также при утилизации жидких отходов [5]. Поэтому целью данной работы является оценка эффективности применения электродиализа для переработки раствора, моделирующего раствор стока гальванических ванн.

Опыты проводились на электродиализном аппарате, схематически изображённом на рисунке 1.



1 – данные для сульфата никеля, 2 – данные для серной кислоты

Рисунок 3. Состав камеры концентрирования после 8 ч электродиализа исходного раствора в зависимости от плотности тока

Анализ рисунка 2 показывает, что методом электродиализа удается разделить серную кислоту и сульфат никеля. При этом, чем меньше плотность тока, тем больше степень разделения. Так при плотности тока 8 А/дм² отношение концентраций серной кислоты и сульфат никеля составляют $\frac{C_{H_2SO_4}}{C_{NiSO_4}} = 10$, тогда как при 1 А/дм² эта величина равна 103. Однако, при малой плотности тока процесс электродиализа идет в 2 раза медленнее, по сравнению с плотностью тока в 8 А/дм². При этом время переработки раствора можно сократить, увеличив площадь мембран или количество электродиализных аппаратов.

Таким образом, показана эффективность применения электродиализа для переработки раствора стока гальванических ванн.

Литература

- [1] Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.H., Babel S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.*, 2006, **118**, 83-98.
- [2] Lejarazu-Larrañaga A., Molina S., Ortiz J.M., Riccardelli G., García-Calvo E. Influence of acid/base activation treatment in the performance of recycled electromembrane for fresh water production by electrodialysis. *Chemosphere*, 2020, **248**.
- [3] Roman M., Gutierrez L., Van Dijk L.H., Vanoppen M., Post J.W., Wols B.A., Cornelissen E.R., Verliefde A.R.D. Effect of pH on the transport and adsorption of organic micropollutants in ion-exchange membranes in electrodialysis-based desalination, *Separation and Purification Technology*, 2020, **252**.
- [4] Melnikov S.S., Mugtarnov O.A., Zabolotsky V.I. Study of electrodialysis concentration process of inorganic acids and salts for the two-stage conversion of salts into acids utilizing bipolar electrodialysis, *Separation and Purification Technology*, 2020, **235**.
- [5] Albornoz L.L., Marder L., Benvenuti T., Bernardesa A.M. Electrodialysis applied to the treatment of an university sewage for water recovery, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, **7(2)**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект FZEN-2020-0022.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

А	
Аверин А.А.	93
Акбаева Д.Н.	69, 107, 120
Александров А.Е.	93
Александрова Д.Д.	122
Алферова Д.А.	11
Амангелди А.М.	69, 120
Андранович О.С.	49
Асмуруф Ф.	111

Б	
Бакирова Б.С.	69, 107, 120
Балабонина А.Н.	188
Баландинский Д.А.	13
Балгереева А.А.	24
Баранова А.Е.	230
Баранова Ю.Б.	190
Баржеева И.С.	31
Беляк В.Е.	71
Берсенева М.А.	16, 26
Беспалов Д.С.	72
Богданова А.С.	76
Бойкова Т.Е.	279
Борисов А.К.	78
Бородина А.М.	255
Буланов Е.Н.	178
Бурый Ф.И.	13
Бутонова С.А.	194, 205
Быков А.В.	54

В	
Васильева А.П.	255
Верхутов А.А.	18
Виноградов А.В.	194, 205
Вишняков П.С.	82
Воднева, А.М.	91
Волкова Д.А.	197
Воронова М.И.	117
Восканян Л.А.	85
Выприцкая А.И.	85

Г	
Гаврилов В.И.	87
Герасёв С.А.	51
Герасимов Д.И.	20
Гилев А.Р.	151
Гольшев А.Ю.	24
Гордеев Е.В.	16, 26
Гордиенко П.С.	285
Горелов А.В.	264
Горкина Т.Е.	90, 171
Григорьян В.В.	91
Гриценко М.М.	200
Грушко О.И.	28
Гурьева С.А.	78
Гусарова Е.А.	93
Гуцалова А.А.	96

Д	
Дауитова В.М.	107
Демьянцева Е.Ю.	49
Дешева Ю.А.	226
Добренко М.А.	201
Дорошенко А.Е.	98

Е	
Ежов И.С.	167
Елисеева С.Н.	85
Еловиков Д.П.	102
Ельяшевич Г.К.	20
Ерсин А.М.	107

Ж	
Жадовский И.Т.	51

З	
Захаров А.Г.	117
Звягина А.И.	93
Зиминов А.В.	236
Злобин В.В.	106

И	
Иванова А.Н.	267
Иконникова Е.В.	194, 205
Ильина Е.А.	162
Иниятова Г.Б.	107
Исаков Е.Г.	34

К	
Калинина М.А.	93
Каменский М.А.	85
Карпов С. И.	175
Карпопич Н.Ф.	282
Кауль А.Р.	148
Кашурин Р.Р.	51
Кескинов В.А.	58
Кириллов Е.В.	16
Кириллова А.А.	109
Киселев Е.А.	151
Климова А.А.	122
Ковальчук Н.О.	288
Козлов Д.А.	87
Кокушкин Д.М.	31
Коликов В.А.	215
Коломийцев И.Р.	213
Копеу А. Дж.	111
Коржов А.Н.	260
Корнев П.П.	208
Коробов Д.Д.	183
Корольков А.О.	34
Котова М.Е.	112
Красилин А.А.	87
Краснов К.А.	190, 201, 210, 244
Криворучко Ю.А.	271
Кривошапкин П.В.	197

Кривошапкина Е.Ф.	122, 197, 200
Крутько В.К.	98, 123
Крючкова А.В.	122
Кузнецова А.И.	114
Кузнецова П.А.	210
Кузьмина Н.В.	93
Кулак А.И.	98, 123
Курьин И.С.	20

Л

Ландграф Г.	226
Лебедева Е.О.	117
Легенко Д.Г.	91
Липин В.А.	31, 46, 90, 171
Литосов Г.Э.	133
Ловцова О.Ю.	275
Логинов С.В.	60
Лоза С.А.	260
Лукьянцева Е.С.	38

М

Мадисон П.А.	119
Макарова С.В.	215
Максотова К.С.	69, 120
Мальцева Е.С.	122
Марихин В.А.	78
Масленникова Т.П.	112
Маслова Л.Ю.	123
Матяшова М.А.	218
Машковцев М.А.	26
Медведева Е.С.	127
Меркушкин К.Д.	257
Мисиков Г.Х.	259
Митин Д.Е.	221
Митрофанов И.В.	82
Михеева В.Ю.	41
Муравский А.А.	135
Мурзинова С.А.	63
Мусская О.Н.	98, 123
Мякин С.В.	173, 181
Мясников Д.А.	129

Н

Набатова А.С.	165
Назарова Е.А.	200
Нахимов Т.А.	239
Нехлюдова Е.А.	285
Никифорова В.С.	132
Никошвили Л.Ж.	66
Нуртазина Н.Д.	43

О

Омирзакова А.Т.	69, 107, 120
Осипенко А.Г.	264
Осипова Е.В.	224
Осмоловская О.М.	85
Осовская И.И.	208, 230, 255

П

Павлова Е.А.	127
Павлушков П.И.	112

Петрачкова Д.С.	226
Петрова Ю.А.	31, 46
Пецух Г.Р.	133
Пономарчук Е.Е.	66
Попков В.И.	163
Попова А.С.	279
Прилежаев К.С.	137
Приходько А.А.	230
Прманова Ж.К.	49

Р

Рабчинский С.М.	98
Ракитянская И.Л.	129
Рамш С.М.	236
Родин А.С.	135
Розен А.Е.	34
Романюк Н.А.	260
Ручкин И.А.	137

С

Самаров А.А.	259
Сапрыкина Н.Н.	20
Сафронова Т.В.	123
Сахно Д.Д.	232
Свахина Я.А.	51
Свечникова Ю.П.	235
Семёнов Д.Г.	114
Сергеев В.В.	41
Сидунец Ю.А.	236
Склярская В.К.	239
Сластикина П.В.	282
Слободов А.А.	267
Смышляев Н.А.	260
Снетов В.Н.	28, 215
Соловьев А.Д.	140
Сомова С.Н.	285
Спиридонова М.К.	242
Стасенко К.С.	178
Степанова О.М.	28
Стерина Н.К.	144
Стич А.А.	147
Столбовский А.В.	63
Субботин Д.И.	28, 91, 109, 215, 242
Судариков Д.А.	148
Суставова Т.А.	31, 46, 90, 171
Суханов К.С.	151
Сухова А.С.	244
Сыздыкова Л.И.	43
Сычев М.М.	181

Т

Телегина Д.И.	247
Телушко М.С.	285
Тиен Хиеп Нгуен.	154
Тимоненкова А.С.	158
Тимчук А.В.	161
Тинаева А.Е.	162
Тинаева К.Е.	162
Титова М.Е.	51
Тиханова С.М.	163
Тойкка М.А.	259
Трунаева Е.С.	218

У	
Усекеева Е.Р.	165
Уткина А.В.	54

Ф	
Фалахутдинов Р.М.	63
Федоренко Н.Ю.	173
Федоров В.С.	251
Федоров П.А.	167
Федорова К.А.	171
Финогенов Т.А.	213
Франк В.М.	173
Футвембун А.	111

Х	
Хамрителева М.С.	213
Хлуднева А.С.	175
Хохлова О.Н.	218
Храпова Е.К.	87
Хребтова И.А.	178

Ц	
Цветков К.А.	58

Ч	
Чарыков Н.А.	91
Чекуряев А.Г.	181

Ченцова Е.В.	18
Черемисина О.В.	13, 38
Черепанов В.А.	151
Чернявский В.А.	183
Чижилова А.С.	185
Чубаров А.С.	221

Ш	
Шабалин И.А.	285
Шаймарданов Ж.К.	58
Шаймарданова Б.К.	58
Шеин А.Б.	140
Шилова О.А.	173
Шипилова Ю.Ю.	60
Ширшова П.Ю.	63
Шкерина К.Н.	66
Шкоденко Л.А.	236
Школьников Е.В.	102

Щ	
Щербань М.Г.	140

Ю	
Юдина Е.Б.	185
Юлдашбаева А.Р.	16

Я	
Ярусова С.Б.	285

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

«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ –
ОСНОВА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ»

Тезисы докладов

Я2020
ЯКОВКИН

18 ноября 2020 года, Санкт-Петербург

В сборнике опубликованы тезисы более ста докладов студентов и аспирантов
российских вузов и вузов ближнего зарубежья, прошедших экспертизу
и допущенных до устных выступлений.

Редактор сборника – Еникеева Мария Олеговна

Тираж 40 экз.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26