

ИНСТИТУТ ХИМИИ ФИЦ КОМИ НЦ УрО РАН

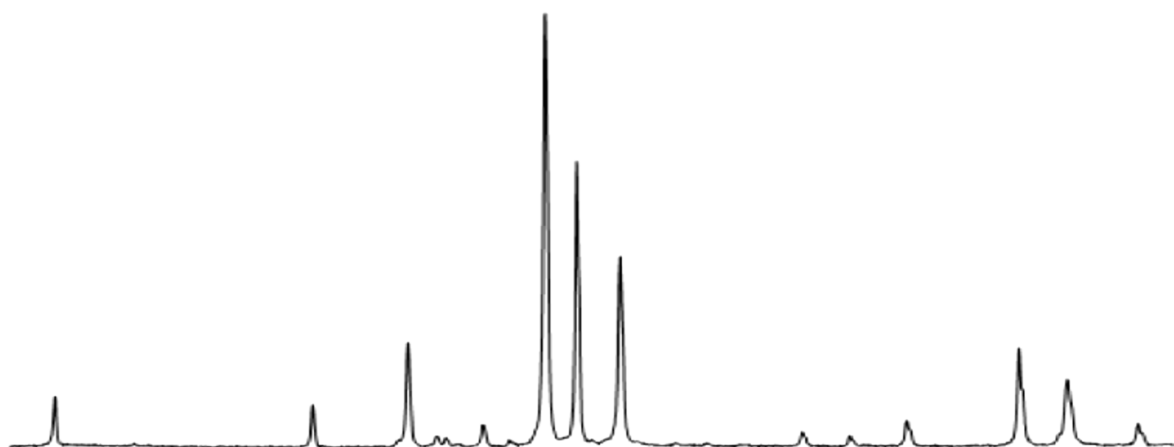
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

КЕРАМИКА И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

X ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ



Сыктывкар 2021

ИНСТИТУТ ХИМИИ ФИЦ КОМИ НЦ УрО РАН
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

X Всероссийская конференция
КЕРАМИКА И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

26–27 октября 2021 г.,

г.Сыктывкар

г. Сыктывкар, 2021

Керамика и композиционные материалы: Доклады X Всероссийской конференции. Сыктывкар, 2021. 139 с. (ФИЦ Коми научный центр УрО РАН).

В сборник включены доклады ведущих специалистов в области исследования керамических оксидных и бескислородных материалов; наносостояния, ультрадисперсных систем и материалов на их основе; композиционных материалов с керамической и полимерными матрицами; изучения нового и традиционного сырья для керамических материалов.

Все тексты печатаются в авторской редакции.

Редакционная коллегия:

*доктор химических наук Ю.И. Рябков,
кандидат химических наук П.А. Ситников*

ISBN 978-5-89606-622-4

© Коми научный центр УрО РАН, 2021

Программный комитет

Председатель

Кучин А.В. чл.-корр. РАН, д.х.н., Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Заместитель председателя

Комлев В.С. чл.-корр. РАН, д.т.н., ИМЕТ РАН им. А.А.Байкова, Москва

Члены программного комитета

Авдин В.В. д.х.н., ЮУрГУ, Челябинск
Асхабов А.М. академик РАН, д.г.-м.н., Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Бамбуров В.Г. чл.-корр. РАН, д.х.н., ИХТТ, Екатеринбург
Ведагин А.А. д.х.н. ИХ СО РАН им.Г.К.Борескова, Новосибирск
Гусаров В.В. чл.-корр. РАН, ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Жеребцов Д.А. д.х.н., ЮУрГУ, Челябинск
Иванец А.И. д.х.н., ИОНХ НАН Беларуси, Минск
Каргин Ю.Ф. д.х.н. ИМЕТ РАН им. А.А.Байкова, Москва
Кецко В.А. д.х.н. ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова, Москва
Кривошапкин П.В. д.х.н., Университет ИТМО, Санкт-Петербург
Ремпель А.А. академик РАН, д.ф.-м.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург
Рябков Ю.И. д.х.н., ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Толстой В.П. д.х.н., СПбГУ, Санкт-Петербург
Федосеев М.С. д.т.н., ИТХ УрО РАН, Пермь
Шилова О.А. д.х.н., ИХС РАН им.И.В.Гребенщикова, Санкт-Петербург

Организационный комитет

Председатель

Кучин А.В. чл.-корр. РАН, д.х.н., Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Заместитель председателя

Рябков Ю.И. д.х.н., ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Члены организационного комитета

Ситников П.А. к.х.н. в.н.с. ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Краснов А.Г. к.х.н. н.с. ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Мартаков И.С. к.х.н. с.н.с. ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Михайлов В.И. к.х.н. с.н.с. ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

АДРЕС ОРГКОМИТЕТА:

167982, Республика Коми, Сыктывкар, ул.Первомайская, 48

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Тел. (8212) 21-99-21, 21-99-16

Факс/тел. (8212) 21-84-77

Адрес электронной почты: kkm2020@list.ru

https://chemi.komisc.ru/ru/page/menu.conf.conference_kkm/

НАПРАВЛЕНИЯ РАБОТЫ КОНФЕРЕНЦИИ***Секция 1. Композиционные и наноматериалы***

- Ультрадисперсные системы и новые материалы.
- Композиционные материалы на основе полимерных матриц.

Секция 2. Керамические материалы

- Функциональные и конструкционные оксидные керамические материалы на основе минерального и синтетического сырья.
- Конструкционные карбидные керамические материалы на основе минерального и синтетического сырья.

Школа молодых ученых:

«Наноструктурированные керамические и композиционные материалы».

Керамические материалы

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОУСТОЙЧИВОСТИ АЛЬФА-ЛИПОЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ АМИДА В ГИДРОГЕЛЯХ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Акимшева Е.Ю., Долинина Е.С., Парфенюк Е.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1
e-mail: terrakott37@mail.ru*

Разработка инновационных лекарственных форм является актуальной проблемой современности. Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что гибридные материалы лекарственных веществ с коллоидным диоксидом кремния способны кардинально изменить физико-химические и функциональные свойства лекарственного вещества и могут служить платформой для создания новых лекарственных форм с улучшенными физико-химическими и функциональными свойствами. Не менее важной задачей является создание продуктов с повышенной устойчивостью к действию факторов окружающей среды (температура, излучение) в процессе их производства и хранения.

Данная работа является частью разработки новой лекарственной формы антиоксидантов липоевой кислоты и липамида, которые в своей традиционной форме обладают рядом серьезных недостатков, снижающих их эффективность и безопасность. Одним из таких недостатков является деградация антиоксидантов под действием света. Было предположено, что матрица диоксида кремния сможет повысить фотоустойчивость антиоксидантов в составе органо-неорганического гидрогеля. С этой целью золь-гель методом были синтезированы гидрогели диоксида кремния с загруженными в них α -липоевой кислотой и липамидом. Образование композитов было доказано методом ИК-Фурье спектроскопии. Для получения твердых образцов для ИК-Фурье спектроскопии полученные гидрогели подвергались сушке при комнатной температуре в камере с оксидом фосфора (V).

Для получения кинетических кривых фотодegradации образцы синтезированных гидрогелей, а также кристаллической липоевой кислоты и липамида подвергались УФ облучению (лампа Fegon САВ31Вб, мощность 18 Вт, световой поток 1010 лм, $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм) в камере с отражающими плоскостями. В камере поддерживалась температура $25 \pm 2^\circ\text{C}$. После облучения в течение фиксированных промежутков времени образцы помещались в водно-спиртовую смесь (40 об.% этанола). Количества α -липоевой кислоты и липамида, оставшиеся неизменными после облучения, определялись спектрофотометрически. Кинетические кривые фотодegradации антиоксидантов были описаны моделями нулевого, первого и второго порядков. Сравнение рассчитанных констант скорости позволило выявить композиты, в которых фотоустойчивость антиоксидантов превышает их фотоустойчивость в свободном виде. Установлены эффекты химического строения молекул антиоксидантов, условий синтеза гидрогелей на кинетику фотодegradации антиоксидантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-00040.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (1-x)BiFeO₃-xLaMnO₃ С 0.1 ≤ x ≤ 0.9

Бабенко А.А.¹, Рудский Д.И.², Лебединская А.Р.², Кабиров Ю.В.¹, Рудская А.Г.¹

¹Южный федеральный университет, физический факультет, 344090,
г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 5

²Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики,
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 194
e-mail: rudskytrade@yandex.ru

Создание и исследование твердых растворов между классическим мультиферроиком BiFeO₃ и ферроиком LaMnO₃ представляет интерес и является актуальным, так как в зависимости от концентраций компонентов твердых растворов можно ожидать образование разных фаз, концентрационным переходам между которыми могут соответствовать резкие изменения физических свойств. В твердых растворах (1-x)BiFeO₃-xLaMnO₃ можно ожидать сочетание одновременно сегнетоэлектрических, магнитных и свойств колоссальной магнеторезистивности.

Составы твердых растворов (1-x)BiFeO₃ - xLaMnO₃ с 0.1 ≤ x ≤ 0.9 и шагом Δx = 0.1 приготовлены из соединений BiFeO₃ и LaMnO₃, предварительно отожженных в течение 4-х часов при температурах T = 580 °C и T = 900 °C соответственно. В качестве исходных реактивов использовались простые оксиды висмута (Bi₂O₃), железа (Fe₂O₃), марганца (Mn₂O₃) и лантана (La₂O₃) квалификации не хуже «ч.д.а.». Окончательный твердофазный синтез стехиометрических составов (1-x)BiFeO₃ - xLaMnO₃ проведен последовательным отжигом образцов при температурах T₁ = 850 °C (4 часа) и T₂ = 1100 °C (4 часа).

Структурные исследования всех образцов осуществлялись при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М (CuKα-излучение). Регистрация дифракционных профилей проводилась в интервале углов 20 ≤ 2θ ≤ 60 град в режиме пошагового сканирования образец-детектор с шагом 0.02 град. и временем набора импульса в каждой точке τ = 2 с. Обработка рентгendifракционных профилей велась с использованием компьютерной программы PowderCell 2.3.

После отжига при T₁ = 850 °C в составах с x < 0.3 при комнатной температуре наблюдается ромбоэдрическая фаза R3c, характерная для BiFeO₃, в интервале концентраций 0.3 ≤ x ≤ 0.6 – кубическая Pm-3m фаза и при 0.7 ≤ x ≤ 0.9 – ромбоэдрическая фаза R-3c. Фазы Pm-3m и R-3c характерны для LaMnO₃.

После отжига при более высокой температуре T₂ = 1100 °C между ромбоэдрической R3c и кубической Pm-3m фазами наблюдается узкая область (при x = 0.2) тетрагональной фазы P4mm, подобной PbTiO₃.

В докладе будут представлены результаты исследований структур системы твердых растворов (1-x)BiFeO₃ - xLaMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.9) с установлением концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек. Предварительные результаты таких структурных исследований показывают, что объемы подъячеек состава ABO₃ уменьшаются с увеличением концентраций ионов La и Mn.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ВаО-Al₂O₃ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ

**Балабанова Е.А., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Лопатин С.И., Шугуров С.М.,
Полякова И.Г.**

*Институт химии силикатов им.И.В. Гребенщикова Российской академии,
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2, e-mail: tvoja_sovest1@mail.ru*

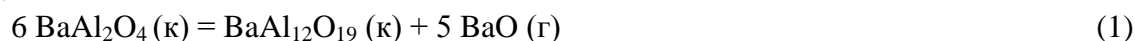
Исследования сложных оксидных систем и материалов на их основе необходимо для понимания и прогнозирования процессов, протекающих при высоких температурах, и для решения практических задач, которые включают в себя выбор композиций, разработку рациональных способов их синтеза, контроль свойств полученных веществ и т. д.

На основе системы ВаО-Al₂O₃ получают керамику и стеклокерамику, используемую в высокочастотной технике. Возрастающие скорости летательных аппаратов, повышение требований к радиотехническим характеристикам обуславливают потребность в радиопрозрачных обтекателях антенн летательных аппаратов, обладающих рядом механических, тепловых и радиотехнических свойств. В связи с этим основными материалами головных антенных обтекателей высокоскоростных летательных аппаратов радиолокационного наведения являются материалы на основе алюмооксидной керамики.

Эксплуатация алюминатов бария при высоких температурах требует знаний о пределах термической устойчивости этих соединений.

Методом ТФС синтезированы образцы следующих составов xВаО-(100-x)Al₂O₃ (где x – 10, 14, 18, 30, 40, 50, 60, 70, 75, 80, 90 мол. %) в интервале температур 1250-1500°C при изотермической выдержке от 4 до 12 часов в воздушной атмосфере, составы идентифицированы с помощью РФА. Работа выполнена методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301. Испарение образцов проводили из молибденовой сдвоенной однотемпературной камеры, нагреваемой электронной бомбардировкой. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ±10 К в интервале температур 1500-2000 К. В одну из ячеек эффузионной камеры загружали изучаемый образец, а во вторую, сравнительную, карбонат стронция или бария. Ионизация молекулярного пучка проводилась методом электронной ионизации. Энергия ионизирующих электронов составляла 30 эВ.

В масс-спектрах пара, полученных для системы ВаО-Al₂O₃ при температуре 1557-1857К, были зафиксированы пики ионов Ва⁺ и ВаО⁺ соответственно. Алюминий содержащие ионы в масс-спектрах пара над изученными образцами начинали фиксироваться при значительно более высоких температурах порядка 2250 К. Анализ масс-спектров пара, величины энергий появления ионов и фазовые диаграммы изученных систем позволили утверждать, что парообразование индивидуальных соединений, образующихся в конденсированной фазе, протекает согласно реакциям (1)-(3).



В результате работы были определены энтальпии реакций (1)-(3), величины активности ВаО и Al₂O₃, энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса в зависимости от состава конденсированной фазы при температуре 1900 К.

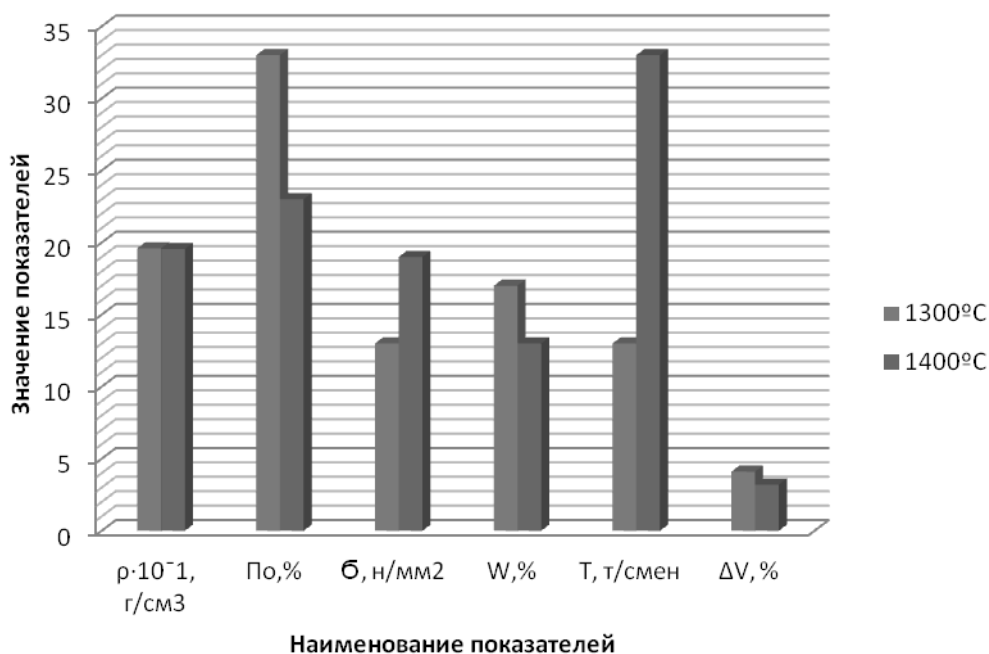
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЙ ОГНЕУПОР ИЗ ФОРСТЕРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Белогурова О.А., Саварина М.А., Шарай Т.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН»,
184209, г. Апатиты, Академгородок, д. 26а
e-mail: belog_oa@chemy.kolasc.net.ru*

Технология обогащения комплексных железных руд Ковдорского месторождения предусматривает последовательное выделение железорудного (магнетитового), апатитового и бадделеитового концентратов. Отходы обогатительного производства представлены, мас. %: форстеритом 38 – 48, кальцитом 21 – 30, флогопитом 10 – 11 и не извлеченной частью основных продуктов. Перспективы развития предприятия связаны с увеличением полноты и комплексности извлечения полезных компонентов, одним из которых является форстерит – сырье для производства огнеупорных материалов.

Химический анализ форстеритового концентрата из отходов обогатительного производства, мас. %: MgO – 43-48; SiO₂ – 33-39; FeO – 4.4-5.3; Fe₂O₃ – 0.8-5.9; CaO – 0.6-2.4; п.п.п. – 0.1-1.5. Разработана технология углеродсодержащего огнеупора на основе брикета из форстеритового концентрата. Материалы из брикета, обожженного при 1400°C, обладали следующими показателями свойств: термостойкость 33 теплосмены (1300°C – вода), кажущаяся плотность – 1955 кг/м³, открытая пористость 25%, прочность 19 МПа. На рисунке приведена графическая зависимость характеристик от температуры обжига брикета.



ρ – плотность, Po – пористость, B – прочность, W – водопоглощение,
T – термостойкость(1300°C – вода), ΔV – изменение объема.

Рисунок 1. Свойства форстеритоуглеродистых образцов на основе брикета, обожженного при 1300°C и 1400°C.

ДВУХСЛОЙНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Николаев А.Н.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
e-mail: stirborn@yandex.ru*

Разработана энергосберегающая технология [1-3], позволяющая получать в воздушной среде и без специальной варки стекла новые стеклокерамические материалы и покрытия для защиты углеродных материалов при температурах до 2000°C.

Двухслойные покрытия на углеродных материалах, разработанные нами, являются основой для их модифицирования, в частности волокнистыми материалами, с целью улучшения химических и механических свойств.

Получены двухслойные покрытия на основе бор- и кремнийсодержащих соединений для защиты графита от выгорания. Покрытия формируются по суспензионно-обжиговой технологии в воздушной среде. Они выдерживают не менее 7 термоциклов при температурах от 20 до 1000°C, имеют тёмно-серый цвет, остеклованную поверхность и прочное сцепление с подложкой (рисунок 1).

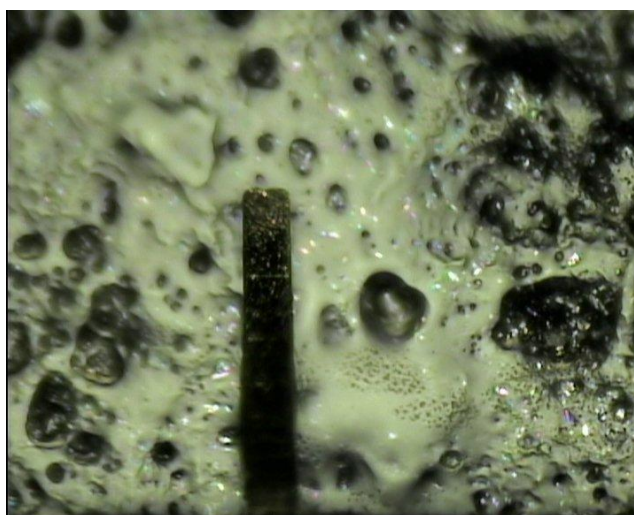


Рисунок 1. Оптическое изображение поверхности образца графита с покрытием Si-B₄C (подслой) + Si-B₄C-ZrB₂ (поверхностный слой). Условия термообработки образцов: термоциклирование 20-600-20, 20-700-20, 20-800-20, 20-1000-20(°C) с выдержкой при каждой температуре 15 мин.

Высота кантилевера 250 мкм, ширина верхней части 35 мкм. Увел. 200.

Список литературы

1. Патент РФ № 2613397, 16.03.2017 Бюл. № 8.
2. Патент РФ № 2613645, 21.03.2017 Бюл. № 9.
3. Патент РФ № 2471751, 10.01.2013 Бюл. № 1.

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Ti_3SiC_2 ИЗ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И., Надуткин А.В.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: 987ilya@gmail.com*

По комплексу свойств кремнийсодержащие МАХ фазы, например карбосилицид титана Ti_3SiC_2 , лучше других материалов подходят для работы в жёстких условиях, предполагающих совместное воздействие высоких температур, агрессивных сред и ударных механических воздействий. Одним из перспективных подходов к синтезу этих соединений является разработанный нами метод карбосиликотермического восстановления диоксида титана с использованием карбида кремния в качестве восстановителя. Важным аргументом в пользу данного подхода является широкая доступность и низкая стоимость оксидного сырья по сравнению с бескислородными прекурсорами, традиционно используемыми для синтеза МАХ фаз, что даёт значительные конкурентные преимущества получаемым материалам. В данной работе в качестве исходного оксидного сырья для получения МАХ фаз использован лейкоксеновый концентрат Ярегского месторождения (Республика Коми), содержащий TiO_2 и SiO_2 в количестве 53 мас.% и 38 мас.% соответственно. Стоит отметить, что уникальное субмикроструктурное строение лейкоксена, проявляющееся в ультратонком взаимном прорастании титан- и кремнийсодержащих минералов, способствует синхронизации химических процессов, происходящих при высокотемпературной восстановительной переработке лейкоксенового сырья, что в свою очередь позволяет обеспечить условия для роста наноламинатных кристаллических структур, образованных по типу МАХ фаз, нереализуемые в простых механических смесях.

Синтез керамических порошковых композиций на основе карбосилицида титана Ti_3SiC_2 проводился при температуре $1600^\circ C$ в условиях непрерывной вакуумной откачки газообразных продуктов в лабораторном реакторе секционного типа. Конструкция реактора позволяла регулировать истечение газообразных продуктов (CO и SiO) из реакционного объема, а также улавливать газ SiO , покидающий пределы реакционной зоны, путём его химического связывания с твердотельным поглотителем – активированным углем. Синтезированные композиции спекались методом одноосевого горячего прессования при температурах $1500 - 1700^\circ C$ и давлении $30 - 40$ МПа. В ходе горячего прессования проанализирована динамика спекания и уплотнения порошков. Проведены исследования фазового состава и микроструктуры полученной керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-48-110001 p_a.

ЦИТРАТНО-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $K_2MeTi_7O_{16}$ (Me=Mg, Ni, Cu) СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ГОЛЛАНДИТА

Беспрозванных Н.В.¹, Синельщикова О.Ю.¹, Морозов Н.А.¹, Кучаева С.К.¹,
Постнов А.Ю.²

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), 190015, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д.26
e-mail: nikita.andreevich.morozov@ya.ru*

Сложные оксиды со структурой типа голландита являются интересными объектами исследования в связи с возможностью широко варьировать их состав. При этом калий-титанатные голландиты проявляют низкие значения электропроводности при комнатной температуре, а также достаточно высокую К-ионную проводимость в районе 700–1000°C [1]. Исследование проводимости ряда голландитов в различных средах указывает на значительное ее увеличение в токе водорода по сравнению со значениями, полученными в воздушной среде [2]. Перечисленные электрофизические свойства делают керамику на их основе перспективной для создания термоэлектрических преобразователей тепловой энергии, датчиков водорода, и электродных материалов топливных элементов. Интересно также применение титанатов группы голландита в качестве гетерогенных катализаторов в реакциях окисления-восстановления различных газов [3, 4].

Задачей данной работы являлось получение методом сжигания цитратно-нитратных композиций сложных оксидов со структурой типа голландита состава $K_2MeTi_7O_{16}$ (Me=Mg, Ni, Cu), исследование их электропроводящих и каталитических свойств.

Синтез осуществлялся по методике, подробно описанной в работе [5]. Все исследуемые фазы формировались непосредственно при сжигании исходного ксерогеля при температуре 650°C, однако при синтезе голландитов, содержащих никель и медь, данной температуры было недостаточно для получения однофазного продукта – данные составы дополнительно подвергались термообработке при 750°C. Применение указанного метода позволило получить материалы с удельной поверхностью 11-12 м²/г, которые обладали повышенной каталитической активностью в реакциях окисления CO и H₂ по сравнению с контрольными образцами того же состава, синтезированными традиционным твердофазным методом. Наименьшую электропроводность на воздухе при 650°C имел магниевый голландит $\sigma \approx 1.29 \cdot 10^{-5}$ См/см, образцы, содержащие никель и медь, показали соответственно $1.91 \cdot 10^{-4}$ и $2.08 \cdot 10^{-4}$ См/см.

Список литературы

1. Горшков Н.В., Гоффман В.Г., Хорюков А.С., и др. // Новые огнеупоры. 2016. № 8. С.43-47.
2. Cao C., Singh K., Kan H.W., et al. // Inorg. Chem. 2019. V.58. №8. P.4782-4791.
3. Watanabe M., Mori T., Yamauchi S., et al. // Solid States Ionics. 1995. V. 79. P. 376-381.
4. Синельщикова О.Ю., Кучаева С.К., Дроздова И.Б., и др. // Физика и химия стекла. 2011. Т.37. №4. С.112-122.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019-2021 годы (тема № 0097-2019-0012).

ВЛИЯНИЕ ВЫГОРАЮЩИХ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗО-КАЛИЕВООКСИДНОГО МАТЕРИАЛА

Бугаева А.Ю., Белый В.А., Назарова Л.Ю., Рябков Ю.И.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru*

Ферритные системы используются в качестве конструкционных, магнитных и каталитических материалов (катализаторы дегидрирования в нефтехимической промышленности).

Авторы [1] утверждают, что затруднительно получение развитой пористой структуры в катализаторах, в которых оксиды железа являются основными компонентами. Для решения этой задачи предложено использование выгорающих добавок [2]. Получение пористого материала на основе оксида железа при высоких температурах достигается введением промотирующих и выгорающих добавок.

Выбор выгорающих добавок определялся их химическим строением и текстурными характеристиками. Газообразные вещества, образующиеся при термодеструкции выгорающей добавки, формируют развитую пористую структуру. Количество выгорающих добавок определялось соотношением С / О.

Целью работы явилось изучение фазообразования и текстурных характеристик железо-калиевооксидного материала на основе многокомпонентной системы $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3\text{-CeO}_2\text{-CaO-TiO}_2\text{-MgO-SiO}_2]$ -выгорающая добавка.

Способами с использованием золь – гель и соосаждения солей получена шихта железо-калиевооксидной системы в присутствии выгорающих добавок: порошковой целлюлозы и диоксанлигнина березы.

Методами синхронного термического и рентгенофазового анализов изучено влияние способа получения шихты, введения выгорающих добавок и их количеств на процессы фазообразования в интервале температур 25–1200°C в системах $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:K}_2\text{O:MoO}_3\text{:CeO}_2\text{:CaO:TiO}_2\text{:MgO:SiO}_2]$:выгорающая добавка = (100-x)[56.71:20.88:11.55:6.38:3.68:0.58:0.11:0.11]:x, где $x \div 0-3$ мас% в случае порошковой целлюлозы и $x \div 0-0.250$ мас% в случае диоксанлигнина березы.

Оценен вклад значения энтальпии термодеструкции порошковой целлюлозы и диоксанлигнина березы в общее значение энтальпии железо-калиевооксидной системы.

Рассмотрено влияние способов получения шихты, введения выгорающих добавок и их количеств на текстурные характеристики железо-калиевооксидного материала.

Получены образцы железо-калиевооксидного материала с заданным фазовым составом и контролируемыми текстурными характеристиками.

Список литературы

1. Комаров В.С., Бесараб С.В. Синтез бипористых металлосиликатных адсорбентов и катализаторов // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2013. № 1. С.36–39.

2. Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Казакова Е. Г., Назарова Л. Ю., Рябков Ю. И. Влияние порошковой целлюлозы и способа получения шихты на фазовый состав и характеристики железо-калиевооксидного материала // ЖПХ. 2019. Т. 92. Вып. 10. С. 1271–1282.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Коми в рамках научного проекта № 20-43-110001 и частичной поддержке проекта УрО РАН 18-3-3-31 с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ВЛИЯНИЕ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗО-КАЛИЕВООКСИДНОГО МАТЕРИАЛА

Бугаева А.Ю., Белый В.А., Назарова Л.Ю., Рябков Ю.И.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru*

Целью данной работы явилось изучение физико-химических основ получения в многокомпонентной системе $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3\text{-CeO}_2\text{-CaO-TiO}_2\text{-MgO-SiO}_2]$ -порошковая целлюлоза (ПЦ) продуктов с контролируруемыми значениями пористости и удельной поверхности.

Способами с использованием золь – гель и соосаждения солей получена шихта железо-калиевооксидной системы в присутствии ПЦ.

Методами синхронного термического и рентгенофазового анализов изучено влияние способа получения шихты, введения ПЦ и ее количества на процессы фазообразования в системе $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:K}_2\text{O:MoO}_3\text{:CeO}_2\text{:CaO:TiO}_2\text{:MgO:SiO}_2]\text{:ПЦ}=(100-x)[56.71\text{:}20.88\text{:}11.55\text{:}6.38\text{:}3.68\text{:}0.58\text{:}0.11\text{:}0.11]\text{:}x$, где $x=0\text{--}3$ мас% в интервале температур 25-1200°C.

В результате изучения фазовых переходов соединений железа в многокомпонентной системе $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3\text{-CeO}_2\text{-CaO-TiO}_2\text{-MgO-SiO}_2]\text{-ПЦ}$ в условиях термического нагрева на воздухе определено, что выделяющаяся при термодеструкции выгорающей добавки энергия способствует протеканию экзотермических процессов: окисления магнетита до маггемита и трансформации маггемита в гематит. Введение в шихту ПЦ также приводит к снижению энергии активации фазового перехода маггемита в гематит с 70 кДж/моль для исходной системы до 65 и -5 кДж/моль для систем, содержащих 1 и 3 мас% ПЦ, соответственно. Оценен вклад значения энтальпии термодеструкции ПЦ и в общее значение энтальпии железо-калиевооксидной системы.

В свою очередь, оксиды металлов, образующиеся при разложении продуктов гидролиза солей, оказывают каталитическое влияние и ускоряют процесс окислительной термодеструкции целлюлозы.

На температурный интервал эндотермических процессов, протекающих в системе, преимущественно влияет способ получения шихты, а температурный интервал экзотермических процессов зависит от количества исходной ПЦ, введенной в систему.

Введение небольшого количества (1–3 мас%) ПЦ в многокомпонентную систему $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3\text{-CeO}_2\text{-CaO-TiO}_2\text{-MgO-SiO}_2]\text{-ПЦ}$ достаточно для варьирования ее фазового состава и температурного режима, обеспечивающего завершение термических процессов, идущих с изменением массы.

Рассмотрено влияние способов получения шихты, введения выгорающих добавок и их количеств на текстурные характеристики железо-калиевооксидного материала. Получены образцы железо-калиевооксидного материала с заданным фазовым составом и контролируемыми текстурными характеристиками.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта УрО РАН 18-3-3-31 с использованием оборудования Центров Коллективного Пользования «Химия» ИХ и «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Отдельно выражаем благодарность Тропникову Е.В. (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) за измерения текстурных характеристик образцов.

ВЛИЯНИЕ ДИОКСАНЛИГНИНА БЕРЕЗЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗО-КАЛИЕВООКСИДНОГО МАТЕРИАЛА

Бугаева А.Ю., Белый В.А., Назарова Л.Ю., Рябков Ю.И.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru*

Синтез железо-калиевооксидных материалов осуществляется при высоких температурах, стимулирующих рост и агрегацию кристаллов [1] и получение развитой пористой структуры в них затруднительно [2]. Для решения задачи предложено использование выгорающих добавок [3]. Ранее диоксанлигнин березы (ДЛБ) в качестве выгорающих добавок не применялся.

Известно, что количество выгорающих добавок определяется соотношением С / О, и соотношение в структуре ДЛБ и целлюлозы составляет 2.4 и 1.2 соответственно. Повышенное содержание углерода в структуре ДЛБ и более высокая его термическая устойчивость по сравнению с целлюлозой [3] предопределяют возможность различного влияния этих выгорающих добавок на фазообразование системы в процессе термообработки.

Целью данной работы явилось изучение физико-химических основ получения в многокомпонентной системе $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3\text{-CeO}_2\text{-CaO-TiO}_2\text{-MgO-SiO}_2]$ -ДЛБ продуктов с контролируемыми значениями пористости и удельной поверхности.

Шихта многокомпонентной системы получена импрегнированием ДЛБ продуктами гидролиза солей, полученных с использованием способов соосаждения солей и золь-гель.

Методами синхронного термического и рентгенофазового анализов изучено влияние способа получения шихты, введения ДЛБ и ее количества на процессы фазообразования в системе $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:K}_2\text{O:MoO}_3\text{:CeO}_2\text{:CaO:TiO}_2\text{:MgO:SiO}_2]$; ДЛБ=(100-x)[56.71:20.88:11.55:6.38:3.68:0.58:0.11:0.11];x, где x=0–0.250 мас.% в интервале температур 25–1200°C.

Установлено, что как способ получения шихты, так и количество ДЛБ влияют на температурный интервал эндо- и экзотермических процессов, протекающих в системе. Оценен вклад значения энтальпии термодеструкции диоксанлигнина березы в общее значение энтальпии железо-калиевооксидной системы с использованием способов получения шихты соосаждения / золь-гель соответственно. Определено, что введением ДЛБ в систему можно варьировать температуру завершения термических процессов, протекающих с изменением массы, и фазовый состав железо-калиевооксидного материала. Установлены физико-химические закономерности получения железо-калиевооксидного материала с контролируемыми значениями пористости и удельной поверхности.

Список литературы

1. Панченко Л.А., Можяев А.П., Зверькова И.И., Фадеева В.И.; Третьяков Ю.Д. Субструктура и спекаемость измельченных ферритовых порошков // Порошковая металлургия. Киев. 1979. № 7. С. 32–38.
2. Комаров В.С., Бесараб С.В. Синтез бипористых металлосиликатных адсорбентов и катализаторов // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2013. № 1. С.36–39.
3. Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Казакова Е. Г., Назарова Л. Ю., Рябков Ю. И. Влияние порошковой целлюлозы и способа получения шихты на фазовый состав и характеристики железо-калиевооксидного материала // ЖПХ. 2019. Т. 92. Вып. 10. С. 1271–1282.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Коми в рамках научного проекта № 20-43-110001 и частичной поддержке проекта УрО РАН 18-3-3-31 с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН НА ФОРМИРОВАНИЕ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ – МАТРИЦЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Бугаева А.Ю., Белый В.А., Назарова Л.Ю.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru*

В настоящее время для целого ряда целей необходимы материалы на основе диоксида циркония (ZrO_2) с уникальным сочетанием эксплуатационных свойств.

Упрочнение керамики на основе ZrO_2 достигается путем снижения размера зерен и ограничением возможности их агломерации при нагревании и введением стабилизирующих добавок оксидов щелочноземельных и редкоземельных элементов. Введение анизотропных слоистых частиц гексаалюмината лантана ($LaAl_{11}O_{18}$) в композиционный материал на основе ZrO_2 , стабилизированного оксидом иттрия (Y_2O_3) улучшают эксплуатационные свойства материала, понижая его хрупкость [1–3]. Дополнительное введение дискретных или непрерывных волокон в состав композиционного материала позволяет нивелировать микротрещины и хрупкость, эксплуатацию при экстремальных условиях [4] и обеспечивает механизм трансформационного упрочнения керамики [1].

Получен керамический композит состава: матрица ZrO_2 , стабилизированная оксидами церия (CeO_2) и иттрия (Y_2O_3), наполненная слоистыми частицами $LaAl_{11}O_{18}$, модифицированного Y_2O_3 , и усиленная нановолокнами Al_2O_3 . Компоненты композита синтезированы золь-гель методом (исключая нановолокна Al_2O_3 , полученные методом электровзрыва). Изучена зависимость значений энергии активации процессов при формировании композита от состава и способов получения нановолокон Al_2O_3 .

Установлено перераспределение вклада каталитического воздействия стабилизирующих добавок на процессы фазовых переходов ZrO_2 в присутствии нановолокон Al_2O_3 различного происхождения.

Снижение энергии активации трансформации $m-ZrO_2 \rightarrow c(t)-ZrO_2$ достигается увеличением содержания стабилизирующих добавок в составе матрицы композиционного материала примерно в 2 раза или в результате совместного введения в состав композиционного материала алюмооксидных нановолокон, полученных из алюминиевой проволоки, обладающих избыточной поверхностной энергией и стабилизирующих добавок.

Список литературы

1. Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Филиппов В.Н., Дудкин Б.Н. Керамический композит $[78ZrO_2/21CeO_2/Y_2O_3]/La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18}/Al_2O_3$. Микроструктура и свойства. *ЖОХ*. 2017. Т.87. №10. С.1693–1700.
2. Fujii T., Muragaki H., Hatano H., Hirano S. Microstructure development and mechanical properties of Ce-TZP/La- β -Alumina composites // *Ceram. Trans.* 1991. Vol. 22 (Ceram. Powder Sci. 4). P. 141–147.
3. Naga S.M., Hassan A.M., El-Maghraby H.F., Awaad M., Elsayed Hamada. In-situ sintering reaction of $Al_2O_3-LaAl_{11}O_{18}-ZrO_2$ composite. *IJRMHM*. 2016. Vol. 54. С.230–236.
4. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г., Филиппов В.Н. Композиционная керамика корунд/гексаалюминат лантана/ нановолокно. *Неорганические материалы*. 2010. Т.46. №4. С.508–512.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ФАЗОВОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ведагин А.А., Володин А.М.

*ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН»,
630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, д. 5
e-mail: vedyagin@catalysis.ru*

Оксид алюминия и материалы на его основе широко используются в современной науке и промышленности в качестве адсорбентов и катализаторов для различных каталитических процессов. Изменяя фазовый состав оксида, а также используя различные модификаторы, вводимые на стадии его синтеза, можно контролируемо менять концентрацию поверхностных кислотных центров, удельную поверхность и степень кристалличности. Фазовые превращения гидроксида алюминия в фазу корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), характеризующуюся низкой поверхностью и высокой степенью кристалличности, изучены достаточно детально. Такие превращения происходят в ходе прокаливания исходного материала, например, бемита, в температурном интервале 300-1200 °С, и включают в себя образование промежуточных фаз оксида алюминия: эта, гамма, дельта и тета.

Среди экспериментальных методов определения фазового состава на разных стадиях обработки оксида алюминия наиболее эффективными представляются рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса и лазерно-индуцированная люминесцентная спектроскопия. При исследовании изменений поверхностных свойств оксидов алюминия, таких как концентрация кислотных центров различной силы и электрон-донорных/электрон-акцепторных центров, качественную и количественную оценку дают электронный парамагнитный резонанс спиновых зондов, методы температурно-программируемой десорбции и ИК-Фурье спектроскопия.

Одной из основных задач при использовании оксида алюминия является предотвращение нежелательных фазовых превращений, которые сопровождаются значительным снижением удельной поверхности, и сохранение исходных поверхностных свойств даже при повышенных температурах. Следует отметить, что различные фазы оксида алюминия термодинамически стабильны только при определенном размере частиц. Именно увеличение частиц в размере в результате их агломерации сопровождается формированием фазы корунда. Если же количество соседних фрагментов оксида алюминия внутри такой частицы или агломерата недостаточно велико, то фаза корунда не формируется. Таким образом, для решения проблемы фазовых переходов оксида алюминия необходимо уменьшить контакт между его фрагментами. В данной работе была использована концепция «углеродного нанореактора», в рамках которой углеродное покрытие, полученное путем пиролиза углеродосодержащего предшественника на оксиде алюминия с развитой поверхностью, служит в качестве текстурного промотора, предотвращая прямой контакт и агломерацию частиц, а также их дальнейшие фазовые превращения. Данный подход является достаточно универсальным и легко реализуемым. Основные его ограничения связаны с необходимостью использования инертной атмосферы для высокотемпературной обработки, а также с температурой карботермического восстановления оксида, которое имеет место при температурах выше 1400 °С.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710086-6).

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Волкова А.В., Вдовиченко Д.А., Ермакова Л.Э., Голикова Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9
e-mail: anna.volkova@spbu.ru*

Важнейшую роль при получении поликристаллической керамики, в том числе и композиционной, на основе нанопорошков различных оксидов с помощью золь-гель технологии играют процессы агрегации как одинаковых (коагуляция), так и разнородных (гетерокоагуляция) частиц. Привлечение коллоидно-химического подхода, основанного на предсказании устойчивости золь и взаимодействия частиц по данным об их электроповерхностных свойствах, позволяет избежать агломерацию и флокуляцию частиц оксидных дисперсий, используемых в качестве прекурсоров для синтеза, и получать плотные высокооднородные компактированные заготовки для получения поликристаллической керамики методом спекания.

В настоящей работе проведено исследование электроповерхностных свойств и агрегативной устойчивости как одно-, так и двухкомпонентных (при различных соотношениях частичных концентраций) гидрозоль, приготовленных на основе порошка γ - Al_2O_3 AEROXIDE Alu C «Degussa» (средний размер первичных частиц 13 нм) и оксида циркония марки «Вектон» (24 нм) при различных значениях pH (4.2, 5.6, 11) и концентраций фоновых электролита NaCl. Различия в значениях pH систем позволило рассмотреть случаи как отрицательного, так и положительного знака потенциала поверхности оксидов, а, следовательно, случаи, когда взаимодействующие разнородные частицы как одинаково, так и противоположно заряжены. Коллоидно-химическое поведение однокомпонентных и смесевых золь было изучено методами турбидиметрии, динамического рассеяния света и доплеровского лазерного электрофореза, динамического потенциометрического титрования. Определены пороги медленной и быстрой коагуляции, размер, электрофоретическая подвижность (дзета-потенциал) и поверхностный заряд оксидных частиц, положения точки нулевого заряда и изоэлектрической точки. Теоретическое изучение гидрозоль было выполнено в рамках классической и расширенной теорий ДЛФО, расширенной теории гетерокоагуляции (теории взаимодействия разнородных частиц с учётом структурной компоненты энергии взаимодействия частиц). Рассчитаны энергии парного взаимодействия одинаковых и разнородных частиц, факторы устойчивости золь, коэффициенты замедления процесса гетерокоагуляции, константы Гамакера для композитных частиц, а также для агрегатов частиц с учетом их немонолитности. Установлены параметры структурной компоненты для взаимодействия частиц ZrO_2 и Al_2O_3 , показана необходимость учёта трёх типов возможных взаимодействий между разнородными частицами (на начальном этапе) даже в случае интенсивно протекающего процесса взаимной коагуляции. Проведено исследование влияния соотношения численных концентраций частиц на устойчивость смесевой золь.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРОГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Долинина Е.С., Каянова К.А., Корниенко М.С., Парфенюк Е.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1
e-mail: terrakott37@mail.ru*

Золь-гель методом синтезированы гибридные органо-неорганические гидрогели диоксида кремния, имеющие $pH \approx 7$. Такие гидрогели имеют перспективу использования в медицине и косметологии в качестве основы для разработки новых мягких форм лекарственных препаратов, таких как кремы, гели, маски и пр. Следует отметить, что в данной работе гидрогели рассматриваются не как промежуточная стадия золь-гель процесса, а как самостоятельные материалы с определенными физико-химическими свойствами.

В ходе работы золь-гель технологией синтеза получены amino- и меркаптопропилмодифицированные гидрогели диоксида кремния при различных способах смешения компонентов синтеза и концентрациях катализатора. В качестве прекурсора диоксида кремния был использован тетраэтоксисилан, модификация проводилась аминопропилтриметоксисиланом и меркаптопропилтриметоксисиланом, катализатором служила соляная кислота различных концентраций. Значение pH гидрогелей порядка 7 достигалось путем добавления в реакционную смесь фосфатного буфера с pH 7.4. После старения гидрогелей в течение 14 дней были определены их плотность, вязкость, пористость, размер частиц и их распределение по размерам. Эти свойства имеют определяющее значение для функционирования гидрогелей в качестве материалов биомедицинского назначения.

Выявлено влияние введения в матрицу диоксида кремния органических групп, способа смешивания компонентов синтеза и концентрации катализатора на указанные физико-химические свойства синтезированных гидрогелей.

На основе полученных результатов отобраны наиболее перспективные гидрогели для дальнейшей разработки мягких систем биомедицинского и косметического назначения.

Работа выполнена в соответствии с планами научных исследований ИХР РАН по теме «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокompозитов» (№ госрегистрации 01201260483).

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ – ПУТЬ СОЗДАНИЯ НОВЫХ СЕГНЕТОАКТИВНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Вербенко И.А.

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 194
e-mail: iphys@sfedu.ru; iphys@ip.rsu.ru*

Перспективность использования многокомпонентных систем сложных оксидов для создания новых сегнетоактивных керамических материалов основана на ряде преимуществ перед составляющими их более простыми двух- и трехкомпонентными системами: с увеличением числа компонентов систем

- растет мерность морфотропной области (МО), т.е. области составов с экстремальными электрофизическими параметрами (К-компонентная система обладает (К-1)-мерной МО), что приводит к возрастанию числа составов с оптимальными свойствами;

- в широких пределах могут изменяться параметры твердых растворов (ТР), что позволяет получать большее разнообразие свойств материалов;

- повышается эффективность ТР, т.е. значительно улучшаются их основные электрофизические параметры.

Именно поэтому в качестве основы многих известных материалов с высокой пьезоактивностью используются ТР многокомпонентных систем на базе $PbTiO_3 - PbZrO_3$ вида: $PbTiO_3 - PbZrO_3 - \sum_n (PbB'_{1-\alpha}B''_{\alpha}O_3)_n$, где $n = 2 - 4$, $\alpha = 1/2, 1/3, 1/4$ в зависимости от валентностей B', B'' ; B' – 5- и 6-ти валентные катионы: Nb, Ta, Sb, W; B'' – 1-, 2- и 3- валентные катионы: Li, Mg, Ni, Zn, Co, Mn, Cd, Fe, Ca, Bi, Sn.

Выбор компонентов n- компонентных систем осуществлялся по результатам исследований фазовых диаграмм n-1 компонентных систем и определения областей составов с оптимальными свойствами. На основании положения МО в этих системах строились плоскости, аппроксимирующие МО n- компонентных систем в области составов с лучшими пьезоэлектрическими параметрами.

Нами было рассмотрено более двухсот 3-х – 6-ти компонентных систем. Показано, что пиковые значения основных электрофизических характеристик достигаются в 4-х – 5-ти компонентных системах с последующим их спадом в более сложных средах из-за развития кристаллохимического беспорядка и, как следствие, разупорядочения внутренней структуры. Установлены закономерности изменения электрофизических параметров в МО и её окрестностях в ТР изученных систем, а также корреляционные связи состав – структура – свойства – области применения.

Исследование вышеуказанных многокомпонентных систем привело к созданию девяти групп новых высокоэффективных материалов: устойчивых к электрическим и механическим воздействиям; с низкой, средней и высокой диэлектрической проницаемостью; с высокой анизотропией пьезоэлектрических параметров; с высокой стабильностью резонансной частоты; высокочувствительных; пьезоэлектрических; высокотемпературных; перекрывающих практически все известные пьезотехнические направления (микро-, наноэлектроника, спинтроника, СВЧ- техника, медицинская техника, атомная энергетика, фильтровая техника, авиа-, судостроение, космическое машиностроение, ультразвуковая диагностика и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КСЕРОГЕЛЕЙ, НАНОПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$**

Дюскина Д.А., Калинина М.В., Федоренко Н.Ю.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
e-mail: randkald@mail.ru*

Синтез материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью является одной из важнейших задач при создании высокоэффективных катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Наиболее высокой смешанной проводимостью и, следовательно, подвижностью кислорода решетки обладают сложные оксиды со структурой перовскита. Такие оксиды характеризуются преимущественной электронной проводимостью и высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода. Для катодов среднетемпературных ТОТЭ в качестве новых материалов предлагаются однофазные сложные перовскитные системы на основе допированных ферритов, кобальтитов и никелатов лантана или их комбинаций [1]. Электропроводность таких перовскитов можно повысить, увеличив концентрацию носителей заряда (дырок) за счет гетеровалентного замещения La^{3+} на катионы щелочноземельных элементов $\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}$ или Ba .

Методом совместной кристаллизации азотнокислых солей с ультразвуковой обработкой были синтезированы ксерогели и нанодисперсные порошки состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0,30; 0,40$). Порошки-прекурсоры проходили ступенчатую термообработку при 600 °С, а затем 900 °С. Для создания поровой структуры в керамике заданного состава в порошки, полученные при 900 °С, добавляли порообразующую добавку (10%-ный раствор поливинилового спирта – ПВС). Консолидация керамических образцов проводилась методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием при 1300 °С.

Был изучен процесс термолитиза синтезированных порошков и их фазовый состав при обжиге 600 °С, 900 °С и 1300 °С методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Нанопорошки и керамика на их основе в интервале 600-1300 °С обладают тетрагональной, орторомбической структурой типа перовскита в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co})_2\text{O}_3$. Керамические материалы характеризуются ОКР 63-70 нм (1300 °С), открытой пористостью в интервале 19-30 % и относительной плотностью 97-94 %. В результате проведенной работы выявлено, что добавление порообразующей добавки (ПВС) к порошкам-прекурсорам перед процессом консолидации увеличивает пористость керамических материалов на 4-8%. Синтезированные твердые растворы обладают смешанной электронно-ионной проводимостью, $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0,80 \cdot 10^{-1}$ См/см с числами переноса $t_e = 0,98\text{-}0,90$, $t_n = 0,02\text{-}0,10$.

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

Список литературы

1. Sadykov, V. Functional nanoceramics for intermediate temperature solid oxide fuel cells and oxygen separation membranes / V. Sadykov, V. Usoltsev, N. Yermeev, N. Mezentseva [et al.]. // Journal of the European Ceramic Society. 2013. Vol. 33, №12. P. 2241-2250.

СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ЦИНК-ДОПИРОВАННЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$.

Егорова А.В.^{1,2}, Терещенко А.Р.¹, Белова К.Г.^{1,2}, Анимича И.Е.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

e-mail: anastasia.obrubova@urfu.ru

Сложные оксиды на основе перовскитов ABO_3 считаются перспективными материалами для их потенциального применения в качестве компонентов различных электрохимических устройств. Одной из основных проблем, препятствующей масштабному использованию таких фаз, является их химическая нестойкость в атмосфере с повышенным содержанием паров воды или углекислого газа. Таким образом, важной задачей современного неорганического материаловедения является модификация структуры известных соединений и, как следствие, оптимизация их физико-химических свойств.

Настоящая работа посвящена исследованию новых соединений на основе известного перовскита индата лантана, LaInO_3 . Структура индата лантана LaInO_3 состоит из наклоненных октаэдров $[\text{InO}_6]$ с ионами La^{3+} , расположенными между соседними октаэдрическими единицами [1,2]. В настоящей работе в качестве допанта используется цинк, который замещает часть позиций индия, что может быть представлено формулой $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$. Акцепторное допирование создает разупорядочение в кислородной подрешетке и может приводить к росту ионной электропроводности. Кроме того, с точки зрения химической устойчивости фаз, присутствие цинка, как 2-х зарядного допанта, в отличие от щелочноземельных металлов, не приводит к карбонизации керамики. Также добавки цинка улучшают спекаемость материалов и позволяют получить высокоплотную керамику.

В работе осуществлен синтез образцов состава $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) по стандартной керамической технологии. После каждой стадии отжига образцы перетирались в среде этилового спирта. Установлено, что область гомогенности ограничена составом 10 мол%. Твердые растворы имеют ромбическую сингонию с пр. гр. $Pnma$, аналогично исходной матрице LaInO_3 . Определена относительная плотность веществ методом гидростатического взвешивания.

Осуществлена комплексная аттестация транспортных свойств однофазных образцов. Доказано, что введение цинка повышает уровень общей проводимости. Кроме того, для синтезированного в работе исходного LaInO_3 проведено исследование электрических свойств в зависимости от парциального давления кислорода, а также выполнена дифференциация электропроводности на парциальные вклады.

Для полученных фаз был проведен анализ химической устойчивости к CO_2 и парам H_2O . Порошки $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($x=0, 0.1$) были обработаны в потоке углекислого газа и воздуха (в соотношении 1:1) в течение 12 часов при 500°C . По рентгенограммам обработанных образцов проводили оценку химической устойчивости фаз. Установлено, что введение цинка повышает химическую устойчивость индата лантана. Обработка в атмосфере с высоким $p_{\text{H}_2\text{O}}$ показала возможность инкорпорирования OH^- -групп и отсутствие гидролизного разложения фаз.

Список литературы

1. Lybye D., Poulsen F.W., Mogensen M. Solid State Ionics. (2000). 128. 91–103.
2. Ruiz-Trejo E. et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids. (2003). 64. 515–521.

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Ершов Д.С.¹, Погодина К.С.², Беспрозванных Н.В.¹, Синельщикова О.Ю.¹

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
e-mail: ershov.d.s@yandex.ru*

Одними из наиболее интересных материалов, которые могут использоваться для решения экологических проблем современного мира, являются фотокатализаторы видимого света. Они могут применяться для очистки воды и воздуха от загрязнителей, используя лишь энергию солнца. Одними из наиболее перспективных материалов данного типа являются керамические материалы на основе висмутатов щелочноземельных металлов [1], BiFeO_3 [2], а также на $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [3].

Целью данного исследования было изучение влияния методов синтеза на фазовый состав, фотокаталитические и сорбционные свойства керамических материалов, кристаллизующихся в системе $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В ходе работы синтезируемые составы были получены двумя различными путями: традиционным методом твердофазного синтеза и пиролизом цитратно-нитратных композиций. В качестве реагентов при синтезе пиролизом цитратно-нитратных композиций использовались растворы нитратов металлов и лимонной кислоты, которые смешивались в необходимом стехиометрическом соотношении, выпаривались в термостате при 80°C до получения ксерогеля. Для синтеза образцов твердофазным методом использовали оксиды: Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и PbO . Взятые в соотношениях, соответствующих составу синтезируемой композиции, компоненты измельчали в планетарной мельнице с добавлением этанола, после чего прессовали в таблетки. Термообработка всех полученных составов производилась в диапазоне температур $590 - 800^\circ\text{C}$, конкретная температура и длительность обжига выбирались исходя из состава и метода подготовки исходной шихты.

Состав полученных образцов на различных стадиях синтеза исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Однофазная керамика, соответствующая твердому раствору на основе соединения $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$, была получена при соотношении $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$, поэтому для синтеза трехкомпонентных составов был выбран разрез $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Основными фазами, формирующимися в данном разрезе при содержании Fe_2O_3 5 и 10 мол.%, являются $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$ и силленит $\text{Pb}_{25}\text{FeO}_{40}$. Использование цитратно-нитратного метода практически не влияло на конечную температуру обжига, однако значительно снижало необходимую для получения конечного продукта длительность термообработки. Фотокаталитическую активность исследовали в реакции разложения метиленового оранжевого (МО) под воздействием видимого света. По результатам испытаний минимальный уровень красителя с показателем C/C_0 равным 0.1 показало соединение $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$.

Список литературы

1. Wang Y., He Y., Li T., et al. // Chem. Eng. J. 2012. V. 189-190. P. 473-481.
2. Wang B., Wang S., Gong L., Zhou Z. // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 6643-6649.
3. Xiong Z., Cao L. // J. Alloys and Compd. 2019. V. 773. P. 828-837.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ на 2019-2021 гг. № 19-33-90226 (Аспиранты).

ОСОБО ЧИСТЫЕ КВАРЦЕВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ НА ОСНОВЕ КВАРЦИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА

Жабоедов А.П., Непомнящих А.И., Зимин М.Д.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск
e-mail: rover2808@yandex.ru*

Поиск и исследование новых типов кварцевого сырья является одним из приоритетных направлений современной науки. Поскольку разработка технологии обогащения отечественного сырья снимет зависимость от экспортных поставок и создаст благоприятные условия развития целого ряда российских технологических отраслей. Минерально-сырьевая база кварцевого сырья России, созданная в XX столетии, сопоставима с мировыми запасами и характеризуется многообразием генетических типов [1]. Несмотря на обширную сырьевую базу, отечественный рынок высокочистых кварцевых концентратов представлен исключительно одной крупной компанией – ООО «Русский кварц», основное исходное сырьё – гранулированная кварцевая жила №175 уфалейского типа.

В рамках данной работы изучены кварциты Гарганской кварцитоносной провинции Восточного Саяна, нетрадиционного кварцевого сырья для высокочистых кварцевых концентратов. По результатам минералого-петрографических исследований было установлено, что данные кварциты отличаются высокой исходной чистотой, практически мономинеральным составом, структура которых на 99,9% состоит из кварца. При изучении полиморфных переходов установлено, что процесс термодробления, при температуре перехода α - β кварц происходит вскрытие газовой жидких включений и частичное высвобождение низкотемпературной и высокотемпературной воды, данный тип кварцевого сырья характеризуется низкой кристаллизационной активностью. Полиморфный переход кварц-квистобалит протекает медленно. Рентгеноструктурные характеристики позволили выявить наиболее перспективные разновидности кварцевого сырья для получения кварцевых концентратов. На основании полученных данных была разработана технология обогащения кварцитов Восточного Саяна, позволяющая получить особо чистые кварцевые концентраты (таблица 1) [2].

Таблица 1

Массовые доли примесей в кварцевых концентратах после ХО, ppm

Тип кварца	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	$\Sigma 10$	К и.к.
Суперкварцит	0,9	4,5	0,8	0,7	0,2	0,14	0,01	2,5	0,5	0,12	10,4	7,28
Мелкозернистый	0,6	9,3	1,1	1,3	1,3	0,12	0,01	4,0	2,3	0,14	20,2	6,53
Сливной	6,9	5,3	0,2	2	0,5	0,11	0,05	1,1	0,9	0,4	17	6,73
Порфиroidный	1,6	9,9	0,8	2,1	0,6	0,04	0,01	1,8	2,5	0,02	19,9	6,66
Уренгенур	3,5	11,1	1,8	1,7	1,4	0,08	0,06	2,8	1,9	0,1	24	6,46
Урда-Гарган первый тип	0,1	7,1	0,8	1,9	0,3	0,1	0,01	1,6	0,3	0,4	12,3	6,62
Урда-Гарган второй тип	0,4	9,0	2,0	5,4	0,9	0,20	0,12	3,4	0,6	0,27	22,3	6,17

Список литературы

1. Бурьянов Ю.И., Борисова Л. А., Красильников П.А. Кварцевое сырьё важнейший вид минеральных ресурсов для высоко технологичных отраслей промышленности// Разведка и охрана недр. 2007. С.9-12.
2. Жабоедов А.П., Зимин М.Д., Непомнящих А.И., Сапожников А.Н. // Обогащение руд. 2020. №1. С. 36-40.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.125.3.2. Экспериментальные результаты, используемые в работе, получены на оборудовании ЦКП «Изотопных и геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

МИКРОВОЛНОВОЕ СПЕКАНИЕ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Женжурист И.А.

*Казанский государственный энергетический университет,
420066, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51
e-mail: kgeu@kgeu.ru*

Разработка энергетически рациональной технологии получения керамического материала является важной задачей в условиях повышенных требований к экологическим показателям условий получения обжиговых материалов, при которых традиционно используют сжигание углеводородного топлива. Возрастающие требования к эксплуатационным характеристикам строительной керамики, прежде всего прочности, выполняются при получении мелкозернистой структуры материала. Для реализации этого необходимо использовать при формовании высокодисперсные композиции и минимальные скорости рекристаллизационных процессов при спекании.

Первое условие выполняется при использовании высокодисперсных смесей, лучше наноразмерных модификаторов. Второе условие реализуется при проведении процесса спекания при пониженных температурах и высоких скоростях прохождения процесса. Эти требования выполняются при спекании керамики в микроволновом (СВЧ) электромагнитном поле.

Исследования, проводимые с различными алюмосиликатными композициями в поле СВЧ, показали возрастание скорости физико-химических процессов, дисперсности исходных минеральных компонентов, увеличение доли фазовой структуры наноразмерного уровня обожженного материала, прочность которого была наибольшей [1, 2].

Высокоскоростное спекание композиции под действием электрического поля позволяет получить материал с микрокристаллической структурой и особыми механическими свойствами [3], образование в межзерновой области стеклофазы, хорошую диффузию и гомогенность композиции, меньшую деформацию образцов по сравнению с традиционным нагревом конвекцией, повышенную прочность соединения [4].

Особенно эффективно СВЧ спекание может быть реализовано при использовании сырьевых компонентов, однажды прошедших высокотемпературную обработку, таких как металлургические шлаки, золы, вулканические стекла и др., объединение которых в конгломерат требуется для получения прочности материала. Для этих целей могут быть использованы связки, такие как жидкое стекло [5].

Список литературы

1. Рогов И.И., Плетнев П.М. Интенсификация физико-химических процессов получения керамических материалов действием электрического поля высокой частоты // Вестник СГУПС. Вып. 28. Новосибирск. 2012. С. 227–231.
2. Женжурист И.А. Влияние микроволновой энергии на фазовые преобразования алюмосиликатов и свойства материалов на их основе // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 9. С. 1–5.
3. Mattia Biesuz. Flash Sintering of Alumina-based Ceramics . University of Trento . 2017. 179 P.
4. Binner J. G. P., Fernie J. A., Whitaker P. A., Cross T. E. The Effect of Composition on the Microwave Bonding of Alumina Ceramics // J. Mater. Sci. 1998. Vol. 33. P. 3017–3029.
5. Женжурист И.А. Перспективы микроволнового спекания алюмосиликатной композиции в технологии керамики // Строительные материалы. 2017. № 4. С. 1-3.

НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КСОНОТЛИТА И ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО КРЕМНИСТО-ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Заблоцкая Ю.В., Садыхов Г.Б., Тужилин А. С.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(ИМЕТ РАН), г. Москва*

Ксонотлит ($6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) и волластонит ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$) представляют собой силикаты кальция стехиометрического состава, которые обладают целым рядом ценных свойств, определяющих их области применения в качестве многофункциональных и перспективных материалов. Например, волластонит с игольчатым габитусом находит применение в качестве армирующей добавки при производстве полимерных материалов и металлокерамики. В зависимости от условий синтезируются в форме игольчатого ("длинноволокнистого") или порошкового силиката кальция, которые затем обуславливают их технические свойства и дальнейшие области применения.

Наиболее перспективным и управляемым способом синтеза гидросиликатов кальция является гидротермальный метод при температурах от 80°C до 350°C и последующей их дегидратации и прокаливании при температуре выше 800°C . Проведение синтеза ксонотлита и волластонита из растворимых исходных соединений позволяет получать ультрадисперсные порошки с высокоразвитой поверхностью, отличающиеся химической и гранулометрической однородностью [1]. Порошки с подобными характеристиками находят широкое применение в производстве различных видов керамических материалов, в том числе и биокерамики, в качестве наполнителей в лакокрасочных материалах и покрытиях, аэрогелей, при получении фармацевтических и косметических средств.

В ИМЕТ РАН был предложен гидротермальный способ химического обескремнивания кремнисто-титановых концентратов, полученных при обогащении высококремнистых титановых руд Ярегского и Пижемского месторождений. Процесс основывается на селективном связывании тонкодисперсного кремнезема, находящегося внутри титаносодержащих зерен, с CaO в гидросиликаты кальция при повышенных температурах и давлениях, соответствующих давлению насыщенного пара, в присутствии активирующей добавки NaOH. Было установлено, что образцы прокаленных гидросиликатов кальция представляют собой агломераты, состоящие из игольчатых кристаллов. При этом длина (L) и диаметр (D) отдельных "иголок" составляют 2-5 мкм и ~0,2 мкм соответственно и представляют отношение L/D от 10:1 до 20:1, что соответствует характеристикам микроигольчатых коммерческих сортов волластонита. Следует отметить, что в результате предложенного гидрометаллургического обогащения кремнисто-титановых концентратов реализуется концепция устойчивого развития комплексного использования данного уникального сырья, в котором предусматривается непосредственное использование кремнезема, как источника для попутного получения синтетического ксонотлита и волластонита.

Список литературы

1. Акатьева Л.В., Иванов В.К., Гладун В.Д., Холькин А.И. Получение наноразмерных порошков гидросиликатов кальция для композиционных материалов. Химическая технология. 2013. Т. 14. № 4. С. 199 – 209.

ЗАМЕЩЁННЫЕ МАЛОНАТЫ 3d-МЕТАЛЛОВ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СБОРКИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СВОЙСТВАМИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОВ И ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

**Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Ефимов Н.Н.,
Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31
e-mail: ezorinatikhonova@gmail.com*

Анионы дикарбоновых кислот различной природы широко используются в качестве лигандов для построения координационных соединений. При этом природа используемых дикарбоновых кислот является основополагающим фактором, определяющим строение получаемых комплексов. Анионы малоновой кислоты и её замещённых аналогов являются конформационно подвижными лигандами, способными проявлять мостиковую и хелатную координацию, обеспечивая тем самым возможности для образования широкого круга координационных соединений.

Гомо- и гетерометаллические координационные соединения парамагнитных 3d-металлов с анионами замещённых малоновых кислот в первую очередь представляют интерес с точки зрения проявляемых ими магнитных свойств. В ходе работы были получены гомометаллические координационные соединения кобальта(II) с анионами бензилмалоновой кислоты (H_2Bzmal) $[Co(Bzmal)(EtOH)(H_2O)]_n$ и $[Co(Bzmal)(bpy)_2] \cdot H_2O \cdot EtOH$ [1], а также гетерометаллические соединения кобальта(II) с атомами рубидия и цезия с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2cpdc) $\{[Co_3Rb_6(cpdc)_6(H_2O)_{12}] \cdot 6H_2O\}_n$, $[CoCs_2(cpdc)_2(H_2O)_6]_n$, с атомами бария и анионами аллилмалоновой кислоты (H_2Amal) $[BaCoAmal_2(H_2O)_3]$. Для марганца(II) были выделены изоструктурные гетерометаллические комплексы с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты $[Mn(H_2O)_6][Co(cpdc)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ($M^{II} = Cu$ или Zn). По данным магнитных измерений в динамическом режиме для всех полученных соединений наблюдалась медленная магнитная релаксация при приложении внешнего магнитного поля.

Использование комплексных соединений в качестве прекурсоров упрощает получение оксидных материалов нужной стехиометрии, в частности, снижая температуру получения по сравнению с классическими методами получения из простых оксидов. В ряде случаев использование комплексов в качестве прекурсоров является единственным способом для получения «нетипичных» соединений и соединений с составом, который недоступен к получению другими методами. Нами было показано, что анионы малоновой кислоты и её замещённых аналогов ($malRR'$) образуют бисхелатные фрагменты $[M^{II}(malRR')_2X_y]^{2-}$ (где $X = H_2O, ROH, y = 0, 1, 2, M^{II} = Cu, Co, Zn$). Комбинирование аниона $[M^{II}(malRR')_2X_y]^{2-}$ и катиона s-металла приводит к образованию полимерных соединений. Была получена серия замещённых малонатов Ва-3d, для которых были исследованы процессы термораспада и образования смешанных оксидов [2]. Также подобраны условия для получения триметаллического соединения $\{[Ba(18-crown-6)][Y(H_2O)_8]_2[Cu(cpdc)_2(H_2O)_2]_4\} \cdot 6H_2O$ (где $cpdc^{2-}$ – анионы циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты).

Список литературы

- 1 E. Zorina-Tikhonova, A. Matyukhina, I. Skabitsky et al. // Crystals. 2020. 10. 1130.
- 2 Е.С. Бажина, Н.В. Гоголева, Е.Н. Зорина-Тихонова и др. // ЖСХ. 2019. 60. 6. 893.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (19-73-10181).

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ С УЧАСТИЕМ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Зубарев Я.Ю.^{1,2}, Резниченко Л.А.²

¹*Научно-технический отдел (дислокация г. Ростов-на-Дону), ФКУ НПО «СТУС» МВД
России, 344090, г. Ростов-на-Дону,*

²*Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет
344090, г. Ростов-на-Дону
e-mail: yzubarev@sfnu.ru*

В последние пять лет значительных успехов достигли исследователи детонационных двигателей как импульсных, так и ротационных, требующих предельной точности в контроле и управлении процессами детонации топлива в условиях воздействия не только высоких температур, но и изменяющегося воздействия давлений. В данной работе рассмотрены фазово-электрофизические свойства высокотемпературных сегнетопъезокерамических материалов с участием слоистых перовскитоподобных соединений с предельной рабочей температурой, достигающей 2000-3000К, как перспективных сред для использования в вышеуказанных устройствах.

Изучены фазовые диаграммы бинарных систем вида $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}(\text{Sr})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$; $\Delta x = 0,05$, 300К), включающие области кристаллизации твердых растворов с перовскитовым типом структуры и чередованием слоистых перовскитоподобных соединений. На границе этих фазовых состояний формируются объекты с повышенной реакционной способностью, благодаря чему возможна интеркаляция ионов газа в структуру, что рассмотрено на примере взаимодействия керамики с водой: ее адсорбцией с последующей интеркаляцией гидроксильных групп в межслоевое пространство. При этом в определенных условиях ионные молекулы создают активную пленку на поверхности кристаллических структур. И этот процесс обратим под воздействием внешних факторов.

Изученные основные электрофизические характеристики зависят от термодинамической предыстории: условий синтеза и спекания керамик. Так, привлечение механоактивирующих процедур оказывает влияние на зеренный ландшафт керамик и, как следствие, совокупность их эксплуатационных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.). Использовано оборудование Центров коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ МАГНИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ

Иванец А.И.¹, Прозорович В.Г.¹, Рощина М.Ю.¹, Саркисов В.В.²

¹ ИОНХ НАН Беларуси, Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, д. 9/1

² БГУ, Беларусь, 220030, г. Минск, пр. Независимости, д. 4

Фентон-подобные гетерогенные катализаторы на основе ферритов металлов широко применяются в АОР (*Advanced Oxidation Processes*) для деструкции красителей, фармацевтических препаратов, пестицидов и др. [1, 2].

Цель настоящей работы – получение Фентон-подобных катализаторов на основе феррита магния, допированного лантаноидами, и установление влияния природы и количества допантов на их физико-химические и каталитические свойства. Синтез катализаторов осуществляли глицин-нитратным методом с введением 1,0 и 10,0 ат.% лантаноидов (La, Ce, Dy, Gd и Sm) с последующей термообработкой образцов при 300 °С в течение 5 ч. Каталитическую активность материалов оценивали в реакции окисления метиленового голубого (10,0 мг/л, рН 8,0) при концентрации катализатора 1,0 г/л и пероксида водорода – 20 ммоль/л, времени реакции 40 мин. Расчет кажущихся констант скорости проводили графическим методом с использованием кинетического уравнения псевдо-первого порядка в линейной форме.

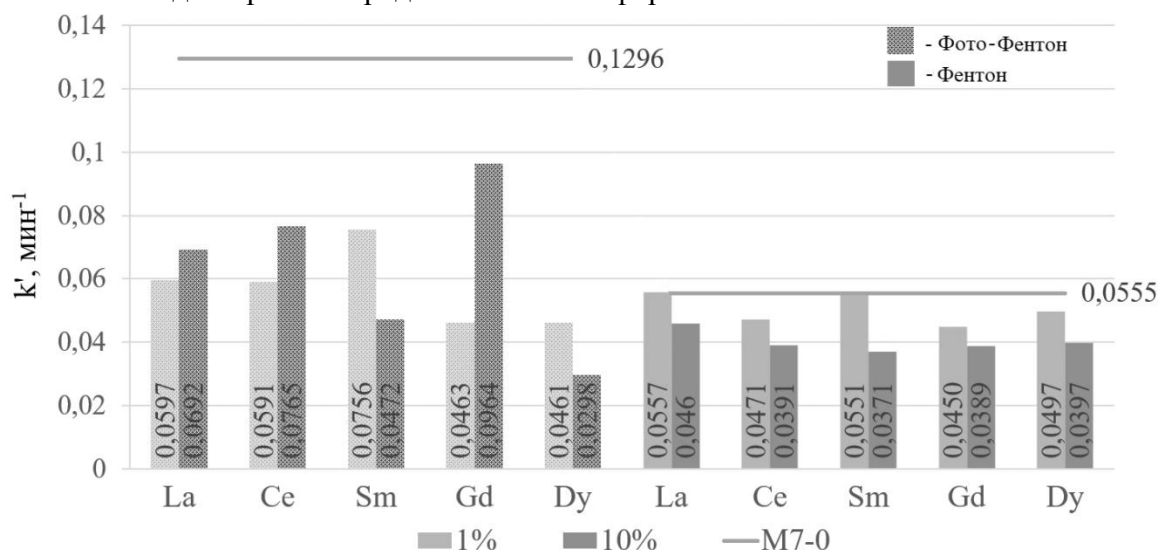


Рисунок. 1. Зависимость константы скорости деградации метиленового голубого от допанта при различном освещении. Где М7-0 – феррит без допантов.

Из данных РФА следует, что при введении при синтезе лантаноидов образуются ферриты с низкой степенью кристалличности. Исходя из рисунка 1 следует, что эффективность фото-Фентон выше, чем Фентон процесса. Вместе с тем, введение допантов снижает каталитическую активность ферритов.

Список литературы

1. Stefan M. I. (ed.). *Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and applications*. – IWA publishing, 2017.
2. Ivanets, A.; Roshchina, M.; Srivastava, V.; Prozorovich, V.; Dontsova, T.; Nahirniak, S.; Pankov, V.; Hosseini-Bandegharai, A.; Tran, H.N.; Sillanpää, M. Effect of metal ions adsorption on the efficiency of Methylene Blue degradation onto MgFe₂O₄ as Fenton-like catalysts. *Colloids Surf. A* 2019. 571. 17–26.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ МАГНИЯ

Иванец А.И.¹, Рощина М.Ю.¹, Прозорович В.Г.¹, Томчик А.В.²

¹ ИОНХ НАН Беларуси, Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, д. 9/1

² БГУ, Беларусь, 220030, г. Минск, пр. Независимости, д. 4

Наряду с классическими методами очистки водных сред (флокуляция/коагуляция, мембранные технологии, катализ и др.), сорбционные процессы не теряют своей актуальности благодаря высокой эффективности и универсальности. Сорбент должен не только обладать высокой сорбционной емкостью и кинетикой поглощения, но и легко регенерироваться с минимальным использованием химических реагентов и низким количеством образующихся отходов. На сегодняшний день основной задачей все еще остается поиск эффективных, недорогих, нетоксичных регенерантов, позволяющих полностью восстанавливать сорбционные свойства сорбентов [1].

Ферриты металлов с общей формулой $M^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ (где $M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu$ и т.д.) обладают уникальными физико-химическими свойствами (химическая устойчивость, развитая поверхность, малый размер частиц, отличные магнитные характеристики), которые обуславливают перспективность их применения в сорбционных [1] и каталитических процессах, например, в АОП (*Advanced Oxidation Processes*).

В настоящей работе наночастицы $MgFe_2O_4$ были получены глицин-нитратным методом и использованы в качестве сорбента ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} из соответствующих одно- и многокомпонентных растворов. На рисунке 1(а) показано, что при переходе от одно- к многокомпонентному раствору для всех ионов металлов, за исключением Cu^{2+} , наблюдается резкое снижение значений q_e $MgFe_2O_4$, что свидетельствует о высоком сродстве сорбента к ионам Cu^{2+} . Установлено, что регенерация $MgFe_2O_4$ раствором $MgCl_2$ сопровождается не десорбцией ионов металлов, а специфической адсорбцией ионов Mg^{2+} , приводящей к созданию новых адсорбционных центров, что и объясняет рост сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} из многокомпонентных растворов в присутствии $MgCl_2$, как показано на рисунке 1(б). Рост концентрации регенерационного раствора не оказывает существенного влияния на сорбционную активность $MgFe_2O_4$ по отношению к исследуемым ионам металлов, но усиливает сорбцию ионов Mg^{2+} . Показана высокая эффективность регенеранта $MgCl_2$ даже после 4 циклов сорбции-десорбции.

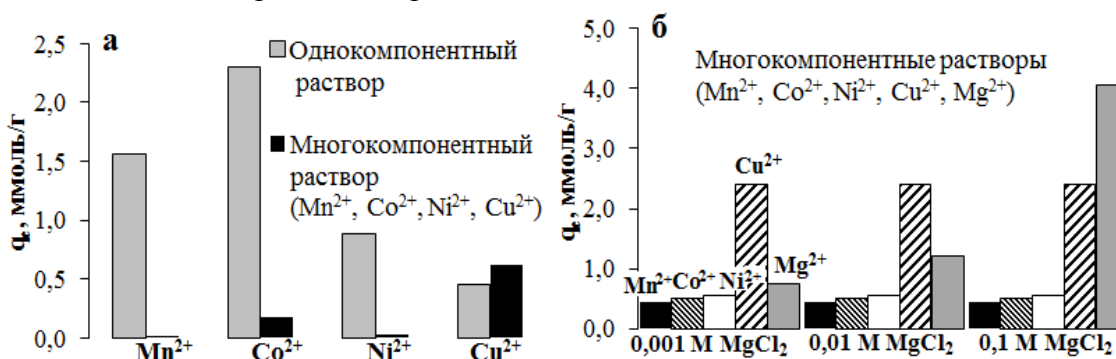


Рисунок 1. Сорбционная активность $MgFe_2O_4$ в одно- и многокомпонентных растворах ионов металлов.

Список литературы

1. A.I. Ivanets, V. Srivastava, M.Y. Roshchina, M. Sillanpää, V.G. Prozorovich, V.V. Pankov. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution, *Ceram. Int.* 44 (8) (2018) 9097 – 9104.

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $Zn_2SiO_4:Mn, Mg$ В ОТСУТСТВИИ Mn^{3+}

Иванова И.В., Онуфриева Т.А., Бакланова И.В., Красненко Т.И.

*ИХТТ УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
e-mail: Iwanova.irina21@yandex.ru*

В работе исследованы кристаллохимические и люминесцентные свойства люминофора $Zn_2SiO_4:Mn, Mg$. Объемы элементарной ячейки приведены на рис.1, спектры фотолюминесценции – на рис.2.

Максимальная интенсивность люминесценции $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ возрастает до $x=0.13$, при $x>0.13$ интенсивность падает за счет окисления части $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$.

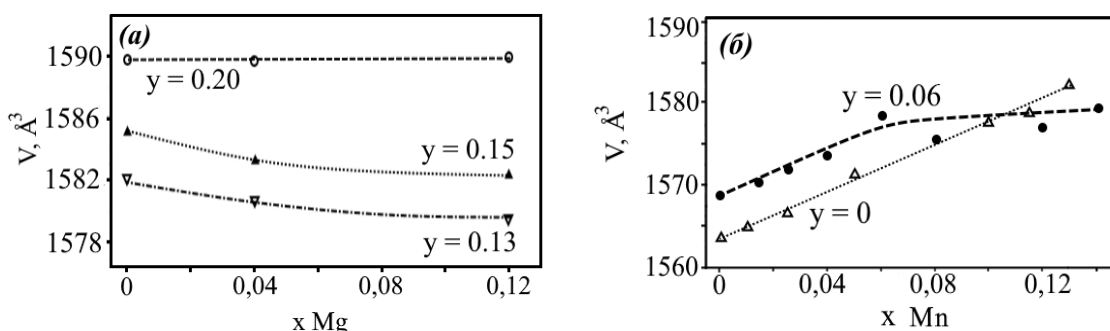


Рисунок 1. Концентрационные зависимости объема элементарной ячейки твердых растворов $Zn_{2-2x-2y}Mg_{2x}Mn_{2y}SiO_4$ (a) и $Zn_{2-2x-2y}Mn_{2x}Mg_{2y}SiO_4$ (б)

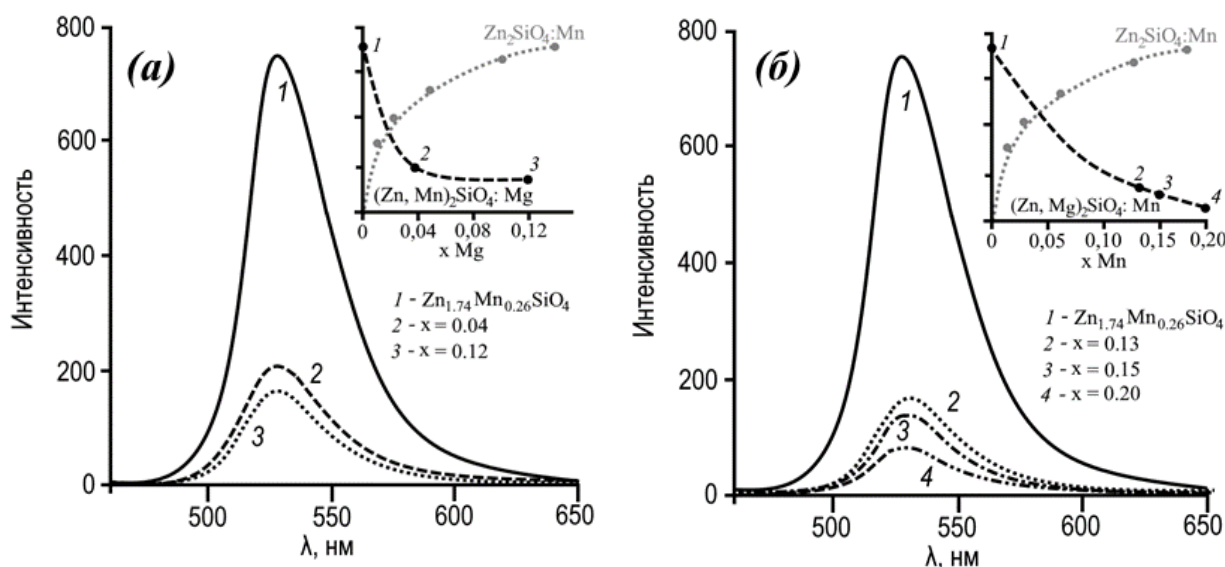


Рисунок 2. Спектры фотолюминесценции $Zn_{1.74-2x}Mg_{2x}Mn_{0.26}SiO_4$ (a) и $Zn_{1.76-2x}Mn_{2x}Mg_{0.24}SiO_4$ (б)

Введение ионов Mg^{2+} в $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ приводит к тушению люминесценции, не сопровождаемое изменением зарядового состояния Mn^{2+} . Причиной тушения могут быть кластеризация $Mn^{2+} - Mn^{2+}$ и диссипация энергии на структурных искажениях Zn_2SiO_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00189).

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

Иванова П.И., Зайка А.П., Осипов А.В., Мезенцева Л.П.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
e-mail: nice.pelageya@mail.ru*

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

Исходными веществами служили La_2O_3 , ТЭОС и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, HNO_3 , все марки «осч». Синтез проводили растворением в азотной кислоте оксида лантана и последующим медленным приливанием к раствору осадителя – однозамещенного фосфата аммония – при комнатной температуре и pH около 7. Синтез порошков-прекурсоров $\text{H}_2\text{SiO}_3\text{-ZrO}(\text{OH})_2$ проводили отдельно: ТЭОС ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) растворяли в этиловом спирте ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), затем добавляли дистиллированную воду (pH \approx 7). К полученным растворам добавляли водный раствор $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и тщательно перемешивали. Далее приливали NH_4OH до pH \approx 8. В результате получали смесь H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ в виде геля. Коллоидные растворы LaPO_4 и смесь H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ сливали вместе и тщательно перемешивали. Полученный продукт выпаривали в сушильном шкафу при 110°C в течение 12 ч.

Высушенные и измельченные осадки композиций состава $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrSiO}_4$, где $x = 0.0\text{--}1.0$, помещали в корундовые тигли и проводили обжиг в течение 2 часов при температуре 850°C в высокотемпературной муфельной печи для дальнейшего обезвоживания с образованием моноклинного LaPO_4 и смесь оксидов ZrO_2 и SiO_2 . Полученные порошки прессовали и обжигали при температурах $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ в течение 24 ч для получения керамических композитов $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrSiO}_4$.

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

Таблица

Микротвердость керамических образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrSiO}_4$.

Состав образца	Микротвердость, ГПа, ± 0.1			
	Температура термообработки, $^\circ\text{C}$			
	1000	1100	1200	1300
LaPO_4	10.6	–	21.5	25.7
$0.95\text{LaPO}_4\text{-}0.05\text{ZrSiO}_4$	10.5	14.4	21.3	25.6
$0.9\text{LaPO}_4\text{-}0.1\text{ZrSiO}_4$	10.1	13.9	20.5	24.4
$0.8\text{LaPO}_4\text{-}0.2\text{ZrSiO}_4$	9.7	13.5	19.6	23.2
$0.7\text{LaPO}_4\text{-}0.3\text{ZrSiO}_4$	9.2	12.6	18.4	23.1
$0.6\text{LaPO}_4\text{-}0.4\text{ZrSiO}_4$	8.8	12.2	17.6	22.5
$0.5\text{LaPO}_4\text{-}0.5\text{ZrSiO}_4$	8.3	11.6	16.7	22.1
$0.4\text{LaPO}_4\text{-}0.6\text{ZrSiO}_4$	8.1	11.1	16.1	21.2
ZrSiO_4	7.2	9.2	13.3	17.8

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

ВАКУУМНОЕ КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 4-5 ГРУПП

**Истомин П.В., Истомина Е.И., Надуткин А.В., Грасс В.Э., Беляев И.М.,
Ермакова Д.А.**

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: istomina-ei@yandex.ru*

Конструкционные материалы для жестких условий эксплуатации, способные длительно противостоять комбинированному действию высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий, должны удовлетворять целому комплексу требований, главными среди которых являются: прочность, трещиностойкость, сопротивление высокотемпературной ползучести, термическая стабильность и химическая стойкость, сохраняющие свои значения в широком диапазоне температур и при термоциклировании. Круг веществ-кандидатов, способных обеспечить достижение требуемого уровня эксплуатационных характеристик, весьма ограничен. В основном сюда входят тугоплавкие бескислородные соединения переходных металлов, среди которых одними из наиболее перспективных считаются карбиды, силициды и карбидосилициды (МАХ фазы) переходных металлов 4-5 групп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta).

Нами предложен новый подход к получению указанных классов соединений, в основе которого лежит вакуумное карбосиликотермическое восстановление оксидов переходных металлов с использованием карбида кремния в качестве восстановителя. Благодаря тому, что восстановитель содержит в своём составе как кремний, так и углерод данный подход позволяет максимально совместить во времени и в пространстве процессы карбо- и силикотермического восстановления. Это создаёт благоприятные условия для синтеза наноструктурированных керамических композиций смешанного карбидно-силицидного состава, в том числе кремнийсодержащих МАХ фаз, которые невозможно реализовать другими методами. Важным достоинством предлагаемого подхода является также широкая доступность и низкая стоимость оксидов по сравнению с бескислородными прекурсорами, традиционно используемыми для синтеза МАХ фаз, что даёт значительные конкурентные преимущества получаемым материалам.

В докладе представлены результаты наших исследований по вакуумному карбосиликотермическому восстановлению переходных металлов 4-5 групп за последние несколько лет. Восстановление, как правило, проводили при температуре 1600–1650 °С в условиях непрерывной вакуумной откачки газообразных продуктов в специально разработанных для этой цели лабораторных реакторах секционного типа. Конструкция реакторов позволяла регулировать истечение газообразных продуктов (СО и SiO) из реакционного объема, а также улавливать газ SiO, покидающий пределы реакционной зоны, путём его химического связывания с твердотельным поглотителем, в качестве которого использовался активированный уголь. Данным методом были получены керамические композиции, содержащие кремнийсодержащие МАХ фазы различного состава, а также высокоэнтропийный карбид (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-08-00131.

СИЛИЦИРОВАНИЕ УГЛЕВОЛОКОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ГАЗОМ SiO

Истомина Е.И.¹, Истомин П.В.¹, Надуткин А.В.¹, Грасс В.Э.¹, Лысенков А.С.²

¹*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: istomina-ei@yandex.ru*

²*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, г. Москва, Ленинский пр., д. 49*

Непрерывные волокна карбида кремния (SiC) являются одними из наиболее востребованных и перспективных армирующих компонентов, используемых при создании композиционных материалов для жёстких условий эксплуатации. Они обеспечивают высокий эксплуатационный ресурс ответственным узлам и агрегатам технических систем в условиях комбинированного действия различных разрушающих факторов – высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. В Российской Федерации волокна SiC не производят, а возможности их ввоза из-за рубежа весьма проблематичны ввиду ограничений на экспорт/импорт этого класса материалов.

Нами предложен новый подход к получению непрерывных волокон SiC и композитных волокон C/SiC со структурой "сердцевина–оболочка", основанный на высокотемпературном силицировании углеволоконных материалов-прекурсоров газом SiO. В соответствии с предлагаемым подходом силицирующую обработку проводят в реакторах периодического действия открытого, полужакрытого, либо квазизакрытого типов при температурах 1250–1400 °С. В результате взаимодействия углеродного волокна с газом SiO по реакции (1) на поверхности волокон формируется слой продукта, образованный наноразмерными частицами β-SiC, который по мере силицирования растёт вглубь волокна. Генерирование газа SiO происходит по реакциям (2) и (3) непосредственно внутри реактора в специально предусмотренной для этой цели секции, куда загружается реакционный источник SiO в виде гранулированной смеси Si + x·SiO₂ (x = 0.05–1).



Важно отметить, что газовый режим в зоне реакции оказывает существенное влияние на равномерность силицирования волокон. Особенно это необходимо учитывать при получении композитных волокон C/SiC с постоянной по длине волокна толщиной слоя SiC, а также при масштабировании процесса. Наиболее благоприятным с точки зрения достижения равномерного силицирования является использование реакторов полужакрытого типа, обеспечивающих режим затруднённом удалении газообразных продуктов, поскольку это позволяет минимизировать газовые потоки и добиться выравнивания концентраций газов SiO и CO по всему объёму реактора.

УПЛОТНЕНИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ SiC-AlN, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ SPS

Кардашова Г.Д.^{1,2}, Дибиргаджиев Д.Ш.²

¹*Дагестанский государственный университет,
367000, г. Махачкала, ул.М. Гаджиева, д. 43-а
e-mail: gulya-kal1@yandex.ru*

²*Дагестанский государственный технический университет,
367000, г. Махачкала, пр. И. Шамиля, д. 70*

В многообразном мире элементной базы керамике отведена заметная роль, обусловленная широким диапазоном ее физических и химических свойств, которые определяются ее составом, структурой и пористостью. В данной работе представлены результаты исследования влияния концентрационного состава на плотность SiC-AlN керамических композитов и их упругие свойства. Исследования проводились на образцах (SiC-AlN)-керамики (10, 40, 90 мас. % AlN), изготовленных по технологии искрового плазменного спекания (SPS). Формование и спекание смеси порошков путем пропускания через заготовку электрического тока осуществлялось в цилиндрических пресс-формах внутренним диаметром 15 мм. Загрузка порошка – 4.2 г. Параметры спекания были выбраны следующие: температура спекания 1800 °С; давление прессования 50 МПа; атмосфера – вакуум; длительность спекания при рабочей температуре 2 мин.

На полученных образцах методом гидростатического взвешивания были измерены плотности и рассчитаны значения пористости. Теоретическую плотность образцов рассчитывали по правилу смесей. После того, как была определена плотность, исследуемые образцы изучались на упругие свойства при комнатной температуре. Модуль упругости определяли резонансным методом на шлифованных образцах с помощью измерителя резонансных характеристик «ЗВУК–130». Так как для исследуемой керамики характерен ковалентный тип межатомных взаимодействий, то она будет проявлять максимальную прочность и минимальную сжимаемость. Представленные в таблице 1 значения дают представление об изменении плотности и модуля упругости образцов в зависимости от состава композита.

Таблица 1

Исходные параметры образцов керамики SiC-AlN и свойства

№ обр.	AlN, % масс.	Масса, м, г	Плотность, ρ , г/см ³	Пористость, П, %	Модуль упругости, E, ГПа
2	AlN (10 %)	0,5293	3,07	4,5	312,4
4	AlN (40 %)	0,6203	3,12	3,7	359,7
8	AlN (90 %)	0,6682	3,21	1,4	371,2

Из таблицы видно, что с увеличением концентрации AlN плотность увеличивается, что согласуется с данными для керамики, полученной при более высоких температурах другими методами спекания. Добавление AlN 40% и больше заметно повышает плотность керамики SiC-AlN. Увеличение плотности керамики с добавлением нитрида алюминия говорит об уменьшении концентрации пор в объеме материала, которая в свою очередь влияет на упругие параметры. Как и подавляющее большинство керамических материалов, полученный материал характеризуется высоким модулем Юнга ~370 ГПа. Оценка в рамках единого подхода упругих параметров исследуемой керамики представляется важной как для анализа их изменения в зависимости от состава, так и для прогноза механических свойств многокомпонентных материалов.

Работа частично выполнена на оборудовании Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

ВЫСОКОПЛОТНАЯ КАРБИДКРЕМНИЕВАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПЕКАНИЕМ

Кардашова Г.Д.^{1,2}, Ризаханова С.У.²

¹Дагестанский государственный университет,
367000, г. Махачкала, ул.М. Гаджиева, д. 43-а
e-mail: gulya-ka11@yandex.ru

²Дагестанский государственный технический университет,
367000, г. Махачкала, пр. И. Шамиля, д. 70

Основная проблема современного керамического материаловедения это внедрение энергоэффективных, экономически выгодных технологий получения многофункциональных композитов нового поколения. Инновационной технологией консолидации порошковых материалов признан метод электроимпульсного плазменного спекания. Свойства керамик определяются ее составом, структурой и пористостью, а плотность зависит от технологических параметров получения.

Образцы SiC-AlN были получены при различных режимах спекания, с введением в исходные смеси порошков дополнительно спекающей добавки Y_2O_3 , являющейся промоутером процесса спекания. Получены опытные партии образцов четырех составов: SiC(75%)-AlN(25%); SiC(75%)-AlN(22%)- Y_2O_3 (3%); SiC(75%)-AlN(20%)- Y_2O_3 (5%) и SiC(75%)-AlN(18%)- Y_2O_3 (7%). На полученных образцах определяли плотность от технологических параметров спекания (температура и время выдержки на режиме). Изучение кинетики спекания показало, что процесс уплотнения керамики SiC-AlN значительно зависит от времени выдержки на режиме (рисунок 1).

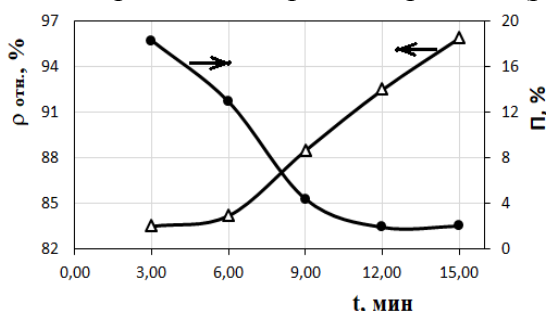


Рисунок 1. Зависимость относительной плотности и пористости образцов керамики SiC(75%)-AlN(25%) от времени спекания на режиме при $T=1800$ °C.

Установлено, что наибольшее значение плотности для образцов без оксида иттрия SiC(75%)-AlN(25%) составляет ~95,9% от теоретической при $t=15$ мин. В ходе эксперимента выявлено, что при спекании образцов состава SiC(75%)-AlN(18%)- Y_2O_3 (7%) при температуре спекания 1800 °C в течение 6 минут, в пресс-форме наблюдается формирование жидкой фазы, которая разъедает защитную графитовую фольгу и взаимодействует с матрицей пуансона, и в результате объемных изменений происходит разрушение или растрескивание заготовок или ее частей. Основным способом решения данной проблемы является уменьшение времени спекания, снижение температуры, либо использование низкопроцентного содержания оксидных добавок. Поэтому получение составов, с содержанием 7% Y_2O_3 при больших температурах исключили из эксперимента.

В то время как для состава SiC(75%)-AlN(20%)- Y_2O_3 (5%) плотность образцов, полученных на режиме $T=1800$ °C, $t=15$ минут, достигала 93% от теоретической, при добавлении 3% оксида иттрия в систему SiC-AlN при тех же технологических параметрах достигается 100% плотность от теоретической.

Можно заключить, что в настоящей работе при определённых режимах SPS-спекания достигнута относительная плотность образцов, близкая к максимальной, а сам процесс спекания является энергоэффективным и экономически выгодным.

МИКРОВОЛНОВАЯ ОБРАБОТКА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 , АКТИВИРОВАННОЙ Eu^{2+} , С ДОБАВКАМИ Ca^{2+}

Кескинова М.В.^{1,2}, Сычев М.М.^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034, г. Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2
e-mail: keskinova88@mail.ru

Керамика на основе ZrO_2 является перспективной благодаря своей высокой стабильности, термостабильности и долговечности. Она может быть использована в медицине, в условиях экстремального нагружения и в источниках освещения. Большое количество работ в последнее время посвящено синтезу композиционных керамических материалов на основе ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 и активированного Eu^{2+} [1]. Однако не менее интересным представляется синтез и применение керамики, стабилизированной CaO , так как это поможет существенно снизить стоимость получаемых материалов.

Микроволновая технология также позволит уменьшить стоимость готовой продукции благодаря своей энергоэффективности. При СВЧ-воздействии на материалы за счет реализации пондеромоторного эффекта и электродиффузии происходит повышение уровня функциональных показателей керамики [2].

Показано влияние добавок Ca^{2+} на яркость и спектры материалов $ZrO_2:Eu^{3+}$ (рисунок 1), полученных с использованием СВЧ-нагрева. Установлено, что яркость образцов значительно возрастает по сравнению с образцами $ZrO_2:Eu^{3+}$ без добавок, и по сравнению с люминофором $ZrO_2:Y^{3+}, Eu^{3+}$.

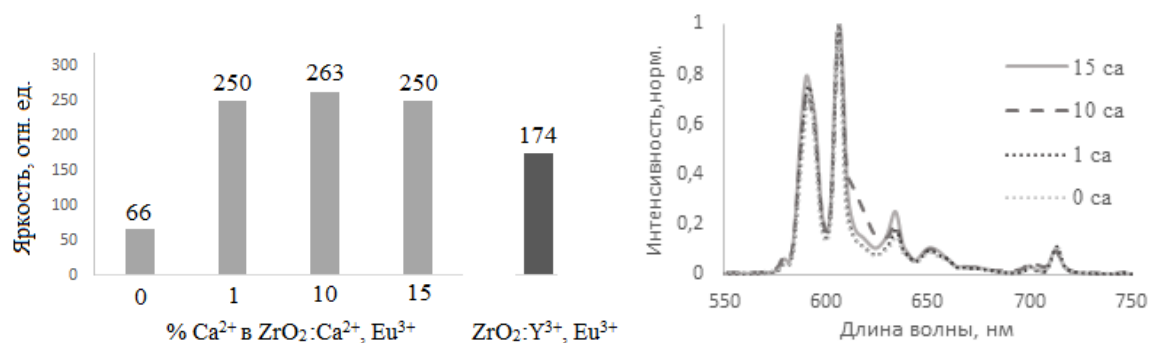


Рисунок 1 – а) яркость образцов, б) спектры фотолюминесценции.

На спектрах фотолюминесценции $ZrO_2: x Ca^{2+}, 0,15 Eu^{3+}$ ($x = 0 - 0,15$) образцов после СВЧ-обработки выявлены полосы при 579, 592, 606, 635, 653, 701 и 714 нм. Все они относятся к $4f-4f$ переходам Eu^{3+} в кубическом ZrO_2 .

Полученные образцы перспективны для применения в источниках освещения.

Список литературы

1. E. R. Andrievskaya, V. V. Kovylyayev, L. M. Lopato, A. V. Shevchenko, A. A. Frolov Liquidus Surface of the $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ Phase Diagram/ Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2014. V. 53. P. 312–322.

2. Кескинова М.В., Верзунов П.П., Туркин И.А., Сычев М.М. Активация $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu^{3+}$ термообработкой в электромагнитном поле микроволнового диапазона // Физика и химия стекла. Т. 45. № 6. С. 528-535.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № АААА-А19-119022290092-5) и за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-30019).

ГРАДИЕНТНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Коловертнов Д.В., Сазонова М.В., Николаев А.Н., Баньковская И.Б.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2
e-mail: stirborn@yandex.ru*

На примере ряда составов композиций на основе бор- и кремнийсодержащих соединений, термообработанных в воздушной среде при температурах до 2000 °С показана их высокая жаро- и эрозионная стойкость. Физико-химические процессы, происходящие при высоких температурах, благоприятны для образования оксидного поверхностного слоя. Градиентная структура покрытий обеспечивает залечивание поверхностного слоя в случае образования в нем дефектов. Композиции, содержащие $MoSi_2$, широко используются для получения высокотемпературных покрытий на графит [1].

После термообработки в воздушной среде композиции $MoSi_2 - B$ фиксируется образование новых фаз наряду с частичным сохранением $MoSi_2$. С помощью металлографического микроскопа определено влияние температурно-временных параметров на количественное (об. %) содержание кристаллической и стеклообразной фаз, а также пор. Показано, что в процессе термообработки компоненты композиции взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием борокремнезёмного стеклообразующего расплава, а также боридов молибдена – MoB , MoB_2 , Mo_2B_5 . При этом часть первичного дисилицида молибдена сохраняется. При температуре 900 °С образуется MoB , при 1000 °С дополнительно образуются MoB_2 , Mo_2B_5 . При дальнейшем повышении температуры до 1650°С фиксируются борокремнезёмный стеклообразующий расплав, $MoSi_2$, MoB , MoB_2 , Mo_2B_5 , которые длительное время сосуществуют, а целостность и форма образца сохраняются. Аналогичный фазовый состав зафиксирован и при термообработке в течение 5 ч при температуре 1700 °С.

Поверхность образца ровная, остеклованная или представляет собой малопористый спёк чёрного цвета.

После кратковременной (10 мин) и длительной (5 ч) термообработки при 1400 и 1500°С зафиксирован большой разброс величин содержания кристаллической, стеклообразной и газовой фаз. Повышение температуры до 1650 °С приводит к существенному уменьшению пористости (до 4 %), а содержание кристаллической и газообразной фаз становится примерно одинаковым (до 48 %).

Таким образом, в результате термообработки на воздухе порошкообразной смеси $MoSi_2 - B$ образовалась новая гетерогенная неравновесная композиция сложного состава, хорошо проявившая себя при использовании в окислительной среде в качестве основы защитного покрытия на углеродсодержащих материалах при высоких температурах и длительных выдержках (более 500 ч при 1650 °С).

Следует отметить, что при термообработке в аргоне при 1800 °С уже через 2 мин фиксируются $MoSi_2$, MoB , MoB_2 , Mo_2B_5 , которые сохраняются более 20 мин.

Список литературы

1. Peng Chen, Lu Zhu, Xuanru Ren, Xueqin Kang, Xiaohong Wang, Peizhong Feng Preparation of oxidation protective MoSi₂-SiC coating on graphite using recycled waste MoSi₂ by one-step spark plasma sintering method // *Ceramics International* 45 (2019) 22040–22046.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Li/Eu- и Na/Eu-ДОПИРОВАННЫХ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ НИОБАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Королева М.С.¹, Ищенко А.В.², Власов М.И.^{2,3}, Краснов А.Г.¹, Истомина Е.И.¹, Пийр И.В.¹

¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: marikorolevas@gmail.com

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137, г. Екатеринбург

³Уральский федеральный университет, Нанотех центр, 620002, г. Екатеринбург

В настоящей работе проведено исследование структуры, оптических, фотолюминесцентных и электрических свойств Li/Eu- и Na/Eu-допированных магнийсодержащих ниобатов висмута $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Eu}_x\text{Mg}_{0.4}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Li, Na}$, $0 \leq x \leq 0.50$). Образцы были синтезированы методом сжигания нитрат-органических прекурсоров. Методами СЭМ (Tescan Vega 3SBU) и РФА (Schimadzu XRD-6000) установлено формирование фазы пирохлора (*Fd-3m*) как основной фазы. Примесные фазы наблюдаются для составов с натрием при $x > 0.3$, а с литием – $x > 0.2$. Уточнение рентгенограмм методом Ритвельда выявило смещение атомов *A* (96g позиция) и *O'* (32e позиция) из своих идеальных позиций, а также распределение Eu^{3+} в подрешетке висмута. Стабильность моделей $(\text{BiEu}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ ($M - \text{Li, Na}$) установлена *ab initio* расчетом.

По данным, полученным расчетом HSE03 гибридного функционала, образцы характеризуются прямой запрещенной зоной с $E_g = 3.60\text{--}3.61$ эВ (спин ↓), близкие к экспериментальным величинам 3.07–3.31 эВ. Интенсивность фотолюминесценции ионов Eu^{3+} для Li-допированных составов выше, чем для Na-содержащих, что свидетельствует о различии в диссипативных процессах при релаксации возбужденных состояний. Различие может быть связано с разной дефектностью составов.

Электрические свойства были исследованы с помощью импеданс-спектроскопии (анализатор иммитанса E7-28) на воздухе, в кислороде и во влажной атмосфере (25–10⁶ Гц, 25–750 °С). Полученная в работе керамика может быть использована в качестве высокочастотных керамических конденсаторов вплоть до 200 °С, обладая высокой диэлектрической константой (ϵ') 90–160 (1 МГц и 25 °С) и малыми величинами тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta \approx 0.0025$ (до 200 °С). При температурах выше 200 °С образцы являются смешанными проводниками с преобладанием ионной проводимости при $T > 400$ °С [1]. Энергия активации проводимости в температурном диапазоне 400–750 °С варьируется в области от 1.1 до 1.4 эВ. Некоторые составы с европием обладают протонной проводимостью до 360–400 °С за счет наличия кислородных вакансий [2].

Список литературы

1. V.A. Sadykov, M.S. Koroleva, I. V. Piir, N. V. Chezhina, D.A. Korolev, P.I. Skriabin, A. V. Krasnov, E.M. Sadvovskaya, N.F. Ereemeev, S. V. Nekipelov, V.N. Sivkov. Structural and transport properties of doped bismuth titanates and niobates, *Solid State Ionics*. 315 (2018) 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.008>.

2. M.S. Koroleva, A.G. Krasnov, A. Senyshyn, A. Schökel, I.R. Shein, M.I. Vlasov, I. V. Piir. Effect of Li and Li-RE co-doping on structure, stability, optical and electrical properties of bismuth magnesium niobate pyrochlore, Mater. Res. Bull. 145 (2022) 111520. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111520>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 19-03-00642 А и в рамках проекта Минобрнауки ФЭУЗ-2020-0059.

**ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ-СОДОПАНТОВ
ПО НЕЭКВИВАЛЕНТНЫМ ПОЗИЦИЯМ В СТРУКТУРЕ МАТРИЦЫ
НА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА Zn_2SiO_4 : Mn, Mg**

**Красненко Т.И.¹, Иванова И.В.¹, Ротермель М.В.¹, Титова С.Г.²,
Самигуллина Р.Ф.¹, Зайцева Н.А.³**

¹*ИХТТ УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91*

²*ИМет УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101*

³*УГГУ, 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30*

e-mail: krasnenko@ihim.uran.ru

Ортосиликат цинка Zn_2SiO_4 со структурой виллемита является матрицей для создания люминофоров, находящих различные технические приложения. Активаторами люминесценции зелёного свечения являются ионы марганца Mn^{2+} , замещающие цинк в двух кристаллографически неэквивалентных позициях (рис. 1). Установлено, что Zn_2SiO_4 претерпевает деформационный фазовый переход I рода при $1500^\circ C$ (0.13 кДж/моль) и конгруэнтно плавится при $1512^\circ C$ (106.44 кДж/моль). Анализ концентрационных зависимостей температуры плавления $Zn_{2-2x}M_{2x}SiO_4$ ($M = Mn, Mg$) показывает, что замещение ионов Zn на ионы магния с меньшим ионным радиусом не влияет на температуры плавления и фазового перехода, допировка большими ионами Mn приводит к их снижению. Содопирование ионами Mg^{2+} виллемита $Zn_{2-2x}(Mn,Mg)_{2x}SiO_4$ не меняет температурного тренда как для плавления, так и для температур фазового перехода по сравнению с монозамещённым марганцем твёрдого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (рис. 2). Неизменность температур фазового перехода и плавления при замещении катионами меньшего радиуса и их уменьшение при допировании катионами большего радиуса обусловлены разным заполнением двух неэквивалентных подрешеток цинка. Распределение ионов допанта по структурным позициям цинка определяет метрику элементарных ячеек, тепловое расширение структур твердых растворов и изменение параметров люминесценции моно- и содопированных образцов ортосиликата цинка.

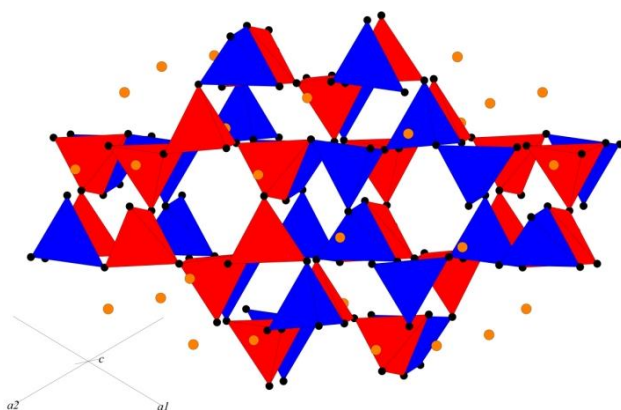


Рис. 1. Кристаллическая структура виллемита Zn_2SiO_4 с двумя кристаллографически неэквивалентными позициями цинка (полиэдры $Zn(1)O_4$ – красного цвета, $Zn(2)O_4$ – синего цвета).

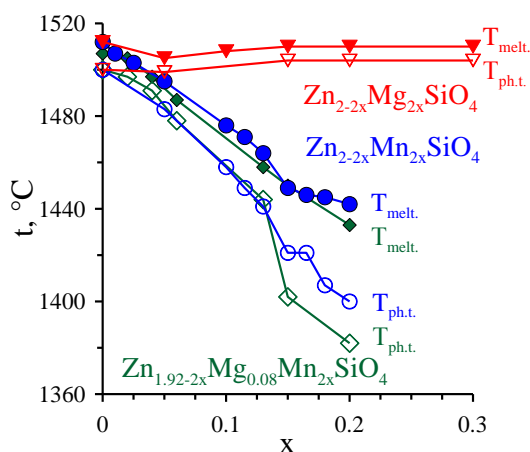


Рис. 2. Концентрационные зависимости температур плавления и фазовых переходов для $Zn_{2-2x}Mg_{2x}SiO_4$ ($M = Mn, Mg, Mg+Mn$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00189).

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТИЙПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Куншина Г.Б.¹, Шичалин О.О.^{2,3}, Белов А.А.^{2,3}, Бочарова И.В.¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья ФИЦ «Кольский научный центр РАН», 184209, г. Апатиты, Академгородок, д. 26а

²Дальневосточный федеральный университет, 690922, г. Владивосток, о. Русский, поселок Аякс, д. 10

³Институт химии ДВО РАН, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159

e-mail: g.kunshina@ksc.ru

Технология искрового плазменного спекания (ИПС) является мировым трендом в области создания современных керамических материалов уникального функционального назначения [1]. ИПС привлекает внимание исследователей к изготовлению твердых электролитов с литий-ионной проводимостью с плотностями, близкими к теоретическим значениям, и композитных электродов на их основе [2].

Монофазные хорошо окристаллизованные порошки твердого электролита состава $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP) со структурой NASICON были получены из жидкофазного нитратно-пероксидного прекурсора с кристаллизацией при температуре 700-800°C [3]. Гранулометрический анализ пресс-порошков после кристаллизации при 800°C показывает, что система полидисперсная (размеры частиц изменяются в интервале от 0.3 до 1 мкм). Полученные порошки LATP использовали для приготовления образцов керамики методом ИПС на установке SPS-515S фирмы «Dr.Sinter·LABTM» (Япония).

ИПС консолидацию порошков LATP проводили в диапазоне 800-1000°C; скорость разогрева регулировали стадиями: 300°C/мин в диапазоне температур 20-650°C, от 650°C и выше – 100°C/мин. Образцы выдерживали 5 мин, давление прессования при консолидации составляло 50 МПа. Подобраны режимы получения плотной керамики, изучена зависимость усадки порошков LATP от времени спекания, зависимость скорости усадки порошков LATP от времени и температуры спекания.

По результатам РФА фазовый состав керамики после ИПС не изменился, дифракционные пики полностью совпадают с $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (ICDD 04-023-6701). Максимально достигнутые значения плотности составляли 97.7%.

Измерены электрохимические характеристики керамики LATP методом импедансной спектроскопии в интервале $10\text{-}2 \cdot 10^6$ Гц (анализ частотного спектра импеданса был проведен с использованием программы ZView2). Общая ионная проводимость достигала $2.3 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре.

Использование метода ИПС позволяет приготовить керамические образцы LATP с высокой плотностью и ионной проводимостью, при этом повысить скорость нагрева, снизить оптимальную температуру спекания и существенно уменьшить время изотермической выдержки и консолидации по сравнению со способом холодного прессования с последующим высокотемпературным спеканием.

Список литературы

1. Папынов Е.К., Шичалин О.О., Тананаев И.Г., Авраменко В.А., Сергиенко В.И. // Тр. Кольск. науч. центра РАН. 2018. Т. 9. № 2-2. С. 90-94.
2. Wei X., Rehtin J. and Olevsky E.A. // Metals. 2017. V.7(9). 372
3. Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Иваненко В.И. // ЖПХ. 2017. Т. 90 (3). С. 312-317.

Синтез керамических материалов выполнен в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 00657-2020-0006).

КЕРАМИЧЕСКИЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЫСОКОБОРОТНЫХ МИКРОТУРБОГЕНЕРАТОРНЫХ УСТАНОВОК

Ловцова О.Ю.^{1,2}, Криворучко Ю.А.^{1,2}, Осипов А.В.², Иванова П.И.²

¹*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26,*

²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
e-mail: lovtsova1996@mail.ru*

Синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Al}(\text{OH})_3$, $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Y}(\text{OH})_3$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, где $x = 0.0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70$ и 1.0 , для получения керамических композитов на основе ортофосфата лантана (LaPO_4) и оксидов алюминия, иттрия и 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{OH})_3$ или $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ затем смешивали и добавляли раствор аммиака для получения соответствующих композиций в виде гелей. Исходные наноразмерные порошки предварительно прокаливали при 850°C в течение 2 ч для удаления воды и разложения гидроксидов. Нагрев осуществляли с высокой скоростью, чтобы избежать укрупнения частиц порошков за счет массопереноса. Полученные высокодисперсные порошки $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$, $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$ запрессовывали в таблетки и спекали при температурах $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ 24 ч и при 1600°C 1 ч для получения керамических композитов.

Синтез образцов с концентрацией оксидов алюминия, иттрия и циркония до 20 мол.%, термическое поведение, микроструктура керамических композитов и их химическая стойкость изложены в публикациях [1, 2].

Для анализа продуктов синтеза и термообработки использовали метод РФА; термическое поведение порошков исследовали методом ДСК/ТГ. Рассмотрено влияние

добавок оксидов алюминия, иттрия и циркония на термическое поведение, микроструктуру керамических композитов и их микротвердость.

Керамические композиты после спекания порошков в интервале 1000–1300°C показывают микротвердость 25–27 ГПа и открытую пористость 1–3 %.

Измерена теплопроводность керамических композитов в интервале температур от комнатной до 250°C (таблица).

Таблица

Значения теплопроводности керамических образцов, обожженных при 1300°C (24 ч)

Состав	Теплопроводность, Вт/(м*К)					
	Температура, °С					
	комн.	50	100	150	200	250
LaPO ₄	4.8	-	-	-	-	-
0.8LaPO ₄ -0.2Al ₂ O ₃	9.5	9.49	9.1	8.6	8.2	7.73
0.3LaPO ₄ -0.7Al ₂ O ₃	26.1	26.1	24.3	23.1	21.0	19.8
0.8LaPO ₄ -0.2Y ₂ O ₃	29.5	29.3	28.2	28.0	27.8	27.8
0.8LaPO ₄ -0.2ZrO ₂	3.5	3.5	3.32	2.92	2.8	2.65

Список литературы

1. Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. P. 427.
2. Mezentseva L.P., Osipov A.V., Akatov A.A. et al. // Glass Phys. Chem. 2019. P. 565.

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

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОДНО-ИОННОГО ПРОВОДНИКА La₂Mo₂O₉: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, МОРФОЛОГИЯ, ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Матвеев Е.С., Свищев А.С., Кочетова Н.А.

*Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
e-mail: Egor.Matveev@urfu.ru*

В настоящее время внимание исследователей сфокусировано на разработке функциональных материалов для электрохимических устройств, в частности ведется поиск кислородно-ионных проводников, которые могут применяться в качестве кислородно-обменных мембран топливных элементов, функциональных элементов кислородных насосов, датчиков кислорода в выпускных коллекторах двигателей внутреннего сгорания. Перспективным классом кислородно-ионных проводников являются фазы на основе димолибдата лантана (семейство LAMOX). Характерной структурной особенностью La₂Mo₂O₉ является наличие фазового перехода при 580°C из моноклинной α-модификации в кубическую β-модификацию, сопровождающегося значительным увеличением ионной проводимости. Интерес представляет стабилизация высокопроводящей модификации β-La₂Mo₂O₉. В литературе широко описан метод гомогенного допирования [1], однако для достижения этой цели может быть применен принципиально другой подход – метод гетерогенного допирования, то есть создание композиционных образцов на основе оксометаллатных эвтектических систем [2].

В данной работе объектами исследования были выбраны композиты на основе молибдатов лантана La₂Mo₂O₉ и La₂MoO₆. Исходя из диаграммы состояния La₂O₃ – MoO₃ данные фазы образуют эвтектическую систему La₂Mo₂O₉–La₂MoO₆ (T_{эвт}=1375°C).

Приготовление композиционных образцов проводили следующими методами: 1. механическим смешением компонентов, предварительно синтезированных по

керамической технологии из простых оксидов; 2. методом *in situ*, при одновременном твердофазном синтезе компонентов в реакционной смеси. Температурный интервал отжига 450–950°C с дополнительной обработкой брикетированных образцов при температурах ниже (1050°C) и выше (1400°C) $T_{\text{эвт}}$. Фазовый состав композитов подтверждали методом РФА (D8 Advance, Bruker, Германия). Морфологические особенности и микроструктуру композиционных образцов определяли методом СЭМ.

Аттестацию электрических и транспортных характеристик проводили методом импедансной спектроскопии (Elins Z-1000P, ООО «Элинс», Россия) при 1–10⁶ Гц в интервале $T=250–900^\circ\text{C}$ и $p\text{O}_2=10\text{--}15\text{--}0.21$ атм. Были проанализированы температурные зависимости электропроводности композитов. Установлено, что введение гетерогенного допанта La_2MoO_6 приводит к сглаживанию и незначительному снижению температуры скачка электропроводности, сопровождающего фазовый переход для матричной фазы. Во всем исследуемом температурном диапазоне наблюдается рост электропроводности по сравнению с $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Максимальный композиционный эффект проводимости наблюдается для образца с 15 мол.% гетерогенного допанта и составляет один порядок величины. Для всех образцов методом ЭДС установлены ионные числа переноса, которые близки к единице.

Таким образом, в работе доказана эффективность использования метода гетерогенного допирования для улучшения электротранспортных свойств кислородно-ионного проводника димолибдата лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Список литературы

1. Mahato N., Banerjee A., Gupta A. et al., Progress in Materials Science, 72, 141 (2015).
2. Паргин Г.С., Кочетова Н.А., Анимича И.Е. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 3. 339 (2019).

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ ДИЗАЙНА ПРОТОННО-КЕРАМИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА КАЛАНДРОВАНИЯ

Медведев Д.А., Лягаева Ю.Г., Вдовин Г.К.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20
e-mail: dmitrymedv@mail.ru*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и электролизеры (ТОЭ) на основе протонпроводящих электролитов являются одними из наиболее привлекательных электрохимических систем, способных проводить превращение различных типов энергии (химической в электрическую и наоборот) с высокой производительностью и эффективностью. Несмотря на перспективность применения ТОТЭ и ТОЭ, их масштабирование и последующая широкая коммерциализация находятся в начале своего развития.

Большинство существующих прототипов этих устройств являются лабораторными, основы которых (так называемые полуэлементы) получены с помощью совместного прессования порошков различных функциональных материалов или метода шликерного литья. В лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах Института высокотемпературной электрохимии [1] предложен уникальный способ получения полуэлементов ТОТЭ и ТОЭ с протонпроводящей тонкослойной мембраной – каландрование. Этот способ заключается в совместной прокатке пленок, состоящих из соответствующих оксидных порошков и органической связки; метод каландрования характеризуется высокой производительностью,

возможностью масштабирования, привлекательностью с экономической точки зрения и легкостью варьирования параметров функциональных материалов (рисунок).

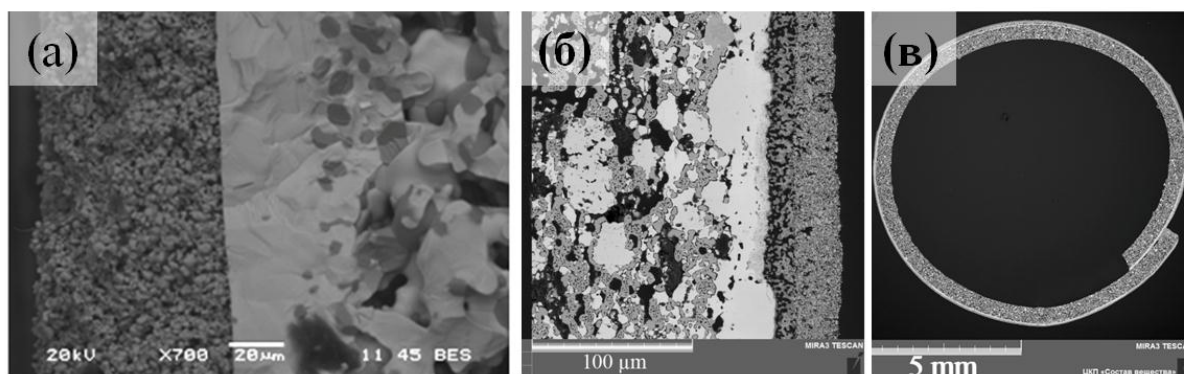


Рисунок. Примеры ТОТЭ или ТОЭ, полученных с помощью метода каландрования: а [2], б [3] и в [4].

Список литературы

1. http://www.ihte.uran.ru/?page_id=3015.
2. D. Medvedev, J. Lyagaeva, G. Vdovin, S. Beresnev, A. Demin, P. Tsiakaras. *Electrochimica Acta*. 2016. V. 210. P. 681–688. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.197.
3. E. Pikalova, A. Kolchugin, M. Koroleva, G. Vdovin, A. Farlenkov, D. Medvedev. *Journal of Power Sources* 2019. V. 438. No. 226996. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226996.
4. A. Tarutin, A. Kasyanova, J. Lyagaeva, G. Vdovin, D. Medvedev. *Journal of Energy Chemistry*. 2020. V. 40. P. 65–74. DOI: 10.1016/j.jechem.2019.02.014.

Работа поддержана РФФИ (№ 18-38-20063) и РНФ (№ 16-19-00104).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПЕРСПЕКТИВНЫХ И НАУКОЕМКИХ ИЗДЕЛИЯХ

М.А. Мезенцев, Б. Мыктыбеков, д.т.н. Т.Д. Каримбаев, А.Ю. Ежов

*Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова
111116, г. Москва, Авиамоторная д.2
e-mail: mamezentsev@ciam.ru*

Характеристики вязкости разрушения ККМ почти на порядок превышают характеристики вязкости разрушения монолитной керамики [1]. Это обстоятельство, несмотря на более низкие по сравнению с монолитной керамикой прочностные характеристики, позволило разработать детали авиационных двигателей из ККМ

Керамические композиционные материалы (ККМ) обладают уникальным сочетанием высоких термомеханических характеристик и низкой плотности. Изделия из ККМ C_f/SiC_m способны сохранять работоспособность при температурах до 2700°C. Однако ресурс подобных конструкций ограничен из-за окисления углеродных волокон C_f при температурах более 450°C и окисления керамической матрицы SiC при температурах от 1500°C, в зависимости от условий окружающей среды. Наибольшее применение ККМ C_f/SiC_m нашли в ракетно-космической технике: элементы тепловой защиты и жидкостные ракетные двигатели работающие непродолжительное время.

Повышение работоспособности деталей в условиях длительной работы двигателей возможно при использовании бескеновых волокон карбида кремния (SiC_f), работающих длительно в окислительной среде при температуре до 1316°C.

Применение 3-го поколения волокон фирм Ube Industries, Nippon Carbon и COI Ceramics позволила фирмам General Electric и SNECMA применить ККМ $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ в высокотемпературных узлах двигателей гражданской авиации LEAP и GE9x [2].

В настоящее время в ЦИАМ разработаны новые конструктивные решения и прорывные технологии экспериментальных исследований и использования армированных керамических и композиционных материалов с реализацией их характеристик в конструкциях авиационного двигателя и др. отраслей промышленности [3]. Проведены экспериментальные исследования, как образцов, так и опытных деталей и узлов из новых композиционных материалов [4]. Получены сведения о физико-механических свойствах новых композиционных материалов при нормальных и высоких (до 1500°C) температурах применительно к использованию их в перспективных двигателях

Список использованной литературы

1. S. Dutta – Fracture Toughness and Reliability in high-Temperature Structural Ceramics and Composites: Prospects and challenges for the 21st Century. National Aeronautics and Space Administration, John Glenn Research Center, 1999

2. T. Nakamura, T. Oka, K. Imanari – Development of CMC Turbine Parts for Aero Engines. IHI Engineering Review, vol.47, №1, 2014.

3. Т.Д. Каримбаев, М.А. Мезенцев, А.Ю. Ежов, С.К. Гордеев, С.Б. Корчагина – «Дисперсно-упрочненные композиции алмаз-карбид кремния - новые материалы для машиностроения», Журнал «Композиты и наноструктуры», том 7, №2, стр.61-71, 2015г.

4. Мезенцев М.А., Каримбаев Т.Д., Ежов А.Ю. – Разработка и экспериментальные исследования неметаллических деталей и узлов горячей части перспективного ГТД. Вестник СГАУ, том 14, №3, ч. 1, 2015.

Финансирование

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-18071\20.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Михеева П.В., Смирнов И.В., Тетерина А.Ю., Комлев В.С., Баринов С.М.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49
e-mail: mikheevap7@gmail.com*

Фосфаты кальция повсеместно изучаются с целью применения в регенеративной медицине для восстановления костных тканей в местах дефектов. В современной медицинской области востребованы материалы из низкотемпературной керамики, близкой к биогенному составу костной ткани. Наиболее перспективным является разработка прекурсоров биологического гидроксиапатита кальция. Низкотемпературные фосфаты кальция можно получить в водных растворах при температуре ниже 100 °С. Метод химической трансформации позволяет получать фосфаты кальция рекристаллизацией соединений в буферных растворах различного химического состава.

В настоящее время существует множество способов получения ОКФ ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). На данный момент самый распространенный метод - осаждение из водных растворов. Одним из самых распространенных методов получения является смесь 0,04 М ацетата кальция и фосфата натрия при температуре 60-70°C и pH=4-5.

Однако в последние годы широкую известность получили методы осаждения фаз фосфатов кальция из растворов и химическая трансформация дикальцийфосфат дигидрата (ДКФД) в октакальций фосфат. Использование данной технологии получения ОКФ позволяет расширить границу его применения и представляет значительный интерес как для материаловедения, так и для развития тканевой инженерии в целом [1]. Получение ОКФ состава таким методом реализуется за счет выдержки полученного порошка ДКФД в буферном растворе, состав которого: 1,5 М ацетат натрия в соотношении масса образца/масса жидкости, равном 1/100, в течение минимум 24 часов, при температуре 35 ± 2 °С и постоянном перемешивании.

Метод химической трансформации позволяет также получать гидроксиапатит (ГАп) методом рекристаллизации ОКФ в ацетатном растворе с доведением рН раствора > 8 .

Варьирование условий протекания процесса, а именно температурного диапазона проведения процесса, начальных концентраций реагирующих растворов и их составов позволяет влиять на фазовую композицию конечного материала, его структуру и архитектуру, включая размер и форму отдельных кристаллов. Поэтому в проведенной работе были исследованы и приведены зависимости свойств получаемых материалов от условий их получения.

Список литературы

1. Zhang J., Liu W., Schnitzler, V., Tancret, F., Bouler, J. M. Calcium phosphate cements for bone substitution: chemistry, handling and mechanical properties //Acta biomaterialia. 2014. Т. 10. №. 3. С. 1035-1049.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20251 «Влияние структурных и фазовых трансформаций кальцийфосфатных соединений на механизмы биоинтеграции или отторжения материалов, предназначенных для регенерации костной ткани»).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$

Мойса М.О., Андрушин К.П., Андрушина И.Н., Резниченко Л.А.

*Южный федеральный университет, НИИ физики,
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 194
e-mail: maksim.moysa@mail.ru*

Система цирконата-титаната-свинца (PZT) является коммерчески важным пьезоэлектрическим материалом благодаря высоким значениям пьезоэлектрических откликов на фоне повышенных диэлектрических проницаемостей. Однако, ввиду того, что возможности этой базовой системы практически исчерпаны, исследователи осуществляют переход к многокомпонентным композициям на её основе. Последнее приводит к расширению мерности морфотропной области и, как следствие, повышению эффективности полученных материалов. Ввиду эксплуатации указанных материалов в достаточно широком интервале температур и того, что поляризационные свойства являются фундаментальными характеристиками таких объектов, актуальным представляется проследить влияние температуры на поляризационные характеристики в ряде промышленно освоенных высокочувствительных керамиках.

В качестве объекта исследования выступил твёрдый раствор (ТР) состава $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$ [1]. Образцы получены традиционным методом, включающим

двухстадийный твердофазный синтез и спекание по обычной керамической технологии. Петли диэлектрического гистерезиса исследовались осциллографическим методом Сойера – Тауэра ($f = 50$ Гц, $T = (300\div 430)$ К)). При этом были рассчитаны спонтанная, P_s , и остаточная, P_r , поляризации, а также напряженность коэрцитивного поля, E_c . Зависимости (P_s , P_r , E_c)(T) были аппроксимированы полиномом седьмой степени.

Установлено, что в ТР мгновенное формирование насыщенных P – E петель ~ 1 с происходит при напряжении $U = 2300$ В в диапазоне температур $T = (300\div 340)$ К. Необходимо отметить, что в вышеуказанном диапазоне температур также возможно формирование насыщенных петель диэлектрического гистерезиса при напряжении $U=1500$ В, однако на переориентацию доменной структуры в данном случае необходимо время ~ 15 с. При температурах $T = (343\div 430)$ К для мгновенного формирования насыщенных P – E петель требуется уже гораздо меньшее напряжение $U=1500$ В. Превышение указанного U вызывает расширение петли по оси ординат, и как следствие, увеличение потерь энергии за цикл переполяризации. При нагреве и охлаждении в диапазоне температур $(300\div 420)$ К наблюдается температурный гистерезис величин P_s , P_r , E_c .

Список литературы

1. Андрюшина И.Н., Андрюшин К.П., Шилкина Л.А., Нагаенко А.В., Резниченко Л.А. Кристаллическая структура, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства многокомпонентных сегнетомягких гетероструктур // Труды Пятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума (LFPM-2016), г. Туапсе, 2016. Т. 1. С. 17-22. ISBN 978-5-9275-2045-9.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ МАТРИЦАМИ

Назарова Л.Ю., Рябков Ю.И.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: nazarova-lu@chemi.komisc.ru*

Актуальным вопросом материаловедения является поиск закономерностей улучшения прочностных характеристик композитов с различными матрицами за счет введения минеральных микро- и наноразмерных наполнителей с анизотропной формой частиц (стержнеобразные, игольчатые или удлиненные кристаллы, нановолокна). Обзор результатов проведенных исследований позволяет сделать вывод, что анизотропные наполнители одинаковой природы и морфологии повышают прочность керамических матриц на 20-25%, а прочность полимерных матриц увеличивают на 50-150%.

Для композиционных строительных материалов на основе цементных вяжущих характерно повышение прочности (до 75 МПа) за счет формирования волокнистых или игольчатых образований в процессе твердения цемента. Наличие связанных кристаллов в форме иглы является основным фактором блокировки трещинообразования и повышения прочности цементов, что было показано на примере магнийоксихлоридных

матриц. Аналогичную роль анизотропных наполнителей следует ожидать для композитов на основе серного вяжущего. Количество серы в составе серного бетона колеблется в пределах от 12 до 17 % по массе, композиции в течение нескольких часов набирают заданную прочность (до 100 МПа), что является важным преимуществом по сравнению с бетонами на цементных вяжущих [1]. Разработаны способы получения серных вяжущих и серобетонов [2,3] и установлено, что важнейшим компонентом серного бетона являются модификаторы, обеспечивающие стабилизацию структуры серной матрицы, предотвращение кристаллизации серы, снижение температуры воспламенения нагретых смесей, повышение биоустойчивости. Серная матрица является универсальной для композиций с широким набором наполнителей, включая минеральные (горные породы, промышленные отходы). При введении наполнителя молекулы серы соединяются с молекулами наполнителя таким образом, что образовавшаяся пористость полученного материала становится минимальной [4]. Таким образом, изучение влияния анизотропных наполнителей различной природы на свойства композиционных материалов на основе серного вяжущего является предметом данного исследования, направленного на создание изделий новых серных композиционных материалов с высокими прочностными и эксплуатационными показателями.

Список литературы

1. Ньят Тхюи Занг Ле, Епишкин Н.А., Балабанов В.Б., Барышок В.П. Высокопрочные и морозостойкие бетоны с применением технической серы // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2018. Т. 8. № 3. С. 122–129. DOI: 10.21285/2227-2917-2018-3-122-129.
2. Пат. РФ 2519464 Способ получения стабильной связывающей серу композиции и полученная этим способом композиция. Вагин В.П. и др. Опубл.10.06.2014. Бюл.№ 16.
3. Пат. РФ 2521986 Состав для серных бетонов. Ягафарова Г.Г. и др. Опубл. 10.07.2014. Бюл.№ 19.
4. Ciak N., Yarasymiuk J. Technology of sulfur concrete and its application in industrial construction // Technical Sciences. 2013. Vol.16(4). P.323-331.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА КАК ИНДИКАТОР ТЕРМОСТОЙКОСТИ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

**Непомнящих А.И., Елисеев И.А., Жабоедов А.П., Зимин М.Д., Паклин А.С.,
Сапожников А.Н., Шалаев А.А.**

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а
e-mail: ainer@igc.irk.ru*

Температура начала и кинетика кристаллизации являются одной из важнейших характеристик кварцевого стекла, определяющей возможности его использования для изготовления высокотемпературной кварцевой керамики, работающей при высоких температурах и больших скоростях нагрева. Чем выше температура начала кристаллизации, тем более термостойкая кварцевая керамика, полученная из них. Эти параметры необходимо учитывать при изготовлении, например, керамических радиопрозрачных оболочек антенных обтекателей высокоскоростных летательных аппаратов. Исследование процессов кристаллизации кварцевых стекол важно также для выявления общих закономерностей фазовых переходов стекло–кристалл.

В работе исследуются кварцевые стекла, полученные из кварцитов месторождения Бурал-Сардык [1] и из гранулированного кварца жилы 175 Кыштымского

месторождения. Для плавки стекла использовались кварцевые концентраты марки ККГ-4, полученные нами из суперкварцитов месторождения Бурал-Сардык [2] и кварцевые стержни, изготовленные ООО «НПФ «НПФ Кварцевое стекло» из кварцевых концентратов марки RQ-2K ОАО «Кыштымский ГОК». Кроме того для проведения экспериментов нами наплавлены стекла из кварцевых концентратов марки RQ-2K. По химическому составу кварцевые концентраты. Методика наплава стекла изложена в работе [2].

Материал для исследований готовился по следующей методике. Кварцевые стекла измельчались в кварцевой ступке с выделением фракций -100 мкм, +100-300 мкм, +300 мкм, после чего навески массой 2 г помещались в муфель и отжигались на воздухе при температуре от 1250°C до 1450°C. Нагрев проводился в кварцевых чашках, алундовых и платинородиевых тиглях. Выдержка при заданной температуре составляла 2 часа, после чего проводилось охлаждение со скоростью 300 °С/ч. Динамика образования центров кристаллизации исследовалась методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE. В результате проведенных экспериментов было выявлено, что температура начала кристаллизации стекол, полученных на основе гранулированного кварца Кыштымского месторождения 1250 °С, а стекло на основе кварцитов месторождения Бурал-Сардык 1400 °С.

Таким образом, показано, что температура начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла зависят не только от чистоты кварцевых концентратов, из которых наплавлено кварцевое стекло, а в большей мере определяется характеристикой исходного кварца. Стекла, полученные на основе кварцитов месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян), обладают существенно более высокой устойчивостью к кристаллизации, чем стекла из гранулированного кварца Кыштымского месторождения (Урал), что говорит об их определенном преимуществе при производстве радиопрозрачных обтекателей ракет и тиглей для выращивания кремния.

Список литературы

1. Е.И. Воробьев, А.М. Спиридонов, А.И. Непомнящих, М.И. Кузьмин. Доклады Академии Наук. 2003. Т. 390. № 2. С. 219-223.
2. А.И. Непомнящих и др. Физика и химия стекла. 2017. т.43. №3. С. 288-295.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК НА ЖАРОСТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ Si-B₄C-ZrB₂

Николаев А.Н.^{1, 2}, Баньковская И.Б.¹, Рожкова Н.Н.²

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2*

²*Институт геологии Карельского НЦ РАН,
185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д. 11
e-mail: stirborn@yandex.ru*

Получение новых высокотемпературных материалов весьма актуальная задача. Они применяются во многих отраслях: химической, аэрокосмической, металлургии и электронике. Ранее нами для получения эрозионностойких, упрочняющих и уплотняющих покрытий для высокоглинозёмистой керамики были использованы отходы горнодобывающей промышленности – нефелиновый концентрат и хвосты апатитовой флотации [1].

В настоящее время нами проводится работа по использованию углеродных и углеродсодержащих материалов (графит марки ГМЗ, ацетиленовая сажа и гибридный кварц-шунгитовый углерод) в качестве модификаторов запатентованных составов

стекломатриц для получения защитных покрытий на графит. На основе композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ в воздушной среде при температурах 500-600 °С формируются стеклокерамические покрытия, которые могут быть использованы при более высоких температурах. Как следует из [2], введение углеродсодержащих добавок способствует равномерному распределению частиц в стекломатрице. Нами было замечено, что углеродные добавки локально повышают температуру термообработки, так как сгорают в ходе термообработки.

Сначала составы были опробованы на компактных образцах, а потом лучшие из них использовались в качестве покрытий. Образцы прессовали под давлением 100 МПа. Среднее значение пористости – 50 %, плотности 2,59 г/см³. Покрытие наносили шликерно-обжиговым методом на графит марки ГМЗ. Связующее вещество КМЦ. Толщину покрытия доводили до 80-100 мг/см². Термообработку проводили при 1300°С в электрической печи в воздушной среде. Термогравиметрический анализ показал, что большая часть образцов выдержала испытания, выгорание графита составило не более 10 %. В ходе рентгенофазового анализа были обнаружены исходные фазы – кремний и борид циркония, а также силикат и диоксид циркония, образовавшиеся после термообработки. Обследование на атомно-силовом микроскопе показало, что поверхность образцов неоднородная – имеются как гетерогенные кристаллические, так и остеклованные гладкие участки.

Покрытие имеет прочное сцепление с подложкой, высокую жаростойкость, термостойкость и черную окраску. Введение углеродных и углеродсодержащих добавок удешевляет материал покрытия.

Список литературы

1. Патент РФ № 2138466, 27.09.99 Бюл. № 27.
2. А.Н. Красовский, Д.В. Новиков, Е.С. Васина, П.В. Матвейчикова, М.М. Сычев, Н.Н. Рожкова. Ближний порядок и фрактальная кластерная структура агрегатов микрочастиц титаната бария в композите на основе цианэтилового эфира поливинилового спирта // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. Вып. 12. С. 2479-2484.

КЕРАМИЧЕСКИЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЫСОКОБОРОТНЫХ МИНИТУРБОГЕНЕРАТОРНЫХ УСТАНОВОК

Осипов А.В., Иванова П.И., Мезенцева Л.П.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
e-mail: la_mez@mail.ru*

По оригинальной методике синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Al}(\text{OH})_3$, $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Y}(\text{OH})_3$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, где $x = 0.0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70$ и 1.0 , для дальнейшего получения керамических композитов на основе ортофосфата лантана (LaPO_4) и оксидов алюминия, иттрия и 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{OH})_3$ или $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ затем смешивали и добавляли раствор аммиака для получения соответствующих композиций в виде гелей. Исходные наноразмерные порошки предварительно прокаливали при 850°С в течение 2 ч для удаления воды и разложения гидроксидов. Нагрев осуществляли с высокой скоростью, чтобы избежать укрупнения частиц порошков за счет массопереноса. Полученные высокодисперсные порошки $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$, $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$ запрессовывали в

таблетки и спекали при температурах 1000–1300°C 24 ч и при 1600°C 1 ч для получения керамических композитов.

Синтез образцов с концентрацией оксидов алюминия, иттрия и циркония до 20 мол.%, термическое поведение, микроструктура керамических композитов и их химическая стойкость изложены в публикациях [1, 2].

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

Керамические композиты после спекания порошков в интервале 1000–1300°C показывают микротвердость 25–27 ГПа и открытую пористость 1–3 %.

Впервые измерена теплопроводность керамических композитов в интервале температур от комнатной до 250°C (таблица).

Таблица

Значения теплопроводности керамических образцов, обожженных при 1300°C (24 ч)

Состав	Теплопроводность, Вт/(м*К)					
	Температура, °С					
	комн.	50	100	150	200	250
LaPO ₄	4.80	4.72	4.37	4.12	3.72	3.31
0.8LaPO ₄ -0.2Al ₂ O ₃	9.50	9.49	9.10	8.60	8.20	7.73
0.3LaPO ₄ -0.7Al ₂ O ₃	26.1	26.1	24.3	23.1	21.0	19.8
0.8LaPO ₄ -0.2Y ₂ O ₃	29.5	29.3	28.2	28.0	27.8	27.8
0.3LaPO ₄ -0.7Y ₂ O ₃	2.45	2.42	2.29	2.11	1.95	1.78
0.8LaPO ₄ -0.2ZrO ₂	3.50	3.50	2.69	2.62	2.58	2.52
0.3LaPO ₄ -0.7ZrO ₂	2.72	2.71	3.32	2.92	2.8	2.65

Список литературы

1. Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. P. 427.
2. Mezentseva L.P., Osipov A.V., Akatov A.A. et al. // Glass Phys. Chem. 2019. P. 565.

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

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НИОБАТОВ И ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

Пийр И.В., Королева М.С., Краснов А.Г.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: ipiir@mail.ru*

Оксидные соединения со структурой типа пирохлора активно исследуются в плане поиска новых материалов эффективных для электрохимических приложений благодаря особенностям кристаллического строения, обеспечивающего многообразие составов. Электрические свойства и электрохимическое поведение оксидных пирохлоров зависят от электронного строения, состояния окисления катионов, дефектности катионных и анионных подрешеток. Интерес к электрохимическому поведению оксидных пирохлоров связан с потенциалом использования соединений как основы материалов для электрохимических датчиков, сенсоров, мембран, твердых электролитов, электродных материалов для ТОТЭ, электрохимического катализа.

В зависимости от состава, температуры и внешней атмосферы в оксидных пирохлорах проявляются электронная и ионная проводимости. Путем допирования в обе катионные подрешетки можно регулировать как электронную, так и ионную составляющие проводимости. Регулирование дефектной структуры путем изменения композиционного состава позволяет существенно влиять на электрохимические свойства соединений.

Сложные титанаты и ниобаты висмута со структурой пирохлора $\text{Bi}_2\text{M}^{+3}\text{NbO}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{M}^{+3,+2}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Zn, Mg, Ga, Fe, Cr, Mn, Cu, Ni}$) характеризуются катионным разупорядочением, 3d элементы распределяются по обеим катионным позициям. В случае титанатов структура оказывается более стабильной при дефиците висмута. По электропроводящим свойствам соединения являются полупроводниками с отличающимися на порядки значениями общей проводимости в зависимости от замещающего элемента. Для составов, содержащих медь и марганец в значительных количествах $\text{Bi}_{1.5}\text{M}^{+3,+2}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Mn, Cu}$) характерны довольно высокие значения проводимости и отличающиеся величины энергий активации в высоко- и низкотемпературных диапазонах. Проявление кислород-ионной проводимости в многокомпонентных титанатах и ниобатах висмута наряду с электронной было подтверждено результатами измерений проводимости в зависимости от $p\text{O}_2$, определением чисел ионного переноса (0.15-0.2 для титанатов, до 0.4 для ниобатов при 700 °С) и результатами исследования подвижности кислорода, определения коэффициентов диффузии и обмена методом температурно-программируемого изотопного обмена кислорода (ТРОЕ) [46,47]. Для титанатов и ниобатов висмута был установлен один путь миграции кислорода, доля подвижного кислорода, участвующего в обмене достигает 0.4. Температура начала активной миграции атомов кислорода в зависимости от состава пирохлоров находится в интервале 400-500 °С. Также, для многокомпонентных ниобатов и титанатов висмута выявлено изменение проводимости некоторых соединений во влажной среде в диапазоне температур до 500 °С.

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ МУНТ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ОКИСЛИТЕЛЯ

Поздеева Т.Ю., Порозова С.Е.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29
e-mail: pozdeevatu@gmail.com*

Перспективной разновидностью композиционных материалов (КМ) считаются материалы с углеродными нанотрубками (УНТ) в керамической матрице. Однако потенциальные возможности улучшения физико-механических свойств КМ могут быть реализованы только в случае равномерного распределения УНТ в матрице. При консолидации композиции возникает задача модификации поверхности гидрофобных УНТ. Один из вариантов такой модификации – жидкофазная эксфолиация в водном растворе окислителя [1].

Цель проведенного исследования – изучение влияния ультразвукового диспергирования многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в водном растворе персульфата аммония на состав полученных дисперсий.

В качестве исходного углеродного сырья использовали МУНТ торговой марки «Таунит» («НаноТехЦентр», г. Тамбов). Перед введением МУНТ в водную среду проводили отжиг при 300 °С для удаления загрязняющих веществ. Состав суспензии взят исходя из данных работы [1]. Ультразвуковое диспергирование (УЗД) проводили на установке УЗДН–2Т. Полученную дисперсию исследовали методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР–спектроскопии), рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

В результате УЗД в течение 30 мин. произошло расслоение жидкой фазы, на поверхности получена тонкая углеродсодержащая пленка. Выдержка в течение 7 суток с последующим УЗД в течение 5 мин приводит к получению более плотной пленки. КР–спектры пленок из свежеприготовленной суспензии и после выдержки существенно отличаются. В первом случае ярко выражены пики G и G', а также RBM–полоса, обусловленная радиальными колебаниями атомов углерода в стенке нанотрубки. Четкая выраженность этой полосы свидетельствует о наличии одностенных УНТ, так как в МУНТ радиальным колебаниям атомов углерода препятствуют стенки соседних трубок [2]. После выдержки данный пик отсутствует, интенсивность пиков значительно меньше, пики окислителя не определяются. Рассчитаны значения межслоевого расстояния и области когерентного рассеяния в МУНТ, установлено незначительное уменьшение количества слоев после выдержки. В пленке МУНТ наряду с кислородом зафиксировано наличие примеси серы.

Исходя из полученных результатов, следует вывод, что жидкофазная эксфолиация нанотрубок в водной среде окислителя способствует интенсивному процессу окисления, о чем свидетельствует наличие окисленной пленки, которая по результатам КР-спектроскопии содержит в себе не только многостенные, но и одностенные УНТ. Однако выбранный окислитель способствует сильному загрязнению нанотрубок серой, что, в свою очередь, требует дополнительных операций по их очистке.

Список литературы

1. Патент РФ № 2528985 С2. МПК С01В 31/02, В82В 3/00. Способ модифицирования углеродных нанотрубок / А.Г. Ткачев, А.В. Мележик, Т.П. Дьячкова, А.А. Аладинский. Оpubл. 20.09.2014 Бюл. № 26.

2. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок // Физическая инженерия поверхности. 2009. Т. 7. № 4. С. 351-373.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-33-90085.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВИЛЛЕМИТА

**Ротермель М.В.¹, Красненко Т.И.¹, Иванова И.В.¹, Титова С.Г.²,
Зайцева Н.А.³, Самигуллина Р.Ф.¹**

¹*ИХТТ УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91*

²*ИМет УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101*

³*УГТУ, 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30,*

e-mail: rotermel@ihim.uran.ru

Возможность дизайна новых функциональных материалов на основе виллемита Zn_2SiO_4 создаётся особенностями строения его кристаллической решётки и трансформациями электронной структуры при допировании. Кристаллическая структура ортосиликата цинка Zn_2SiO_4 образована чередующимися тетраэдрами $[SiO_4]$ и $[ZnO_4]$, в которых ионы-допанты замещают цинк или кремний в зависимости от своих валентностей и ионных радиусов. Введение в цинковую подрешётку ионов *s*- и *d*-элементов приводит к формированию новых спектроскопических характеристик. Так, твердый раствор $Zn_{2-2x}Co_{2x}SiO_4$ известен как синий пигмент «кобальт спектральный». Множество исследования последних лет посвящено получению люминофора зеленого свечения α - $Zn_2SiO_4:Mn$, находящему применение в различных оптоэлектронных устройствах. Тем не менее, данные разработки лишь обозначают направления дальнейших работ по причине их нерегулярности и неполноты сведений. В настоящей работе представлены оптимальная технология синтеза, установлены протяжённости твёрдых растворов замещения $Zn_{2-2x}M_{2x}SiO_4$ ($M = Mn, Cu, Ni, Mg$), исследованы их термические и спектроскопические свойства.

Обработка различных методов синтеза твердых растворов на основе ортосиликата цинка (твердофазный синтез, золь-гель синтез, метод соосаждения) показала, что оптимальными являются методы «мягкой химии», позволяющие получить однофазные образцы при 900 – 1000°C, что на 400 – 500°C ниже, чем при твердофазном синтезе. Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000 maxima, высокотемпературной камеры Shimadzu HA-1001, низкотемпературной камеры AntonPaar ТТК-450, базы порошковых стандартов PDF2, ICDD USA, release 2009. Термический анализ проведен в атмосфере воздуха (Setsys Evolution (Setaram)). Спектры UV-Vis сняты в интервале 190 – 900 нм, UV-2600 (Shimadzu).

Кристаллофосфор $Zn_2SiO_4:Mn$ представляет собой твердый раствор изовалентного замещения $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ при $x \leq 0.13$. При $x > 0.13$ происходит смена механизма дефектообразования: часть ионов марганца переходит из двухзарядного в трёхзарядное состояние, что коррелирует с появлением вакансий в подрешетке цинка. Концентрационное тушение люминесценции $Zn_2SiO_4:Mn$ связано с окислением части ионов-активаторов и диссипацией энергии возбуждения на дефектах структуры. При замещении цинка на никель и медь получены пигменты синей гаммы $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$, при введении магния – белый пигмент $Zn_{2-2x}Mg_{2x}SiO_4$. Протяженность этих твердых растворов составляет 15, 7.5 и 30 мол.%, соответственно. Коэффициенты объемного термического расширения для $Zn_{2-2x}M_{2x}SiO_4$ ($M = Mn, Cu, Ni, Mg$) в интервале температур от -180 до 800°C составляют $8.65 - 13.35 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Термическая и химическая стабильность твёрдых растворов на основе ортосиликата цинка в широком температурном интервале могут быть решающим обстоятельством при создании оптических материалов для работы в экстремальных условиях, например, в условиях Арктики и космоса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00189).

АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ LCM

Сгонов Н.М.

ООО «ЭНЕРГОАВАНГАРД»,
127287, г. Москва, ул. 2-я Хуторская, д. 38, стр. 15
e-mail: sgonov@eav.su

Темпы внедрения аддитивных технологий на отечественные предприятия увеличиваются с каждым годом, а сами технологии становятся все более изученными и понятными. В основном это относится к изготовлению изделий из металла и пластика. Однако про аддитивное производство изделий из керамики мало кому известно в России, несмотря на то, что это направление активно развивается за рубежом и пользуется большим спросом. Основной целью доклада является ознакомление с технологией LCM (Lithography-based Ceramic Manufacturing) – производством изделий из керамики методом послойного синтеза, а также возможными сферами ее применения. Процесс изготовления заключается в следующем: CAD-модель изделия в специальном программном обеспечении разрезается на 2D-слои и отправляется в систему послойного синтеза. С помощью системы подачи материала керамическая суспензия (смесь керамического порошка и связующего на основе фотополимера) поступает в ванну, где равномерно распределяется по поверхности с помощью рекоутера. Далее платформа построения опускается в ванну до полного соприкосновения. Снизу находится проектор ультрафиолетового излучения, который выборочно засвечивает сечение CAD-модели до момента фотополимеризации суспензии. Затем платформа поднимается, суспензия заново разравнивается с помощью рекоутера, платформа построения опускается и процесс повторяется до полного выращивания изделия.

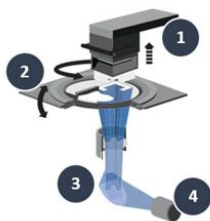


Рисунок 1. Принципиальная схема LCM-технологии компании Lithoz: 1) платформа построения; 2) ванна с суспензией; 3) оптическая система; 4) LED-проектор.

Полученная «green-модель» в дальнейшем проходит традиционные этапы постобработки: сушка, дебайнинг (удаление связующего) и спекание для уплотнения керамических частиц и получения требуемых характеристик конечно изделия.

Основными преимуществами данной технологии является получение изделий со сложной геометрией, которые нельзя получить традиционными методами. Речь идет о сетчатых структурах, внутренних каналах и отверстиях до 100 мкм, тонких стенках до 50 мкм, элементах сложной конфигурации, а также о достижении точности изготовления до 30-40 мкм [1]. При этом нет необходимости изготавливать дорогостоящую оснастку, что значительно снижает себестоимость продукции. В итоге время на проведение НИР и НИОКР сокращается в разы, что позволяет выводить на рынок инновационную конкурентоспособную продукцию в кратчайшие сроки.

Список литературы

1. М.К. Романов, Л.И. Журавлева. Анализ технологической и экономической целесообразности применения аддитивных технологий при изготовлении керамических деталей // Стекло и керамика. 2019. № 9.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОКСИДЕ $\text{BiCu}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Ta}_2\text{O}_8$.

Секушин Н.А.¹, Жук Н.А.²

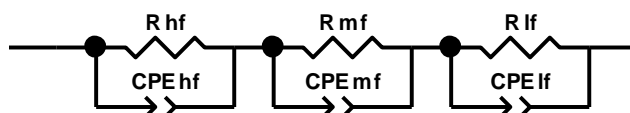
¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: nsekushin@inbox.ru

²Сыктывкарский государственный университет,
167001, г. Сыктывкар, Октябрьский пр., д. 55

Интерес к сложным многокомпонентным оксидам со структурой пирохлора обусловлен их ионной проводимостью. Известны медьсодержащие соединения с достаточно быстрым при комнатной температуре (t) переносом катионов Cu^+ , что приводит к «гигантской диэлектрической проницаемости» этих материалов [1].

В представленной работе осуществлен синтез твердофазным методом $\text{BiCu}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Ta}_2\text{O}_8$. Присутствие единственной фазы пирохлора установлено методом РСА. Электрофизические свойства были изучены в температурном интервале от 25 до 450 °С. Основные исследования были выполнены методом импеданс-спектроскопии (ИС) в частотном диапазоне от 1 Гц до 1 МГц (импедансметр, совмещенный с потенциостатом, Z-1000P, Elins, г. Черноголовка, Московская обл.). С помощью этого же прибора были получены вольтамперные характеристики (ВАХ) образцов и кинетические кривые.

Методом ИС было установлено, что в данном материале наблюдаются 3 поляризационных процесса: высокочастотный hf , среднечастотный mf и низкочастотный lf . С помощью программы ZView2 была построена эквивалентная схема образца в виде обобщенно трехзвенной модели Войта.



Проведенное исследование позволило отнести hf к электронной поляризации объема, mf и lf – к иономиграционной поляризации за счет подвижных катионов меди и анионов кислорода, соответственно.

С помощью ИС при $t > 400$ °С обнаружена инверсия знака емкости образца в области низких частот (менее 10 Гц). Это указывает на электродный электрохимический процесс. С целью исследования этого явления были измерены ВАХ в диапазоне потенциалов от 0 до 2 В и в интервале температур от 25 до 450 °С. Проведен анализ нелинейной составляющей ВАХ, на основании которого определена величина электродного потенциального барьера E . При температурах от комнатной до 250 °С $E = -150$ мВ. При $t > 250$ °С происходит скачок высоты барьера и изменение его знака ($E = +10$ мВ). Это можно объяснить тем, что при $t < 250$ °С перенос заряда осуществляют катионы меди Cu^+ и электроны e^- . В электрическом поле эти заряды двигаются в противоположных направлениях. Вследствие этого может возникнуть слой с нулевой концентрацией носителей заряда, который формируется около анода. При температуре выше 250 °С появляется кислородная ионная проводимость, которая подавляет катионную проводимость. В этом случае все носители заряда имеют одинаковый знак, что не позволяет формироваться обедненному слою. Вследствие этого высота потенциального барьера уменьшается на порядок. Исследование кинетики

тока через образец показало, что при $t > 400$ °С возможен электрический пробой образца.

Список литературы

1. N.A. Sekushin, L.A. Koksharova, N.A. Zhuk. Impedance spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Letters on Materials. 2020. V. 10. № 1. P. 72-77.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СЕГНЕТОПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА – ПОЛИМЕР ДЛЯ ГИДРОАКУСТИЧЕСКИХ ПРИЕМНЫХ УСТРОЙСТВ

Смотряков В.Г., Еремкин В.В., Ситало Е.И., Лутохин А.Г.

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 194
e-mail: smotr@ip.rsu.ru*

Объектом исследования являются композиционные материалы сегнетопьезоэлектрическая керамика – полимер с типом связности 0-3, представляющие собой керамический порошок, равномерно распределенный в полимерной матрице.

Цель работы – изучение процессов межфазных взаимодействий, их влияния на пьезоэлектрические свойства в высокоэластичных композиционных структурах, установление закономерностей, определяющих объемно-чувствительные пьезоэлектрические характеристики композитов, создание эффективных пьезоэлектрических материалов для гидроакустических приемных устройств.

В процессе работы проводилась разработка метода получения анизотропных сегнетопьезоэлектрических керамик, разработка методик приготовления совершенных керамических порошков и композиционных материалов на основе термопластичных фторполимеров, исследование композиционных материалов на основе титаната свинца-кальция.

В результате исследования установлены зависимости гидростатических параметров композитов от степени наполнения, гранулометрического состава, пьезоэлектрической анизотропии активной фазы и упругих свойств полимерной матрицы. Получены композиционные материалы на основе керамики системы ТС-ТК (титанат свинца-кальция) и термопластичных фторполимеров Ф-2МЭ, Ф-62, Ф-2Н (ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург) со степенью наполнения керамической фазой от 30 до 60 % об. Построены зависимости гидростатических пьезоэлектрических модулей g_h и d_h и коэффициента качества $g_h \cdot d_h$ от степени наполнения композита для полимеров Ф-62 и Ф-2МЭ при различном среднем размере керамической частицы. Установлено, что максимальные значения $g_h = 119.1 \cdot 10^{-3}$ В·м/Н и коэффициента качества $g_h \cdot d_h = 6074 \cdot 10^{-15}$ м²/Н достигаются для полимера с большей упругой податливостью (Ф-62) при степени наполнения 60 % об. и использовании гранулированного наполнителя. Эти результаты соответствуют лучшим зарубежным литературным данным [1,2] для композиционных материалов «керамика-полимер» с типом связности 0-3.

Полученные композиционные материалы предназначены для использования в гидроакустических приемных устройствах.

Список литературы

1. Han K. Colloidal processing for improved piezoelectric properties of flexible 0-3 ceramic-polymer composites / K. Han, A. Safari, R.E. Riman // J. Amer. Ceram. Soc. 1991.

V. 74. № 7. P. 1699-1702.

2. Improved piezoelectrics for hydrophone applications based on calcium-modified lead titanate/poly(vinylidene fluoride) composites / C. Gui, R.H. Baughman, Z. Iqbal et al. // Sensors and Actuators A. 1998. V. 65. P. 76-85.

Research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State assignment in the field of scientific activity, Southern Federal University, 2020).

ШЛИКЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ НА УУКМ

Синицын Д.Ю.¹, Аникин В.Н.², Ерёмин С.А.¹, Швецов А.А.³, Бардин Н.Г.³

¹*Национальный исследовательский университет «Московский институт стали и сплавов» (НИТУ «МИСИС»), 119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4,
e-mail: mail.misis.ru*

²*Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт тугоплавких металлов и твердых сплавов (ВНИИТС),
117638, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 56
e-mail: vniits@rambler.ru*

³*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (РХТУ),
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9
e-mail: pochta@muctr.ru*

С каждым годом возрастают эксплуатационные требования к материалам, применяемым в ракетно-космической технике (РКТ). Возникает потребность в создании материалов, способных стабильно работать в условиях одновременного воздействия механических и тепловых нагрузок. Большое распространение в качестве материала для элементов РКТ получил УУКМ (углерод-углеродный композиционный материал). Он применяется в качестве отдельных элементов аэрокосмических транспортных средств: частей и сопел ракетных газотурбинных двигателей (ГТД), кромок несущих поверхностей и обшивке гиперзвуковых самолетов. Его применение обусловлено высокой удельной прочностью и жесткостью при низкой плотности, высокому модулю упругости, что снижает конечный вес аппарата и расходы на топливо.

При всех своих достоинствах УУКМ активно окисляется кислородом выше 370 – 400°C [1].

Поэтому требуется нанесение теплозащитных покрытий, способных защитить элемент РКТ от окисления. Покрытия должны иметь высокую теплопроводность, коэффициент линейного термического расширения (КТЛР), близкий к КТЛР подложки, высокую прочность и трещиностойкость. Образование стекловидных высоковязких пленок может дополнительно повысить жаростойкость за счет залечивания трещин и отражения теплового потока [2].

Указанным выше требованиям удовлетворяют бескислородные ультравысокотемпературные керамические материалы (УВТК), имеющие высокую твердость, жаропрочность, коррозионную стойкость, теплопроводность и износостойкость благодаря ковалентному типу связи [3].

В ходе работы были исследованы следующие составы, мас. %: (1) – 55 ZrB_2 + 25 $MoSi_2$ + 20 SiC (ZSM25); (2) – 50 ZrB_2 + 30 $MoSi_2$ + 20 SiC (ZSM30) и (3) – 45 ZrB_2 + 35 $MoSi_2$ + 20 SiC (ZSM35). Проведена отработка режимов термообработки покрытий шликерно-обжиговой технологии, включающих высокотемпературный отжиг и

уплотнение с использованием метода горячего прессования, и подобран оптимальный подслоя жаростойких покрытий.

Установлено, что по результатам оценочных испытаний на жаростойкость на плазматроне «мультиплаз 2500-м» при воздействии высокоэнтальпийного потока на поверхности покрытий ZSM30 и ZSM25 (рисунок 1 б – г) образуется стекловидная плёнка состава $ZrSiO_4$, успешно защищающая материал подложки.

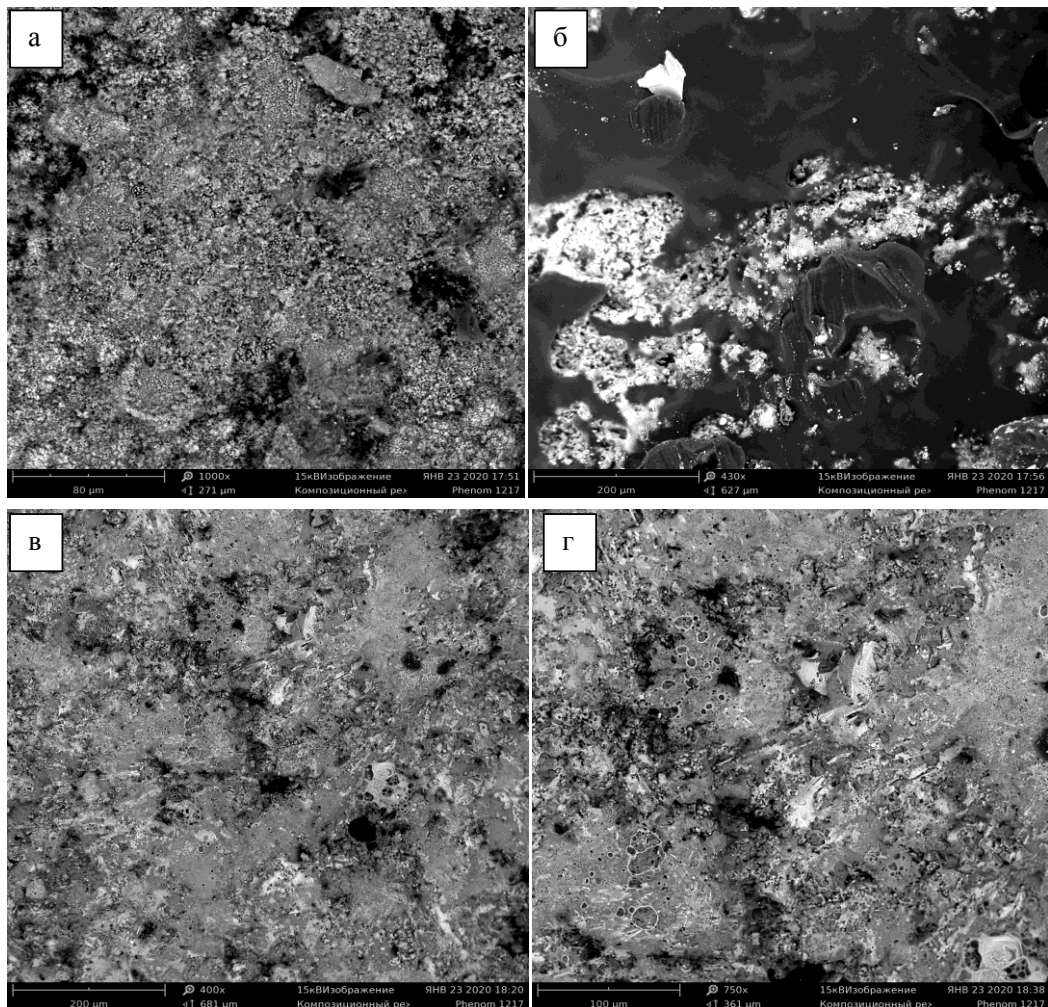


Рисунок 1 – Микроструктура покрытий ZSM35 (а) (увеличение 1000), ZSM30 (б) (увеличение 430) и ZSM25 (в, г) (увеличение 400 и 750 соответственно) после испытаний на жаростойкость.

Установлено, что покрытие состава (1) удовлетворяет условиям оценочных испытаний в течение 20 с под углом воздействия 450 на жаростойкость, предположительно, работая за счет образования высоковязкой стекловидной пленки $ZrSiO_4$ [4].

Список литературы

1. Zhang, M. Effect of vacuum thermal cyclic exposures on the carbon/carbon composites / M. Zhang, K. Li, X. Shi [et al.] // Vacuum. 2015. Vol. 122. № А. P. 236-242.
2. Zmij, V. Complex protective coatings for graphite and carbon-carbon composite materials / V. Zmij, S. Rudenkyi // Materials Sciences and Applications. 2015. Vol. 6. № 1. P. 879-888.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их

переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3–33.

4. Eakins E. Toward oxidation resistant ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics / Eakins E.; Jayaseelan, D.D.; Lee, W.E [et.al.] // Metall. Mater. Trans. A. 2011. V. 42. P. 878–887.

ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ПОВЕРХНОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА (HfB₂-30ОБ.%SiC)-5 ОБ.%Y₃Al₅O₁₂ СВЕРХЗВУКОВОГО ПОТОКА ДИССОЦИИРОВАННОГО ВОЗДУХА

Симоненко Е.П.¹, Гордеев А.Н.², Симоненко Н.П.¹, Колесников А.Ф.², Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31

²Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН,
119526, г. Москва, пр. Вернадского, д. 101, корп. 1

Проблеме разработки материалов состава MB₂-SiC (M=Zr, Hf), перспективных для применения при аэродинамическом нагреве до температур ~2500°C, посвящены усилия многочисленных научных групп [1]. Одним из недостатков подобных материалов является отслоение окисленного слоя из-за фазовых превращений продуктов окисления – ZrO₂/HfO₂. Решением может быть модифицирование состава керамики компонентами, способными стабилизировать оксид гафния в кубической или тетрагональной модификациях. В работе [2] показано, что при температуре >1900°C из состава Y₃Al₅O₁₂ может быть отогнан более летучий Al₂O₃, остающийся же Y₂O₃ может быть израсходован на стабилизацию продукта окисления HfB₂. В настоящей работе с применением золь-гель технологии синтезирован композиционный порошок HfB₂-SiC-Y₃Al₅O₁₂. На полученный при горячем прессовании керамический материал (ρ=95%) воздействовано сверхзвуковым потоком диссоциированного воздуха в течение 2000 с. Показано, что не происходит катастрофического разрушения образца при температурах ~2550°C, потеря массы составила 1.7%.

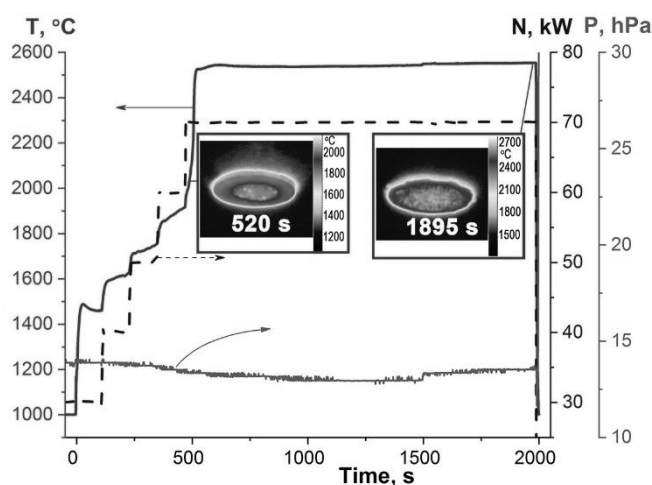


Рисунок 1. Изменение средней температуры поверхности образца (HfB₂-30об.%SiC)-5 об.%Y₃Al₅O₁₂ в зависимости от параметров плазмохимического воздействия.

Список литературы

1. E.P. Simonenko, D.V. Sevast'yanov, N.P. Simonenko et al. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications // Russ. J. Inorg. Chem. 2013 V. 58(14). 1669–1693. doi: 10.1134/S0036023613140039.
2. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko et al. Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine yttrium aluminum garnet // J. Alloy Compd. 2018. V. 764. 397-405. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.060.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 17-73-20181.

ОСОБЕННОСТИ КОНСОЛИДАЦИИ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $\text{HfB}_2\text{-SiC}$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФЕНОМ

Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31*

Ультравысокотемпературные керамические материалы (УНТС) на основе диборидов циркония или гафния, модифицированные карбидом кремния, признаны чрезвычайно перспективными для применения в условиях повышенных температур (в том числе при температурах $\sim 2000\text{-}2500^\circ\text{C}$) в кислородсодержащей газовой среде [1]. В частности, подобные материалы предлагается применять при создании острых кромок крыльев или носовых частей гиперзвуковых летательных аппаратов, имеющих радиус кривизны порядка единиц или десятых долей миллиметров. Комплекс положительных свойств УНТС на основе $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{-SiC}$ делает их привлекательными и для разработки некоторых керамических деталей для двигательных установок. Оптические свойства и высокая теплопроводность $\text{ZrB}_2/\text{HfB}_2$ позволяют рассматривать керамику на их основе в качестве материалов поглотителей солнечной энергии. Повышенная электропроводность таких материалов, в том числе при высоких температурах, выдвигает их как кандидатов для создания керамических топливных элементов.

Однако положительные свойства материалов $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{-SiC}$ (высокие температуры плавления и фазовая стабильность компонентов в широком интервале температур, теплопроводность, стойкость к окислению) не позволяют не учитывать такие значимые недостатки, как низкая трещиностойкость и недостаточная термостойкость. Для нивелирования этих отрицательных свойств в некоторых литературных источниках предлагается вводить в состав УНТС углеродные материалы [2].

В настоящей работе изучено влияние введенных наночастиц оксида графена (GO) при жидкофазном синтезе промежуточного продукта – композиционного порошка $\text{HfB}_2\text{-(SiO}_2\text{-C)-C}_{\text{GO}}$ – на процесс реакционного горячего прессования материалов состава $(\text{HfB}_2\text{-}30\text{об.}\%\text{SiC})\text{-xG}$ ($x=0, 0.5, 1$ и 2 об. %). Установлено, что в ходе горячего прессования при температуре 1800°C (время выдержки 30 мин) и приложенном давлении 30 МПа происходит не только синтез нанокристаллического карбида кремния, но и восстановление оксида графена. Показано, что в присутствии графена достигается полное уплотнение материала, для некоторых образцов плотность превосходит 100% из-за восстановления примесей оксида гафния на поверхности частиц HfB_2 до HfC . Исследована микроструктура, элементный и фазовый состав полученных керамических материалов, изучено их термическое поведение в токе воздуха при $20\text{-}1400^\circ\text{C}$.

Список литературы

1. E.P. Simonenko, D.V. Sevast'yanov, N.P. Simonenko, V.G. Sevast'yanov, N.T. Kuznetsov. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58(14). 1669–1693. DOI: 10.1134/S0036023613140039.
2. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. ZrB₂/HfB₂-SiC ultra-high-temperature ceramic materials modified by carbon components: The review // Russ. J. Inorg. Chem. 2018, V. 63(14). 1772–1795. DOI: 10.1134/S003602361814005X.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-01-00056, исследование методами РФА и РЭМ выполнено с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРОШКООБРАЗНЫХ $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Смирнова М.Н., Копьева М.А., Никифорова Г.Е., Кецко В.А.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 3
e-mail: ketsko@igic.ras.ru*

В последние годы активно ведется поиск новых функциональных материалов для устройств магнитооптики. Среди материалов, которые могут быть использованы для этих целей по совокупности таких характеристик, как низкие поля переключения намагниченности между стабильными состояниями, высокая оптическая прозрачность в заданной спектральной области в сочетании с сильными магнитооптическими эффектами наиболее высокими свойствами обладает феррогранат церия ($Ce_3Fe_5O_{12}$). Однако в виде монокристаллов или керамики из-за большого ионного радиуса Ce^{3+} (1.14 Å) $Ce_3Fe_5O_{12}$ не существует. В связи с этим особую актуальность приобретает возможность получения гомогенных церий-замещенных феррогранатов с предельно возможным содержанием Ce^{3+} , например, путем замещения части ионов Y^{3+} в $Y_3Fe_5O_{12}$ на Ce^{3+} .

Нами методом сжигания геля синтезированы церий-замещенные феррогранаты состава $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ ($0.0 < x \leq 0.7$). Показано, что в процессе кристаллизации $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ при $700^\circ C$ в течение 2 часов при давлении $\approx 10^{-2}$ Па предельно возможное замещение Y^{3+} на Ce^{3+} при соотношении $Fe^{3+}: Ga^{3+}$, равном 1:1, составляет 16.7%. Установлено, что после синтеза в вакууме и последующей изотермической выдержкой на воздухе при 800° в течение 5 часов в $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ не наблюдается образование примесных фаз.

Выявлено, что $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ ($0.6 \leq x \leq 0.7$) являются не однофазными и состоят из церий-замещенного феррит граната и сложного оксида иттрия церия ($(Y_{0.6}Ce_{0.4})_2O_{3.4}$).

Показано, что температура Кюри, удельная намагниченность и магнитная восприимчивость в $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$, полученных после кристаллизации в вакууме и последующего отжига на воздухе, существенно выше по сравнению с образцами, отожженными в вакуумной печи при давлении $\approx 10^{-2}$ Па. Так, значение величины удельной намагниченности вблизи температуры жидкого азота увеличилось с 4,3 до 4,7 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ (на 19%). Величина температуры магнитного фазового превращения T_C «магнитный порядок – магнитный беспорядок» увеличилась от 340 до 360 К (на 6%) (Для более точного определения T_C использована зависимость $\sigma^2 = f(T)$).

Эффективная температура Кюри – Вейсса изменилась от $\Theta_{\text{tff}} = |- 570|$ К до $\Theta_{\text{tff}} = |- 650|$ К (на 14%).

Очевидно, это связано с тем, что при отжиге на воздухе в $\text{Y}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_{12}$ уменьшилось количество вакансий в подрешётке кислорода. Произошло снижение уровня дефектов кристаллической структуры и более совершенное кристаллическое упорядочение. Поскольку магнитная элементарная ячейка, даже в случае сложных магнитных структур, не совпадающая по размерам с элементарной кристаллической, неразрывно связана с ней, то имеет место усиление обменных магнитных взаимодействий как ближних, так и дальних координационных сфер. В результате это приводит к увеличению температуры перехода в парамагнитное состояние T_C , увеличению удельной намагниченности.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 19-08-00643.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ МАГНЕЗИАЛЬНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ АТОМНОГО И КОСМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Соколова С.М.

*Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
675000, Амурская обл., г. Благовещенск, пер. Рёлочный, д. 1
e-mail: sokol@ascnet.ru*

Керамика на основе окиси магния обладает самыми высокими диэлектрическими свойствами. Но эти свойства теряются в атмосферных условиях благодаря способности оксида адсорбировать воду. В условиях космического вакуума влияние влажности исключается, и диэлектрические свойства сохраняются на высоком уровне. Материалы из окиси магния обладают высокой радиационной стойкостью и не теряют свойств при облучении[1].

Проводимость MgO кислородная.

Резонансная частота колебаний иона кислорода в керамических структурах MgO определяется по формуле [2]:

$$\omega_0^2 = \frac{q^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon_\infty R^3 m},$$

где q – заряд; $\pi=3,14$; ϵ_0 – электрическая постоянная; R – область релаксации; m – масса.

Различия в величине области релаксации могут определяться технологическими параметрами производства керамики – дисперсностью помола, температурой обжига и др.

Учитывая, что резонансная частота кислорода при изменении величины области релаксации R от $4,2 \cdot 10^{-10}$ м до $1 \cdot 10^{-6}$ м находится в области $\omega_0 = 10^{13} \div 10^8 \text{ с}^{-1}$ $\gg b = 2,39 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, можно заключить, что колебания иона кислорода в керамике MgO носят упругий резонансный характер и диэлектрические характеристики описываются формулами для этой области [3,4].

По теории вынужденных колебаний для керамики MgO , обладающей кислородной проводимостью, теоретические расчеты показывают, что все электротехнические параметры (γ , ϵ' , ϵ'' , $\text{tg}\delta$) в области поляризации при частотах до 10^{14} с^{-1} не противоречат экспериментальным результатам при величине зоны релаксации $R \sim 10^{-10} \div 4,2 \cdot 10^{-10}$ м. Такая величина области, как показано [2], является реальной для кристаллических структур MgO . Вынужденные колебания при этом носят упругий резонансный характер и переходят в релаксационный режим колебаний при $R > 10^{-6}$ м.

Из полученных диэлектрических закономерностей определяются оптические характеристики, важные для космического материаловедения, что позволяет экспериментальные результаты, полученные для материалов для атомной энергетики, распространить на материалы для космоса.

Список литературы

1. Будников П.П., Булавин И.А., Выдрик Г.А., Костюков Н.С. и др. Новая керамика. М.: Стройиздат, 1969. 311 с.
2. Еремин И.Е., Еремина В.В., Костюков Н.С. Моделирование электронно-атомной структуры конденсированных диэлектриков. Научно-практическое издание. Благовещенск: АмГУ, 2006. 100 с.
3. Костюков Н.С., Щербакова Е.В., Соколова С.М. Анализ частотных характеристик неорганических диэлектриков с одним типом релаксаторов // Электричество. 2015. № 7. С. 62-66.
4. Костюков Н.С., Соколова С.М. Диэлектрические потери в микролите при наличии нескольких релаксаторов // Электричество. 2014. № 3. С. 62-66.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНЗАМЕЩЕННОГО ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ

Стариков А.Ю., Клыгач Д.С., Вахитов М.Г., Живулин В.Е., Винник Д.А.

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76
e-mail: starikov-andrey@mail.ru*

Целью представленной работы является исследование электрофизических свойств полученного твердофазной реакцией синтеза титанзамещенного гексаферрита бария.

Использование полученного таким образом материала во многом будет зависеть от его свойств, которые обусловлены введением определенных элементов. Во многих статьях описываются электромагнитные свойства, зависимость диэлектрической и магнитной проницаемости от частоты, а также магнитные свойства гексаферрита с использованием различных примесей [1-3]. Значительное увеличение диэлектрической и магнитной проницаемости и их нелинейная зависимость от частоты объясняется тем, что при введении в кристалл ионов другого материала увеличивается ионная поляризация. Это, в свою очередь, приводит к увеличению диэлектрической и магнитной проницаемости.

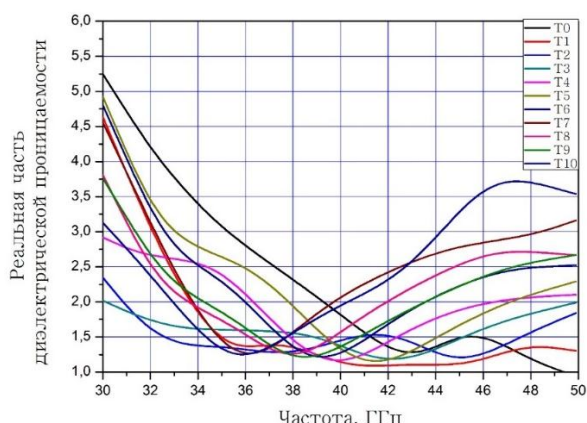


Рисунок 1. Зависимость реальной $Re(\epsilon)$ части диэлектрической проницаемости от частоты

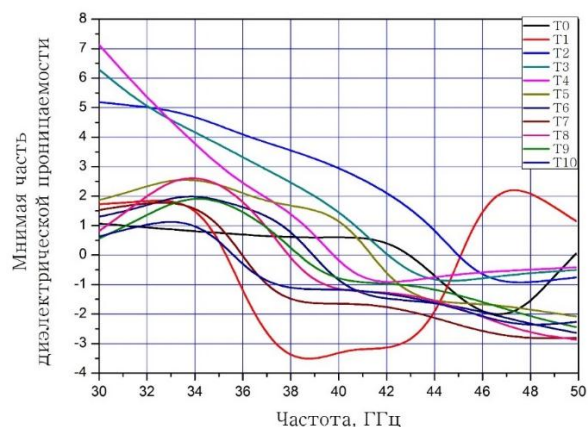


Рисунок 2. Зависимость мнимой $Im(\epsilon)$ части диэлектрической проницаемости от частоты

Основное влияние на диэлектрическую проницаемость оказывает введение иона титана в диапазоне частот 30-50 ГГц. В этом диапазоне частот основной вклад в поляризацию дает дипольная поляризация. Поскольку дипольный момент пары Ti^{+4} и O^{-2} в 2,5 раза больше, чем у Fe^{+3} и O^{-2} . Для сравнения, если рассматривать гексаферрит бария с алюминием в том же диапазоне частот, то на низких частотах введение алюминия не оказывает никакого влияния. Поскольку дипольный момент для пары Al^{+3} и O^{-2} практически равен дипольному моменту Fe^{+3} и O^{-2} .

Список литературы

1. S.-E. Lee, Mater. Lett. 187 (2017) 94-97.
2. S. Pignard, J. Magn. Mater. 260 (2003) 437-446.
3. S.S.S. Afghahi, J. Magn. Mater. 419 (2016) 386-393.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00716 и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД-5612.2021.4)

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ВАРИСТОРНЫЕ СВОЙСТВА ZnO-КЕРАМИКИ

Тихомирова Е.Л., Громов О.Г., Савельев Ю.А.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН, 184209, г. Апатиты, Академгородок, д. 26А
e-mail: e.tikhomirova@ksc.ru*

ZnO-варисторы, предназначенные для защиты приборов и оборудования от импульсных и коммутационных перенапряжений [1], в промышленном масштабе выпускаются с напряжением пробоя $U_b = 0.2-0.5$ кВ·мм⁻¹. Для высоковольтных линий электропередач необходимы варисторы с $U_b \geq 3$ кВ·мм⁻¹, коэффициентом нелинейности $\alpha \geq 50$ и плотностью тока утечки $I_{ут} = 0.1-0.5$ мкА·см⁻².

Варисторные свойства керамики зависят от состава. Нами разработана высоковольтная варисторная керамика состава (мас%): ZnO - 80, Bi₂O₃ - 5.83, Sb₂O₃ - 2.62, Al₂O₃ - 4.66, Co₃O₄ - 3.80, NiO - 3.09. Она обладает $U_b = 3.5$ кВ·мм⁻¹, $\alpha = 54$ и $I_{ут} \leq 0.1$ мкА·см⁻² [2]. В качестве источника ZnO использовали Zn(NO₃)₂·6H₂O (х.ч.). В данной работе проведены исследования по влиянию на варисторные свойства керамики замены Zn(NO₃)₂·6H₂O марки (х.ч.) на марку (ч.) и введения анионных и катионных примесей.

Установлено, что при использовании Zn(NO₃)₂·6H₂O (ч.) керамика с содержанием 80 мас% ZnO имеет $U_b = 2.9$ кВ·мм⁻¹ (относительно низкое значение), $\alpha = 48$, $I_{ут} = 0.3$ мкА·см⁻², а с содержанием 75 мас% ZnO - $U_b = 3.85$ кВ·мм⁻¹, $\alpha = 55$, $I_{ут} = 0.4$ мкА·см⁻². Анионные и катионные примеси вводили в состав керамики ZnO -75 мас% с целью понижения $I_{ут}$ и повышения U_b и α .

Анионные примеси Cl¹⁻, F¹⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ вводили в количестве 0.05-0.5 мас% в раствор исходных компонентов в виде 10 %-ных HCl, HF, H₂SO₄, H₃PO₄. Установлено, что: Cl¹⁻ повышает U_b до 4.20 кВ·мм⁻¹ и $I_{ут}$ до 0.6 мкА·см⁻², а α снижает до 30; F¹⁻ снижает U_b до 2.58 кВ·мм⁻¹ и α до 41, а $I_{ут}$ повышается до 2.1 мкА·см⁻²; SO₄²⁻ снижает U_b до 3.14 кВ·мм⁻¹ и α до 44, а $I_{ут} = 0.3$ мкА·см⁻²; PO₄³⁻ резко увеличивает $I_{ут}$ до 2.6-35 мкА·см⁻². Вывод: анионные примеси ухудшают варисторные свойства керамики.

Катионные примеси Li¹⁺, Na¹⁺, K⁺, Cs¹⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ вводили в порошковую смесь исходных компонентов в виде нитратов в количестве 0.05 - 0.3

мас% в пересчете на соответствующие оксиды. Установлено, что введение 0.05 мас% Li_2O вызывает короткое замыкание при замере величины U_b . Примеси Na^{1+} , K^+ , Cs^{1+} , Mg^2 снижают U_b и α , увеличивают $I_{\text{ут}}$. Введение 0.05 мас% SrO повышает α до 82, снижает U_b до $3.52 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$ и $I_{\text{ут}}$ до $0.3 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$. Введение 0.15 мас% CaO способствует увеличению U_b до $4.64 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$, α до 68 и снижению $I_{\text{ут}}$ до $0.1 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$. При добавке 0.1 мас% BaO α возрастает до 84, $I_{\text{ут}}$ уменьшается до $0.3 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$, U_b понижается до $3.52 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$. Добавка 0.3 мас% BaO обеспечивает увеличение U_b до $4.9 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$, при этом α снижается до 64 и $I_{\text{ут}}$ уменьшается до $0.1 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$.

Вывод: катионные примеси щелочных металлов и Mg^{2+} ухудшают, а примеси Ca^{2+} и Ba^{2+} улучшают варисторные свойства ZnO -керамики.

Список литературы

1. Гасанли Ш. М., Харирчи Ф., Самедова У. Ф. // Электрон. обраб. материалов. 2016. Т. 52. № 1. С. 127–131.

2. Громов О.Г., Тихомирова Е.Л., Савельев Ю.А. Зависимость свойств высоковольтной варисторной ZnO -керамики от содержания оксидов сурьмы и никеля. // ЖПХ. 2019. Т. 92. Вып. 9. С.1150-1156. DOI:10.1134/S00444618909007X.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАЛИЙЖЕЛЕЗОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА И ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

Тюрнина Н.Г.¹, Тюрнина З.Г.¹, Синельщикова О.Ю.¹, Свиридов С.И.¹,
Тумаркин А.В.²

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2*

² *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина)
197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5
e-mail: turnina.zg@iscras.ru*

В последние годы композитные материалы, представляющие собой упруго связанные слои или частицы ферромагнетиков и сегнетоэлектриков в твердотельной матрице привлекают все больше внимания исследователей в связи с большим на 1-2 порядка значением магнитоэлектрического эффекта в них ($\alpha = 0.1\text{--}1 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{Э}^{-1}$), чем в известных однофазных мультиферроиках [1,2]. Данные значения достаточны для их применения в датчиках магнитного поля, устройствах записи и хранения информации и т.п. Тем не менее, несмотря на изученных составов, поиск оптимального магнитоэлектрического материала, сочетающего в себе высокие ферромагнитные и сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур остается актуальной задачей.

Целью представленной работы было исследование процессов формирования композитного мультиферроидного материала на основе магнитного калийжелезосиликатного стекла и титаната бария.

В качестве компонентов композита использовались магнитное стекло ($\text{K}_2\text{O}\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, сокращенно KFeSi), полученное по методике, описанной в статье [3] и наноразмерный порошок титаната бария-стронция состава $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$ (BST), синтезированный по глицин-нитратной методике, подробно изложенной в работе [4].

Исходные компоненты, взятые в различном соотношении (10, 20, 30 и 50 вес. % BST), смешивались и измельчались в планетарной мельнице, после чего прессовались в таблетки, и подвергались термообработке при температурах от 580 до 650°C, с

выдержкой от 20 до 60 мин. По результатам проведенных обжигов был выбран режим при котором не происходит видимого оплавления образцов. В полученных плотных стеклокерамических образцах по данным РФА присутствуют следующие кристаллические фазы: $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, Fe_3O_4 (магнетит) и $BaSiTi_4O_{11}$. Резонансным методом проведено исследование диэлектрической проницаемости синтезированных образцов, которое позволяет сделать вывод об эффективности полученных композитов для создания нелинейных электрических структур.

Список литературы

1. Ortega, N., Kumar A., Scott J.F., Katiyar R.S. // J. Phys.: Condens. Matter. 2015. V. 27. P. 504002-23.
2. Ma J., Hu J., Li Z., Nan C.W. // Adv. Mater. 2011. V. 23. P. 1062-1087
3. Свиридов С.И., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г., и др.// Физика и химия стекла. 2017. Т.43. №1. С. 41-49
4. Бельшева Д.Н., Синельщикова О.Ю., Тюрнина Н.Г., и др. // Физика твердого тела, 2019, Т.61, №12. С. 2364-2368

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-07-00600 А

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ КЕРАМИКИ $La_{0,5}Sr_{1,5}Ti_{0,75}Ni_{0,25}O_4$ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Упорова А.М.^{1,2}, Деева Ю. А.^{1,2}, Мирзорахимов А.А.², Бажал В.В.²,
Кадырова Н.И.¹, Чупахина Т.И.^{1,3}**

¹*ИХТТ УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91*

²*Уральский Федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19*

³*Уральский государственный горный университет,
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30*

Диэлектрическая проницаемость является одним из основных параметров вещества, используемого при разработке емкостных устройств, в связи с чем применение материалов с высокой диэлектрической проницаемостью позволяет существенно снизить их физические размеры.

Получение твердого раствора состава $La_{0,5}Sr_{1,5}Ti_{0,75}Ni_{0,25}O_4$ осуществляли по прекурсорной методике, описанной в [1]. Термическую обработку проводили 8 ч при 950°C, затем прессовали в таблетки и спекали при температуре 1200°C. Термобарическую обработку (ТБО) проводили при давлении 25 кБар и $t = 1000$ °C. На рисунке 1 представлены РЭМ – снимки поверхности полученных керамических образцов.

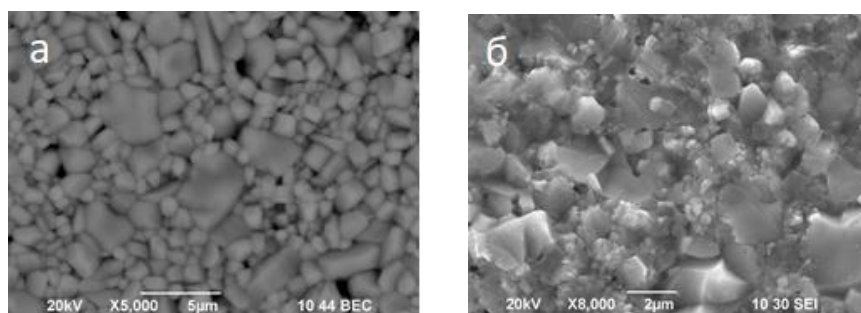


Рисунок 1. РЭМ – снимок поверхности керамики состава $La_{0,5}Sr_{1,5}Ni_{0,25}Ti_{0,75}O_4$ до (а) и после (б) ТБО.

Исследована зависимость диэлектрической проницаемости керамики состава $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ti}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_4$ (рисунок 2) от частоты в интервале от 1 Гц до 1 МГц. Была исследована зависимость тангенса диэлектрических потерь от частоты.

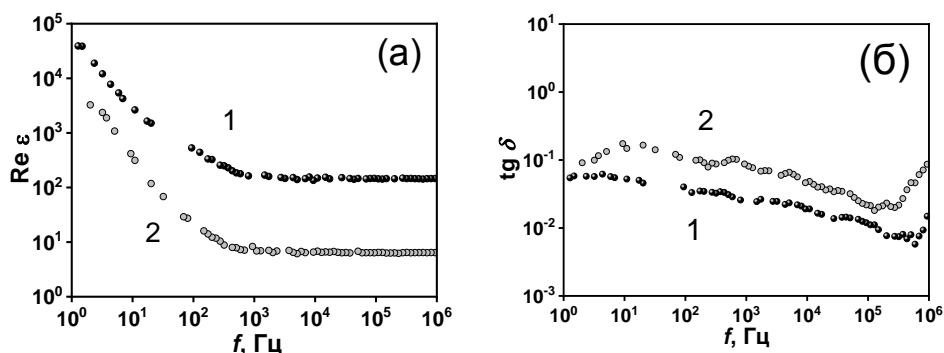


Рисунок 2. Зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса диэлектрических потерь (б) от частоты при комнатной температуре для образцов до (1) и после (2) ТБО.

Установлено, что термобарическая обработка приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и снижению тангенса диэлектрических потерь.

Список литературы

1. Deeva Y. A., Chupakhina T. I., Melnikova, N. V. et al. // *Ceramics International*. 2020. V. 46. Iss. 10. 15305-15313. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.071>.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В НАТРИЕВОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЕ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Федорова Е.В.^{1,2}, Тюрнина Н.Г.², Тюрнина З.Г.², Полякова И.Г.²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Московский проспект, 24-26/49

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2, turnina.ng@isrcas.ru

Способность некоторых веществ существовать в нескольких кристаллических фазах, отличающихся друг от друга по симметрии структуры и по свойствам, называется полиморфизмом. Каждая из таких фаз – полиморфная модификация – стабильна в определенной области температур и давлений, за пределами которых наблюдается фазовый переход – процесс превращения одной модификации в другую. Скорость протекания фазового перехода определяется целым рядом факторов: температурой, давлением, плотностью и т.д. Наибольшее число полиморфных модификаций образуются из сложных веществ – оксид кремния. Природный и искусственный двуокись кремния – кремнезем, играет важную роль в технологии силикатов и получения кварцевого стекла. В системе SiO_2 установлены и изучены кристаллические полиморфные разновидности: 2 модификации кварца (α и β), 2 – крестобалита (β и α). Тридимит, отнесенный К.Н. Феннером [1] к фазе кремнезёма, позже был идентифицирован как бинарное инконгруэнтно плавящееся соединение, содержащее от 0.5 до 1% щелочного оксида [2]. Кварц, который существует при комнатной температуре, считается низкосимметричной формой и обозначается « α -кварц», а высокосимметричная высокотемпературная фаза обозначается « β -кварц». Превращения высокочистого кремнезема отражены на диаграмме Флёрке [3], где существуют две модификации кремнезема SiO_2 – кварц

и кристобалит. Температура 1050°C считается точкой их взаимного превращения. Исследования в натриевосиликатной системе, проведенные в [4] дало сходный результат. Авторы [4] установили, что поле твердых растворов тридимита при температурах 900-1200 °С лежит в интервале концентраций от 1.75 до 2.5 мас. % Na₂O. В пределах этого поля рентгенограмма тридимита последовательно изменяется с изменением состава.

Цель настоящей работы заключается в изучении фазовых равновесий в системе Na₂O – SiO₂ в области с высоким содержанием диоксида кремния. Был использован состав Na₂O с весовыми процентами (0,4;0,6; 0,8; 1,1;1,4;1,7;1,9;2,2;2,5; 3.).

В качестве исходных реагентов использовалась кварцевая крупка Кыштымского ГОКа и Na₂CO₃. Введение карбоната натрия к кварцевой крупке проводилось раствором методом. После высыхания образцы помещались в кварцевые тигли, устанавливались в разогретую печь и подвергались термообработке при температуре 1400 °С и разном времени выдержки (30 мин.; 1 ч.; 2 ч.; 3 ч.; 4 ч.; 5 ч.). Термообработку проводили в печи с электрическими нагревателями в воздушной атмосфере.

Термообработанные образцы в системе SiO₂-Na₂O исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Полученные данные позволяют сделать вывод о влиянии малых концентраций оксида натрия на фазовый состав высоко кремнезёмистых исследуемых образцов и кинетику фазовых превращений в них.

Список литературы

1. C.N. Fenner. The various forms of silica and their mutual relations. J. Wash. Acad. Sci. 1912, N 2, p. 471-480.

Flörke, Otto W. Strukturanomalien bei Tridymit und Cristobalit: Deutsche Keramische Gesell. Ber., Band 32, Heft 12, p. 369–381, Bonn, Germany, Dec. 1955.

ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ СМЕШАННЫХ ФОСФАТНЫХ СВЯЗОК ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7
e-mail: zyanata@mail.ru*

Смешанные фосфатные связующие известны давно [1], и предложено немало композиций, включающих различные порошкообразные, зернистые и волокнистые материалы, в первую очередь высокотемпературные, в сочетании с этими связками. Вместе с тем, химизм фазообразования в смешанных связках и роль отдельных компонентов остаются слабоизученными.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей процессов, протекающих с участием фосфатных связок, в которых в качестве катионов выбраны ионы двух- и трехвалентного металла. Из их числа наиболее известна магнийалюмофосфатная связка (МАФС), предложенная для получения стержневых и теплоизоляционных смесей, ячеистых материалов, негорючих древесных композитов и прочих. Известно цинкалюмофосфатное связующее (ЦАФС), одним из важнейших применений которого является зубной цинкфосфатный цемент.

Выбор пар катионов – Mg²⁺ – Al³⁺ и Zn²⁺ – Al³⁺ – в связках обоснован тем, что в ходе высокотемпературной обработки они способны сформировать шпинельные фазы, алюмомагнезиальную и цинкалюминатную (ганит) соответственно.

Для подтверждения факта появления шпинелей были синтезированы магнийалюмофосфатные и цинкалюмофосфатные связки с соотношением катионных компонентов, соответствующим составу шпинели. Фосфатные связки в наибольшей

степени используются для получения высокотемпературных (в первую очередь - огнеупорных) материалов путем спекания порошков. В связи с этим был определен не только фазовый состав продуктов обжига для самих связок, но и качественный состав спеченных образцов на основе периклаза в сочетании с МАФС и оксида цинка на ЦАФС (рисунок 1).

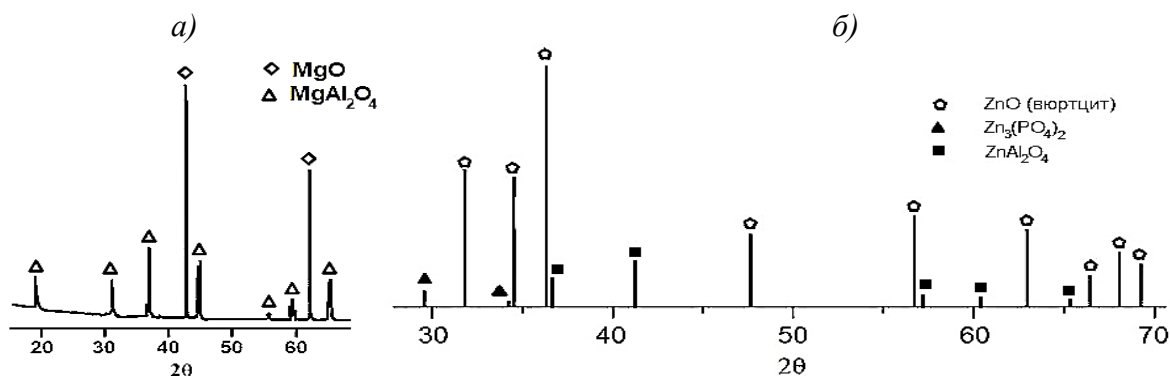


Рисунок 1. Дифрактограммы продуктов спекания периклаза на МАФС (а) и ZnO на ЦАФС (б). Температура обжига, °C: а – 1300; б – 900.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о формировании значительного количества шпинелей $MgAl_2O_4$ и $ZnAl_2O_4$ в обожженных продуктах. Их появление улучшает физико-химические и технические показатели (прочность, термостойкость и др.) спеченных оксидов.

Список литературы

1. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1986. 152 с.

ВЫСОКОПЛОТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Шабанов Ш.Ш., Кардашова Г.Д.

*Дагестанский государственный университет,
г. Махачкала, ул.М.Гаджиева, д. 43-а
e-mail: sh-shaban@yandex.ru*

Керамические материалы системы SiC-AlN являются перспективными для высокотемпературной электроники и привлекают к себе внимание специалистов, сочетанием полезных свойств – высокая теплопроводность и электросопротивление, механическая прочность, низкий коэффициент термического расширения. Однако реализовать многие полезные свойства SiC можно при получении плотного керамического материала. Спекание карбида кремния при высоких температурах 2100-2200⁰C без добавок не позволяет получить плотные керамические материалы из-за заторможенности диффузионных процессов, сублимации и рекристаллизации [1]. Предотвратить рекристаллизацию и активировать процесс спекания можно, если ввести в спекаемый материал добавки, изоморфные карбиду кремния и образующие с ним при температуре спекания твердые растворы. К такому соединению относится нитрид алюминия, имеющий структуру вюртцита, как и для α -SiC, и образующий вследствие этого твердые растворы в системе SiC-AlN [2, 3].

Целью данной работы было получение высокоплотных керамических материалов и исследование структуры и тепловых свойств. Керамика SiC-AlN была получена методом горячего прессования при температуре около 2170 К, давлении до 35 МПа в

среде N_2 в течение 1 часа. У партий образцов составов (30-90) вес. % AlN плотность в среднем колеблется в пределах $(3,21-3,22) \cdot 10^3$ кг/м³. Спектр химического состава показал наличие кислорода. Получены микрофотографии протравленной поверхности горячепрессованной керамики SiC-AlN различного состава, показали рельефную поверхность образцов.

Были исследованы зависимость теплопроводности, теплоемкости и коэффициента теплового расширения керамики SiC-AlN составов (0,9SiC – 0,1AlN; 0,7SiC – 0,3AlN; 0,5SiC – 0,5AlN; 0,3SiC – 0,7AlN; 0,1SiC – 0,9AlN) от температуры в диапазоне (300-1200) К. Показано, что при увеличении температуры и концентрации нитрида алюминия теплопроводность керамики SiC-AlN уменьшается, как $\lambda \sim T^{-0,96}$. Основными факторами, приводящими к уменьшению теплопроводности керамики SiC-AlN при больших концентрациях нитрида алюминия, являются кислород, неконтролируемые примеси и рельефная структура.

Список литературы

1. Гнесин Г.Г. Бескислородная керамика. Киев: Техника, 1987. С. 152.
2. Rafaniello W., Cho K., Virkar A. Fabrication and Characterisation of SiC-AlN alloys. // J. Mater. Sci. 1981. V.16. №12. P. 3479-3488.
3. Рафаевич Н.Б., Цветков В.Ф., Комов А.Н., Лосевская С.Г. Образование твердых растворов в системе SiC-AlN при спекании мелкодисперсных порошков // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. №5. С. 973-977.

РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ ДЕГРАДИРУЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ БИОПОЛИМЕРЫ – ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ

Шлыков М. А., Тетерина А. Ю., Егоров А.А., Комлев В. С.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, г. Москва, Ленинский пр., д. 49*

Многие люди получают травмы и страдают от таких болезней, как остеопороз, артроз, остеохондроз. Это негативно сказывается на здоровье костно-мышечной системы человека, поэтому в современном материаловедении важной и актуальной задачей является создание материалов для замещения костной ткани.

Задача имплантата – заполнить дефект, восстановить основные функции кости и обеспечить остеосинтез в месте повреждения. На данный момент при лечении дефектов используются аллогенные, аутогенные и синтетические матрицы. Забор аллокости зачастую сопровождается повреждением сосудов и нервов, образованием гематом, развитием инфекционно-воспалительного процесса. Также зачастую резорбция аллокости происходит быстрее, чем ее замещение костной тканью. Костные аутоимплантаты, напротив, отличаются медленной остеоинтеграцией; при их использовании имеется риск передачи от донора к реципиенту различных заболеваний бактериальной или вирусной этиологии, возможностью развития реакции гистонесовместимости и хронического гранулематозного воспаления [1].

Наибольший интерес представляют синтетические имплантаты. Фосфаты кальция, включенные в состав матрикса, повышают его прочностные характеристики, а также являются донорами ионов кальция, необходимых для остеосинтеза [2]. В работе использован α -ТКФ, который обладает рядом преимуществ: биосовместимостью и высокой скоростью резорбции по сравнению с другими фосфатами кальция. Для создания каркаса матрикса использованы альгинат натрия и яблочный пектин –

биосовместимые деградируемые полисахариды растительного происхождения, позволяющие создавать пористые структуры.

Восстановление костных дефектов неправильной геометрической формы остается сложной в выполнении процедурой. Одним из способов решения данной проблемы является применение аддитивных технологий, в частности, 3D-печати. Такой тип печати позволяет создавать повторяющие форму дефекта композиционные матрицы по результатам компьютерной томографии.

В ходе данной работы были получены трехмерные структуры на основе альгината натрия, яблочного пектина и α -ТКФ в различных концентрациях. Проведены исследования их микроструктуры и физико-химических характеристик: получены зависимости динамической вязкости и прочности (на сжатие и растяжение) от состава. Изучена кинетика деградации в замкнутой системе, в растворе SBF (буферный раствор, имитирующий внеклеточную жидкость организма), в течение 3/7/14/28 дней при $t=37^\circ\text{C}$.

Список литературы

1. Иванов С. Ю., Мухаметшин Р. Ф., Мураев А. А., Бонарцев А. П., Рябова В. М. Синтетические материалы, используемые в стоматологии для замещения дефектов костной ткани // УДК 616.311.2.001.6-089.844:678.5/.8(021).
2. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция // Наука. 2005.

Работа выполнена в рамках реализации Государственного задания № 075-00328-21-00 на 2021 год.

ТЕРМОДИНАМИКА ФРАКЦИОННОГО ИСПАРЕНИЯ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ В РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Шорников С. И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,

г. Москва

e-mail: sergey.shornikov@gmail.com

Влияние восстановительных условий на испарение оксидных расплавов на примере расплавов системы $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ уже рассматривалось нами ранее [1]. Показано, что испарение оксидного расплава происходит преимущественно по реакциям испарения простых оксидов, поскольку содержание сложных газообразных оксидных соединений в газовой фазе незначительно [2]. Поэтому испарение расплава может быть объяснено на основании изученных закономерностей испарения оксидов.

Как следует из экспериментальных и теоретических результатов, представленных в работе [3], изменение состава конденсированной фазы при высокотемпературном испарении расплавов лунного базальта, вещества солнечного состава, а также различных синтетических составов системы $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, имитирующих различные тугоплавкие включения в метеоритах, происходит однотипно, независимо от исходного состава расплава. Показано [4], что испарение расплавов характеризуется последовательной потерей из состава конденсированной фазы соединений, образованных оксидами железа, магния, кремния и титана до составов наиболее тугоплавких алюминатов кальция, вплоть до составов, близких к области корунда.

Рассчитанные изменения состава конденсированной фазы рассмотренных расплавов природного и синтетического происхождения в процессе испарения удовлетворительно

совпадали с результатами экспериментов [3], несмотря на то обстоятельство, что в выполненных расчетах не учитывалось наличие восстановительных условий при проведении высокотемпературных экспериментов. Так, эксперименты, выполненные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, проводились в условиях весьма близких к нейтральным (испарение расплавов из рениевого контейнера), а ряд исследований был проведен в экстремально восстановительных условиях (в вакуумной печи с вольфрамовым нагревателем).

Причиной подобного фракционирования состава оксидного расплава является симбатное поведение преобладающих молекулярных форм газовой фазы, принадлежащих различным оксидам, образующим расплав, в зависимости от содержания кислорода в газовой фазе, характеризующего окислительно-восстановительные условия испарения.

Список литературы

1. Шорников С. И. // Геохимия. 2008. Т. 46. № 7. С. 780–786.
2. Шорников С. И., Яковлев О. И. // Геохимия. 2015. Т. 53. № 8. С. 695–705.
3. Шорников С. И. // Геохимия. 2019. Т. 57. № 8. С. 794–802.
4. Шорников С. И., Яковлев О. И. / Материалы XV междунар. конф. Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. М.: ИГЕМ РАН, 2014. С. 246–249.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19–05–00801А).

СИНТЕЗ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АЛЮМОСИЛИКАТА КАЛИЯ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЦЕЗИЯ-137 МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

**Ярусова С.Б.^{1,2}, Шичалин О.О.^{1,3}, Папынов Е.К.^{1,3}, Белов А.А.^{1,3}, Буравлев И.Ю.^{1,3},
Гордиенко П.С.¹**

¹*Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159*

²*Владивостокский государственный университет экономики и сервиса,
690014, г. Владивосток, ул. Гоголя, д. 41*

³*Дальневосточный федеральный университет,
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, д. 10
e-mail: yarusova_10@mail.ru*

Исследован процесс синтеза аморфного порошка алюмосиликата калия (KAlSi_3O_8) мезопористой структуры с удельной поверхностью $154 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ путем гидrolитического осаждения с сорбционной емкостью по цезию $\sim 3.7 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ [1]. Гранулометрический состав порошка (рисунок 1) представлен широкой фракцией частиц размером 0.5-100 мкм: наименьшая фракция менее 1 мкм (Область 1), средняя фракция 5-50 мкм в виде агломератов более мелких частиц (Область 2) и крупная (основная) фракция представлена частицами размером от 50 до 100 мкм (Область 3), что также подтверждается данными РЭМ.

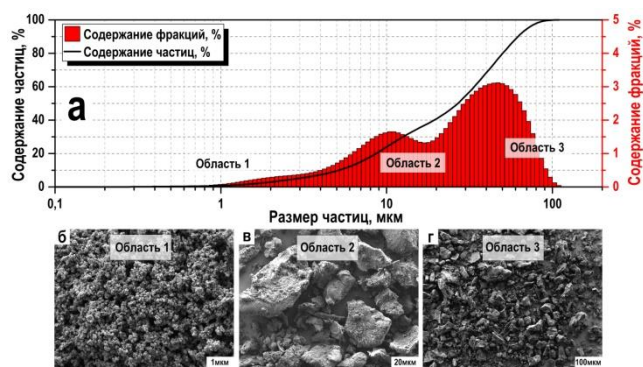


Рисунок 1. Гранулометрический состав (а) и РЭМ изображения (б, в, г) синтетического $KAlSi_3O_8$

Изучен состав и стабильность насыщенного цезием порошка ($(Cs,K)AlSi_3O_8$). Насыщенный цезием алюмосиликат характеризуется $A_{БЭТ} 140 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ с преобладанием мезопор в пределах 2-45 нм. Впервые получены образцы твердотельных матриц на основе данного порошка по технологии искрового плазменного спекания (ИПС) с высокими значениями относительной плотности (до 99.9 %), прочности при сжатии (3–79 МПа) и микротвердости по Виккерсу (0.9–5.3 ГПа). Получены ранее неизвестные сведения о динамике консолидации, формировании фазового и элементного состава, а также структуры матриц $(Cs,K)AlSi_3O_8$ в условиях ИПС. Доказана высокая гидролитическая устойчивость R_{Cs} матриц (в пределах $10^{-7} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$) и низкий коэффициент диффузии D_e цезия при выщелачивании из объема матриц (в пределах) $7.36 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Проведен сравнительный анализ качественных характеристик матриц с цезием с нормативными требованиями согласно ГОСТ Р 50926-96 и существующими аналогами. Подтверждено высокое качество полученных изделий в соответствии с ГОСТ Р 50926-96 и существующими аналогами, что представляет практический интерес для технологий очистки и переработки РАО и создания радиоизотопной продукции.

Список литературы

1. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А., Железнов В.В., Зарубина Н.В., Буланова С.Б. Сорбционные свойства наноструктурированного алюмосиликата калия // Радиохимия. 2014. Т.56. № 6. С. 518–523.

Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН (тема № 0205-2021-0002) и в рамках гос. задания Министерства науки и высшего образования (тема № 00657-2020-0006).

Наноматериалы

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ПРИ ИЗУЧЕНИИ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Авдин В.В., Полозова В.В. Буланова А.В.

*Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76,
e-mail: avdinvv@susu.ru*

Синхронный термический анализ (термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)) обладает широким кругом возможностей при исследовании металлоксидных, керамических и композитных материалов. Можно получить представление о термическом поведении, стадийности термического разложения, определить температуры фазовых переходов, точки Кюри [1, 2]. Исследование образцов с несколькими температурными программами позволяет определить кинетические характеристики температуры разложения, что даёт возможность вычислить срок службы материалов [3, 4].

Последнее время стали популярны синхронные термические анализаторы, оснащённые масс-спектрометрами и ИК-спектрометрами газообразных продуктов термолиза. Газы, выделяющиеся при нагревании образца, подхватываются потоком продувочного газа и подаются в оба прибора по подогреваемым капиллярам.

Более чем десятилетняя практика эксплуатации подобного комплекса показала, что ИК-спектроскопия в данном наборе аналитических методов даёт довольно мало информации. Масс-спектрометрия (МС) напротив, позволяет значительно расширить возможности термоаналитических методов. Два наиболее востребованных режима работы масс-спектрометрической приставки – сканирование и мониторинг. В первом записываются ионные токи в выбранном диапазоне массовых чисел, во втором – записываются ионные токи для выбранных массовых чисел. Кривые ТГ, ДСК и МС синхронизируются во времени и могут быть построены в зависимости от температуры.

На МС-кривых, записанных в режиме мониторинга для разных массовых чисел, то есть по сути для разных газов, возникают пики, площади под которыми пропорциональны количеству выделяющихся газов. Построение калибровочных графиков по данным термолиза веществ с известным составом, разрушающихся при нагреве по известным схемам, позволяет использовать данные МС для количественного определения газообразных веществ, выделяющихся на разных этапах термолиза. Это даёт возможность отнести пики на кривых ТГ/ДТГ и ДСК к выделению определённых газов, в ряде случаев определить соответствующие теплоты процессов и количественно идентифицировать составы сложных материалов, представляющих собой смесь нескольких компонентов.

Список литературы:

1. Menczel J.D., Prime R.B., Thermal analysis of polymers. – New York: Wiley, 2009, 688 p.
2. Vinnik D.A., Starikov A.Y., Zhivulin et al. Structure and magnetodielectric properties of titanium substituted barium hexaferrites // *Ceramics International*. 2021. V. 47 (12). P. 17293–17306.
3. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochimica Acta*. 2011. V.520. P. 1–19.
4. Drozin D., Sozykin S., Ivanova N. et al. Kinetic calculation: Software tool for determining the kinetic parameters of the thermal decomposition process using the Vyazovkin Method // *SoftwareX*. 2020. V. 11. Art. No 100359.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПРОДУКТОВ - НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Бауман Ю.И.¹, Потылицына А.Р.^{1,2}, Афонникова С.Д.^{1,2}, Максимова Т.А.¹,
Мишаков И.В.^{1,2}, Ведягин А.А.¹**

*Институт катализа СО РАН,
630090, г. Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, д. 5
²Новосибирский Государственный Университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2,
e-mail: bauman@catalysis.ru*

Углеродные наноструктурированные продукты – это универсальные материалы, которые можно использовать для получения различных композитов, электроники, сбора энергии, хранения и преобразования, измерения, адсорбции, очистки и катализа. Области применения сильно зависят от кристалличности, микроструктуры и микроморфологии углеродных материалов, которые, в свою очередь, определяются способом химического синтеза [1].

Наиболее широко используемым методом получения углеродных наноструктурированных материалов (УНМ) является подход, в основе которого лежит каталитическое разложение углеводородов. Актуальной научной задачей представляется синтез углеродных материалов с заданными свойствами, которые определяют практические области их применения.

Традиционно для получения УНМ используются нанесенные катализаторы, содержащие в своем составе металлы подгруппы железа (Fe, Co, Ni). С другой стороны, известно, что массивные изделия на основе этих же металлов в углеродсодержащей среде при высоких температурах (≥ 500 °C) разрушаются с образованием дисперсных частиц, которые играют роль центров роста углеродных наноструктурированных материалов (нанотрубок или нановолокон) [2]. Вследствие чего, массивные сплавы можно рассматривать в качестве предшественников катализаторов роста УНМ.

В докладе освещены методы получения массивных никелевых сплавов, применяемых в качестве предшественников катализаторов, а также представлены результаты исследования процесса каталитического роста углеродных нановолокон из различных углеводородов, в том числе содержащих гетероатомы. Данный способ позволяет *in situ* получать УНМ, содержащие одновременно несколько гетероатомов (например, Cl и N).

Исследовано влияние условий синтеза углеродного продукта (катализатор, сырье) и наличие функциональных групп на способность образовывать устойчивые водные суспензии. Показана возможность использовать углеродные нановолокна для получения темплатным методом углерод-полимерных композитов, а также модифицирования смазочных материалов.

Список литературы

1. Lu A.-H., Hao G.-P., Sun Q., Zhang X.-Q., Li W.-C. Chemical Synthesis of Carbon Materials With Intriguing Nanostructure and Morphology // *Macromol. Chem. Phys.* 2012. V. 213. P. 1107–1131.
2. Grabke H.J. Metal dusting // *Materials and Corrosion.* 2003. V. 54. P. 736–746.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-29-19053_мк) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ТЕРПЕНОФЕНОЛАМИ

Васенева И.Н., Ситников П.А., Чукичева И.Ю.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167000 г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48,
e-mail: irina-vaseneva@rambler.ru*

Актуальность работы определяется неослабевающим интересом к композиционным материалам на основе эпоксидных полимеров, которые широко применяются в различных областях промышленности [1].

Несмотря на уникальные свойства, эпоксидные композиты на основе наиболее часто применяемого олигомера ЭД-20 ангидридного отверждения имеют низкую теплостойкость, что приводит к потере прочности при повышенных температурах (выше 100 °С) и называется это эффектом старения, т.е. существенным недостатком материалов является низкая устойчивость к термоокислительной деструкции [2], что приводит к снижению эксплуатационных характеристик.

Повышение термической стабильности и механической прочности эпоксидных композитов можно достичь путем подбора катализаторов реакции поликонденсации эпоксиангидридной системы, а также введением различных модификаторов и стабилизаторов.

Целью работы является повышение тепло-, термостойкости и механической прочности эпоксидных композитов на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 за счет подбора и введения в систему терпенофенолов.

В работе исследована реакция поликонденсации эпоксидного олигомера с изо-МТГФА в присутствии терпеноаминофенолов с экранированными гидроксильными группами для усиления реакционной способности третичного амина. Методом ДСК изучены тепловые эффекты [3] при реакции поликонденсации и установлено, что терпеноаминофенолы понижают температуру начала реакции с повышением величины экзотермического эффекта и уменьшением энергии активации, свидетельствующей о полном прохождении реакции.

Введение в эпоксидную систему новых катализаторов реакции поликонденсации, сочетающих структуры классов терпенов, аминов и фенолов, приводят к повышению теплостойкости и прочности на изгиб полимера на 16 и 25 % соответственно.

Впервые исследовано влияние терпенофенолов на термическую стабильность эпоксидного полимера в воздушной среде при температурах до 150°С. Показано, что снижение прочности при термическом старении полимера, содержащего терпенофенолы, составляет 3–6%, без стабилизатора (30 %).

Список литературы

1. Хорохордин А.М., Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Эпоксидные композиции в строительстве (обзор) // Научный Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия «Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения». 2017. Вып. № 1(14). С. 6–19.
2. Yongming Yang, Guijun Xian, Hui Li, Lili Sui. Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin // Polymer Degradation and Stability. 2015. № 118. P. 111–119.
3. Xavier Fern´andez-Francos, Andrzej Rybak, Robert Sekula, Xavier Ramiscand Angels Serra. Modification of epoxy–anhydride thermosets using a hyperbranched poly(ester-amide): Kinetic study // Polym Int. 2012. № 61. P. 1710–1725.

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА БИОГЕННЫМ КРЕМНЕЗЕМОМ

Васенева И.Н., Щербакова Т.П., Рябков Ю.И.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167000 г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48,
e-mail: irina-vaseneva@rambler.ru*

Аморфный кремнезем обладает высокой химической активностью и на этом основано его широкое применение как наполнителя и модификатора. Анализ мирового рынка синтетического (осажденного и пирогенного) аморфного кремнезема показывает наличие целого ряда технических наименований и торговых марок с характерными физико-химическими параметрами, например, «Аэросил», «белая сажа» [1]. Тем не менее, получение пирогенного кремнезема (содержание основного вещества, SiO₂, 99.5% и выше) требует больших энергозатрат и защитных мер по взрывобезопасности. Осажденный кремнезем (содержание SiO₂ варьирует в диапазоне 60.0–90.0%) получают, как правило, из «жидкого стекла» (Na₂SiO₃), что в техническом плане немного проще и безопаснее. Способ получения определяет свойства конечного продукта: размер и форму частиц, наличие или отсутствие пор, свойства поверхности.

Широкое применение кремнезема в качестве наполнителей полимерных материалов делает его перспективным объектом современных научных исследований [2]. Пирогенный диоксид кремния эффективно повышает механическую прочность эпоксидных композитов [3].

Перспективность использования биогенного кремнезема и способы его выделения из растительной массы рассмотрены в работах и являются актуальным, так как есть возможность получать высокочистый (до 99.99%) аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи с выходом до 22.0 мас.% .

Целью исследования являлось выделение кремнезема из растений кремнефилов (шелухи риса, хвоща лесного) и исследование его в качестве наполнителя эпоксиангидридного полимера.

Показана перспективность использования биогенного кремнезема различного растительного происхождения в качестве модифицирующей добавки эпоксиполимерных композиционных материалов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что введение биогенного кремнезема на стадии полимеризации олигомера марки ЭД-20 с изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом снижает энергию активации процесса до 30% за счет механо-химического взаимодействия модификатора с компонентами эпоксиангидридной матрицы. Показано, что относительный модуль Юнга повышается на 10% при введении модификаторов в интервале малых концентраций (0.5 – 1.5 мас.%), а теплостойкость композита увеличивается до 25.0%, что весьма важно для эпоксидных составов.

Список литературы

1. Обзор рынка диоксида кремния (белая сажа и аэросил) в СНГ. ГИ ООО «Инфолайн», 5 изд., Москва, июнь, 2017 г.
2. Завьялов А., Брусенцева Т. Взаимодействие наночастиц диоксида кремния с полимерами // Научно-технический журнал наноиндустрия. 2013. Вып. 1. С. 32.
3. Piscitelli F., Buonocore G.G., Lavorgna M., Verdolotti L., Pricl S., Gentile G., Mascia L. Peculiarities in the structure - Properties relationship of epoxy-silica hybrids with highly organic siloxane domains. Journal of Polymer 63 (2015) 222.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Ветчинкина Т.Н., Балмаев Б.Г., Тужилин А.С.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, г. Москва, Ленинский пр., д. 49,
e-mail: tvetchinkina@yandex.ru*

Увеличение сроков эксплуатации огнеупорных материалов в тепловых агрегатах может быть достигнуто за счет добавок, позволяющих снизить температуру обжига изделий и интенсифицировать процесс спекания. В этом случае представляет интерес использовать в качестве связующей части огнеупорной массы тонкодисперсный порошок оксида алюминия с размером частиц 1 мкм и менее. Такие порошки легко спекаются до теоретической плотности на 100–200 °С ниже, чем при использовании обычных микронных порошков технического глинозема.

С целью разработки способа получения связующего для производства корундовых огнеупоров с высокой термической стойкостью проведены исследования по разработке способа производства нового типа нанодисперсного бескальциевого связующего, представляющего собой аморфную переходную ρ (ρ o)- мезофазу глинозема с высокой удельной площадью поверхности (200–270 м²/г). Для выполнения исследований по получению связующего использовали три вида отечественного гидроксида алюминия, имеющего минимальное количество примесей. Первый - получен на ОАО «Бокситогорский глинозем» при переработке бокситов способом спекания, при котором из алюминатных растворов выделяют гидроксид методом карбонизации. Второй – способом Байера. Исходным сырьем также являются бокситы, но из алюминатных растворов гидроксид алюминия выделяют методом декомпозиции. Третий – на ОАО «Ачинский глиноземный комбинат» при переработке нефелина способом спекания, при котором из алюминатных растворов выделяют гидроксид алюминия методом карбонизации [1]. В результате «ударной» дегидроксиляции получены образцы с высокоразвитой удельной поверхностью до 283 м²/г и низкотемпературными структурными модификациями Al₂O₃: η -, ν -, χ -, ν -, θ -, ρ -, δ . В чистом виде переходную ρ (ρ o)- мезофазу глинозема выделить не удалось.

Для производства керамических изделий, основой которого является регидротрируемая метастабильная ρ (ρ o)- фаза Al₂O₃ получили в лабораторных условиях активированный гидроксид алюминия [2]. Дегидроксиляцию его проводили в вакуумной печи, при температурах 250–350 °С при разряжении 1·10⁻⁵ мм рт. ст. и выдержке в течение 2-х часов. РФА показал, что структура всех образцов аморфная и аналогична эталону. Термогравиметрическое исследование проведено на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Характер термограмм нанодисперсного связующего и синтезированных образцов практически полностью совпадает. Однако, величина удельной поверхности и крупность частиц образцов, отличается от эталонной аморфной ρ (ρ o)- фазы Al₂O₃. Поэтому необходимо продолжить исследования по дегидроксиляции полученного материала, подбирая величину температуры и скорость нагрева, а также степень разряжения с целью получения высокоразвитой поверхности материала.

Список использованной литературы

1. Лайнер. А.И. Производство глинозема, Москва 1061 г. С.48-50.
2. Куклина В.Н. др. Кинетика и катализ, 1971, 12, №4 С.1078.

Работа выполнена по гос. заданию № 075-00328-21-00.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ЭРБИЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ НАНОПРИСТЫХ СТЕКОЛ

Гирсова М.А., Антропова Т.В., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2,
e-mail: girsovama@yandex.ru*

В работе получены новые серебрясодержащие композиционные материалы (КМ), легированные ионами эрбия, по технологии [1] на основе силикатных пористых стекол (ПС). Матрицы ПС изготовлены путем сквозного выщелачивания пластин двухфазного стекла 8В-НТ заводской варки в водном растворе HNO_3 при кипячении с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой при $120\text{ }^\circ\text{C}$ (ПС-8В-НТ-120). Образцы КМ получены путем пропитки ПС-8В-НТ-120 в водных растворах $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ в присутствии $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ (соотношение солей в растворе $\text{Ag}/\text{Er} = 1:1, 5:1, 10:1$) с последующей сушкой при $120\text{ }^\circ\text{C}$. Часть образцов КМ была дополнительно подвергнута тепловой обработке по специально разработанным режимам [1, 2] при температурах от 400 до $750\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Выполнены исследования КМ методом оптической спектроскопии в спектральном диапазоне $190\text{--}1100\text{ нм}$ (спектрофотометр СФ-2000, наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм). Проведены исследования КМ методом люминесцентной спектроскопии (получены спектры люминесценции) на спектрофлуориметре RF 6000 (SHIMADZU Corp.; источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт , спектральная ширина щели: 3.0 нм). Выполнены исследования КМ методом ближней ИК-спектроскопии в области частот $11000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 со спектральным разрешением 2 см^{-1} . Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучен элементный состав композитов. Измерены линейные профили концентрации элементов с шагом $25\text{--}50\text{ мкм}$. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм^2 и разрешающей способностью 138 eV (для Mn-K_α)). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Исследования КМ указанными методами проводили на образцах толщиной $1.50 \pm 0.15\text{ мм}$ при комнатной температуре. В качестве образцов сравнения использованы матрицы ПС-8В-НТ-120. Установлено влияние соотношения Ag/Er в водном растворе, состава КМ (концентрация введенного серебра и эрбия), режима термообработки КМ на их спектрально-люминесцентные свойства.

Список литературы

1. Girsova M.A., Antropova T.V., Golovina G.F., Anfimova I.N., Kurilenko L.N., Arsent'ev M.Yu. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 704, article 012004.
2. Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В. Патент РФ 2016 № 2605711.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1). Авторы признательны н.с. Антонову А. В. (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ce^{3+} , НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ P_2O_5 И ФТОРИД-ИОНОВ

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2,
e-mail: girsovama@yandex.ru*

В настоящей работе синтезированы новые висмутсодержащие композиционные материалы (ВКМ), легированные ионами церия, по технологии [1, 2] на основе высококремнеземных пористых стекол (ПС), содержащих примеси P_2O_5 и фторид-ионов (далее – ПС-НФФ) [3]. ПС-НФФ получены путем сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазного стекла НФФ заводской варки в водном растворе HNO_3 при кипячении, последующей промывке в дистиллированной воде и сушке при $120\text{ }^\circ\text{C}$ (далее – ПС-НФФ-120). ВКМ получены путем пропитки ПС-НФФ-120 при комнатной температуре в подкисленных водно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата церия (соотношение солей в растворе Bi/Ce от 1:1 до 10:1). Затем серия образцов ВКМ подвергнута тепловой обработке (по специально разработанным режимам [1]) при температурах T от 400 до $870\text{ }^\circ\text{C}$ (на воздухе). В качестве образцов сравнения в исследованиях использованы ПС-НФФ-120 и КС-НФФ-120. По данным химического анализа ПС-НФФ-120 и КС-НФФ-120 содержат, мас. %: (0.46–0.55) Na_2O , (6.42–6.85) V_2O_3 , (92.56–93.09) SiO_2 , (0.03–0.04) $|\text{F}|$, $\leq 0.01\text{ P}_2\text{O}_5$ [2].

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

Выполнены исследования ВКМ методом ближней ИК-спектроскопии с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 со спектральным разрешением 2 см^{-1} . Изучены ИК спектры пропускания ВКМ в области частот $11000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Исследования ВКМ методами оптической спектроскопии и ближней ИК-спектроскопии проводили на образцах толщиной $1.50 \pm 0.15\text{ мм}$ при комнатной температуре. Установлено влияние состава ВКМ (концентрация введенного висмута, церия и соотношения Bi/Ce в водном растворе) и режима термообработки ВКМ (при T от 400 до $870\text{ }^\circ\text{C}$, воздух) на их спектральные свойства.

Список литературы

1. Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В. Патент РФ 2016 № 2605711.
2. Гирсова М.А., Головина Г.Ф. Физ. хим. Стекла. 2018. 44. 599–606.
3. Антропова Т.В., Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н. Физ. хим. стекла. 2015. 41. 25–41.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-1914.2018.1).

ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА КРАЕВОЙ УГОЛ СМАЧИВАЕМОСТИ СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫМ КОМПОЗИТОМ

Григорьева Т.А.¹, Ситников П.А.²

¹*Ухтинский государственный технический университет*

²*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН*

e-mail: grigorjevatan@gmail.com

Спрос на композиционные материалы на основе эпоксидных полимеров возрастает с каждым годом в самых разнообразных областях: нефте- и газодобыча и переработка, машино- и судостроение, оборонная промышленность и наземное строительство. Со стороны потребителя расширяются требования к эксплуатационным характеристикам используемых изделий, покрытий и конструкций. В связи с этим область научных интересов множества исследователей связана с вопросами усовершенствования композиционных материалов. Одним из успешных направлений в части модифицирования эпоксидных материалов является введение в полимерную матрицу нанодисперсных оксидов металлов и переходных элементов. Наночастицы некоторых оксидов улучшают устойчивость эпоксидных покрытий к трещинам и дефектам, влияют на температуру отверждения и стеклования и прочие структурные и трибологические свойства модифицированных композитов [1, 2]. Для прогнозирования свойств модифицированного композиционного материала необходимо понимание характера взаимодействия наночастиц с компонентами полимерной матрицы.

Известно, что поверхность оксидов характеризуется наличием различных функциональных групп, являющихся кислотными и основными льюисовскими и бренстедовскими центрами [3]. Тип и число адсорбционных центров на поверхности оксида одного и того же элемента зависит от способа получения, температуры, кислотности среды и т.д. В зависимости от устанавливающихся на поверхности равновесий изменяется состояние адсорбционных центров и их количественное соотношение.

Конечной целью исследования автора является получение корреляционной зависимости между кислотно-основной природой различных оксидов и адгезионными характеристиками модифицированных ими эпоксиполиамидных материалов. К настоящему времени в рамках реализации поставленной цели выполнена работа по изучению кислотно-основных свойств нанодисперсного оксида алюминия и проведен анализ влияния введения данного оксида в полимерную матрицу на ее адгезионные свойства относительно стального субстрата. Методом измерения краевого угла смачивания показано, что при введении нанодисперсного оксида алюминия в полимерную матрицу при выбранных оптимальных условиях улучшается смачиваемость эпоксидного связующего. Взаимодействие между наночастицами оксида алюминия и эпоксидной матрицей зависит от физико-химических особенностей поверхности частиц и оказывает большое влияние на дальнейшие процессы, протекающие на границе раздела адгезив/субстрат, кислотно-основное взаимодействие между которыми обуславливает адгезионную прочность соединения.

Список литературы

1. In-Yup Jeon, Jong-Beom Baek. Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles. *Materials* 2010. 3. P. 3654–3674.
2. Galy J., Moysan J., El Mahi A. et al. Controlled reduced-strength epoxy-aluminium joints validated by ultrasonic and mechanical measurements/ *International Journal of Adhesion & Adhesives* 72 (2017) P. 139–146.

3. Trueba M., Trasatti S.P. γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. Eur. J. Inorg. Chem. 2005. P. 3393–3403.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Гриценко М.М., Назарова Е.А., Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В.

*Национальный исследовательский университет ИТМО,
191002, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, д. 9,
e-mail: gritsenko@scamt-itmo.ru*

Одной из наиболее актуальных тем для современного производителя в молочной промышленности является продолжительное сохранение свойств сырого молока. Существуют способы увеличения срока годности молока путем добавления пероксида водорода в продукцию, однако это негативно сказывается на конечном потребителе, окисляя процессы обмена веществ. Также возможно случайное загрязнение молочных продуктов перекисью водорода, которая используется в качестве дезинфицирующего средства для обработки оборудования и поверхностей [1].

Основная цель исследования заключалась в создании однородных воспроизводимых чувствительных пленок на основе наночастиц TiO_2 , способных реагировать с перекисью водорода, а также количественно определять ее содержание. Перспективным методом определения низких концентраций H_2O_2 является использование образования комплексного окрашенного соединения диоксида титана с пероксидом водорода [2].

Золь диоксида титана синтезировали по уже разработанной ранее методике [3]. Затем золь TiO_2 сушили и получали ксерозоль, а далее гель TiO_2 . Образцы кристаллического TiO_2 охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа. Дифракционная картина образцов может быть отнесена к анатазной фазе TiO_2 . Также исследованы текстурные характеристики диоксида титана. По изотерме адсорбции-десорбции азота, относящейся к типу I, говорящему о микропористости образца, вычислена удельная площадь поверхности равная $173 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для исследования оптических свойств TiO_2 гель наносили на прозрачную основу, на которую затем наносились растворы молока с добавлением H_2O_2 различных концентраций. Чувствительность пленок диоксида титана была проверена на концентрациях H_2O_2 в диапазоне от 0,250 до 0,005%. На всех пленках наблюдалась прямая корреляция цвета с концентрацией пероксида водорода в образце.

Таким образом, в результате работы был синтезирован наноразмерный диоксид титана, получены однородные прозрачные пленки, найдена зависимость интенсивности окраски пленки TiO_2 от концентрации пероксида водорода в молоке.

Список литературы

1. Takele B., Abdulkaf K., Tariku J., Fanos T., Dinka A. et al. J. Nutr. Food Sci. 2015. S13:003.
2. Gökdere B., Üzer A., Durmazel S., Erçağ E., & Apak R. Talanta. 2019. 202. P. 402–410.
3. Safaryan, S. M., Yakovlev, A. V., Vinogradov, A. V., & Vinogradov, V. V. Sensors and Actuators B: Chemical. 201. 251. P. 746–752.

Работа выполнена в рамках научного проекта № 21-76-00034 при финансовой поддержке Российского научного фонда.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ САМОСТРУКТУРИРУЮЩИХСЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Дабига О.Н.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Забайкальский институт железнодорожного транспорта,
672040, г. Чита, ул. Магистральная, д.11*

Формирование однородных гелевых полимерных композиций на основе самоструктурирующихся водорастворимых полимеров составляет актуальную задачу. Цель работы: получение и термический анализ таких полимерных композитов.

Композиты на основе неионогенных полимеров – поливинилового спирта (ПВС, 02-1299, Китай) и полиакриламида (ПАА, лот 130617, Китай), получали смешением эквиобъемных водных растворов этих полимеров в концентрациях 1; 2 и 4 г/100 см³ с помощью магнитной мешалки в течение 20 мин. Пленки получали методом полива.

Термический анализ образцов проводили синхронным термоанализатором STA 449F1 (фирма NETZSCH, Германия) в температурном интервале от 30 до 500 °С в платиновых тиглях в динамической атмосфере аргона со скоростью нагрева 10 °С/мин. Навеска образцов составляла 10–12 мг. Используя данные термогравиметрии, рассчитывали степень превращения (α) и скорость разложения ($d\alpha/dT$) в температурном интервале дегидратации от 60 до 120 °С.

Строили кинетические кривые согласно уравнению $\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = \ln A - \frac{E_a}{RT}$,

где E_a – энергия активации химической реакции; A – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса; $R = 8.314$ Дж/(моль·К); T – температура, К; $f(\alpha)$ – формально-кинетическая функция, при которой отклонение точек от прямой в координатах $\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} - 1/T$ минимальное.

Результаты измерений и вычислений приведены в таблице.

Таблица

Температуры эндоэффектов ($t_{\text{ндо}}$), потеря массы при 500 °С (Δm_{500}), коэффициенты корреляции (R^2) прямых, полученных аппроксимацией с применением уравнений формальной кинетики и энергии активации (E_a) реакции дегидратации

w, г/см ³		$t_{\text{ндо}}$, °С	Δm_{500} , %	$f(\alpha) = \ln[-\ln(1-\alpha)]$		$f(\alpha) = 1,5(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$	
ПВС	ПАА			R^2	E_a , кДж/моль	R^2	E_a , кДж/моль
1	1	95; 222; 285	44,0	0,9709	20,99	0,9366	22,09
2	1	113; 222; 285	42,9	0,9609	38,11	0,9455	58,19
4	1	124; 223; 288	30,9	0,9609	23,28	0,9455	35,56
1	4	72; 214; 288	22,2	0,9620	25,45	0,9527	31,00
2	4	85; 220; 283	35,0	0,9620	25,45	0,9527	31,01
4	4	122; 220; 287	46,0	0,9756	40,91	0,9756	61,93

Установлено, что термическая устойчивость пленочных полимерных композиций повышается при увеличении содержания ПВС в их составах. В температурном интервале от 60 до 120 °С кинетика разложения образцов описывается уравнениями Бройдо и трехмерной диффузии Яндера (коэффициент корреляции не менее 0,94). Найдено, что наиболее энергозатратной является реакция дегидратации композита, полученного смешением растворов ПВС и ПАА с концентрацией полимеров 4 г/100 см³. Этот образец перспективный для дальнейшего выявления улучшенных свойств.

ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ЦЕОЛИТНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МАТРИЦ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Дабижа О.Н.^{1,2}, Дербенева Т.В.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
²Забайкальский институт железнодорожного транспорта,
672040, г. Чита, ул. Магистральная, д. 11

Разработка новых эффективных наноматериалов на основе мезопористых цеолитных матриц с различными модификаторами является актуальной задачей. Цель работы: анализ изменений степени кристалличности клиноптилолита в полимер-минеральных образцах, полученных из клиноптилолитовых пород и синтетических полимеров. Полимер-минеральные композиты получали механической активацией воздушно-сухой полимер-минеральной смеси (клиноптилолитовые породы Холинского и Шивыртуйского месторождений, полиакриламид (ПАА, лот № 130617, Китай), поливиниловый спирт (ПВС, 02-1799, Китай) в истирателе вибрационном чашевом ИВЧ-3 в течение 3 мин.

Фазовый состав образцов определяли методом порошковой дифракции рентгеновским дифрактометром ДРОН – 3.0 (излучение – CuK α , Ni – фильтр, U = 25 кВ, I = 20 мА, 2 θ = 3 – 65°, шаг сканирования – 0.05°) и расшифровали с помощью программы поиска фаз Diffrac^{plus}, PDF - 2, 2007 г. Относительную степень кристалличности (k_{отн}) клиноптилолита рассчитывали по формуле:

$$k_{отн} = \Sigma I/I_0 / (\Sigma I/I_0)^*$$

где $\Sigma I/I_0$ и $(\Sigma I/I_0)^*$ – сумма интенсивностей рефлексов клиноптилолита при 2 Θ = 22–26° на дифрактограммах полимер-минеральных композитов и клиноптилолитовых пород, механоактивированных без полимера, соответственно.

В результате совместной механоактивации клиноптилолитов с ПАА и ПВС формируются, как правило, более совершенные кристаллиты, что отражается в повышении степени их относительной кристалличности (таблица).

Таблица

Содержание отдельных фаз, сумма относительных интенсивностей рефлексов клиноптилолита и относительная степень его кристалличности

Образцы	Место-рождения	Поли-мер	Содержание отдельных фаз, мас. %			$\Sigma(I/I_0)$	k _{отн} , %
			клиноптилолит	стильбит	полимер		
I*	Холинское	–	45	22	0	1334	1,00
I5		ПАА	40	15	5	1448	1,09
II0			57	9	10	1232	0,92
I20			35	31	20	445	0,33
I'5			ПВС	41	27	5	1455
I'10		42		11	10	1598	1,20
I'20		43		38	20	1562	1,17
II*		–		82	–	0	1625
II5	Шивыртуйское	ПАА	75	–	5	1538	0,95
III0			75	–	10	1394	0,86
II20			58	–	20	631	0,39
II'5			ПВС	83	–	5	1875
II'10		87		–	10	1722	1,06
II'20		83		–	20	1221	0,75

Наиболее упорядоченная кристаллическая структура формируется в композите из клиноптилолит-стильбитовой породы, содержащем 10 мас. % поливинилового спирта.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛЛАСТОНИТА НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ В ПОЛИМЕРАХ И ПОКРЫТИЯХ

**Данилова С.Н.¹, Харченко У.В.², Ярусова С.Б.², Охлопкова А.А.¹, Гордиенко П.С.²,
Буравлев И.Ю.²**

¹Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова,
677000, г. Якутск, ул. Белинского, д.58

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д.159
e-mail: yarusova_10@mail.ru

Известно, что волластонит (моносиликат кальция $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$ с теоретическим составом, масс. %: CaO – 48.3, SiO_2 – 51.7 активно исследуют с позиции применения наполнителя для улучшения функциональных свойств различных материалов, в том числе полимерных композиционных материалов и антикоррозионных покрытий [1, 2]. При этом в качестве исходных сырьевых компонентов используют отходы на основе кремния и кальция.

Авторами данной работы проведены исследования по влиянию волластонита, полученного из отходов производства борной кислоты, на функциональные свойства полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и покрытий на основе акрилового сополимера.

При получении ПКМ в качестве полимерной матрицы использовали СВМПЭ марки GUR-4022 (Celanese, Китай), с молекулярной массой $5.3 \cdot 10^6$ г/моль, со средним размером частиц 145 мкм и плотностью 0.93 г/см³. Базовый состав покрытия на основе акрилового сополимера включал 1.5 г сополимера (бутилметакрилат, метакриловая кислота и метилметакрилат), 2.0 г канифоли, 2.0 г оксида цинка, 0.2 г диоксида кремния, 10.0 мл ксилола, 1.0 г наполнителя.

В качестве наполнителя использовали игольчатый волластонит моноклинной модификации (плотность 2.6–2.7 г/см³, удельная поверхность 1–5 м²/г), синтезированный в автоклаве по методике, описанной в [3].

Результаты исследований показали, что введение волластонита в СВМПЭ позволяет повысить деформационно-прочностные и трибологические характеристики ПКМ.

Результаты лабораторных испытаний водонепроницаемости и скорости эрозии лакокрасочных пленок при их экспозиции в морской воде показали, что замена стандартного наполнителя (карбоната кальция) на волластонит несколько увеличивает водонепроницаемость лакокрасочных пленок, но при этом потеря веса после краткосрочных испытаний не наблюдается (скорость эрозии покрытия составляет - 0,27 мг/г).

Таблица

Механические и триботехнические свойства СВМПЭ и ПКМ с различным содержанием волластонита

Композит	Характеристики					
	Механические свойства			Триботехнические		
	ε_p , %	σ_p , МПа	E_p , МПа	f	L, мм	$I_h \cdot 10^{-6}$, мм ³ /Н·м
Исходный СВМПЭ	311±18	34±2	588±25	0.38±0.01	0.31±0.02	0.12±0.01
СВМПЭ+0.5 мас.%	343±16	43±3	710±44	0.38±0.02	0.11±0.01	0.02±0.01
СВМПЭ+1 мас.%	359±17	42±2	724±41	0.37±0.02	0.11±0.01	0.09±0.01
СВМПЭ+2 мас.%	322±16	38±1	700±43	0.38±0.02	0.07±0.02	0.08±0.01
СВМПЭ+5 мас.%	321±11	37±1	754±18	0.34±0.01	0.21±0.01	0.11±0.02

Примечание: ε_p – относительное удлинение при разрыве, %; σ_p – прочность при растяжении, МПа; E_p – модуль упругости, Мпа; f – коэффициент трения; I_h – скорость изнашивания, $\times 10^{-6}$ мм³/Н·м; L – линейный износ, мм.

Список литературы

1. Danilova S.N., Yarusova S.B., Kulchin Yu.N., Zhevtun I.G., Buravlev I.Yu., Okhlopko A.A., Gordienko P.S., Subbotin E.P. UHMWPE/CaSiO₃ Nanocomposite: Mechanical and Tribological Properties // Polymers. 2021. 13. 570. <https://doi.org/10.3390/polym13040570>
2. Dordane R., Doroodmand M.M. Novel method for scalable synthesis of wollastonite nanoparticle as nano-filler in composites for promotion of anti-corrosive property // Scientific Reports. 2021. Vol.11. №2579. DOI: 10.1038/s41598-021-81875-4
3. Пат. 2595682 Российская Федерация, МПК C01B 33/24; C30B 7/10; C30B 29/34; C30B 29/62; B82B 3/00; B82Y 40/00. Способ получения волластонита / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин, В.А. Степанова, И.А. Шабалин, И.Г. Жевтун. – № 2015141614/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24.

Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН (тема № 0205-2021-0002).

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И ВОЛЛАСТОНИТА, ПОЛУЧЕННОГО В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

**Данилова С.Н.¹, Ярусова С.Б.², Охлопкова А.А.¹, Гордиенко П.С.²,
Буравлев И.Ю.², Жевтун И.Г.²**

¹Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова,
677000, г. Якутск, ул. Белинского, д.58

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д.159
e-mail: yarusova_10@mail.ru

Технология создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) – интенсивно развивающаяся область современного материаловедения. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) относится к числу наиболее распространенных полимерных матриц для ПКМ [1]. Ранее авторами данного исследования показана эффективность использования игольчатого волластонита Ca₆Si₆O₁₈ триклинной модификации с удельной поверхностью 26.4 м²·г⁻¹ в качестве наполнителя ПКМ на основе СВМПЭ [2]. Было установлено, что синтезированный волластонит является эффективным модификатором СВМПЭ, позволяющим существенно повысить деформационно-прочностные и трибологические характеристики ПКМ. Наноразмерный игольчатый волластонит получен путем гидротермального синтеза в многокомпонентной системе CaSO₄·2H₂O–SiO₂·nH₂O–KOH–H₂O при температуре 220 °С в течение 3 ч и последующего обжига продукта синтеза в интервале температур 900–1000°С в течение 1 ч.

Для оценки возможности снижения температуры синтеза наполнителя в данном исследовании был использован волластонит, полученный из водных растворов без автоклавной обработки в системе CaCl₂–Na₂SiO₃–H₂O при 20 °С. Полученный в условиях низкотемпературного синтеза осадок обжигали при температуре 900°С в течение 1 ч. Установлено, что фазовый состав осадка после обжига при температуре 900 °С характеризуется наличием волластонита моноклинной модификации. Показано, что в результате автоклавной обработки при 220 °С происходит формирование тонкодисперсных частиц игольчатой формы, а в результате синтеза при обычных условиях формируются тонкодисперсные пористые частицы размером от 1 до

нескольких десятков мкм. При этом формирование частиц игольчатой формы не происходит.

Смешение компонентов ПКМ (СВМПЭ марки GUR-4022 (Celanese, Китай) и образцов волластонита) проводили в лопастном смесителе при скорости вращения ротора 1200 об/мин. Концентрация волластонита в СВМПЭ составляла 0.5–5 масс. %. Образцы для исследований получали методом горячего прессования при температуре 175 °С и давлении 10 МПа с выдержкой в течение 20 мин., с последующим охлаждением до комнатной температуры. Сравнение полученных экспериментальных результатов показало, что использование волластонита, полученного в автоклавных условиях, позволяет повысить деформационно-прочностные характеристики и трибологические параметры ПКМ. Использование волластонита, синтезированного без предварительной автоклавной обработки реакционной смеси, не влияет на деформационно-прочностные параметры ПКМ по сравнению с СВМПЭ, но незначительно снижает их по сравнению с аналогом ПКМ. Однако зафиксировано повышение трибологических свойств ПКМ: уменьшается линейный износ (примерно в 2 раза), снижается скорость изнашивания в 2–4 раза. Таким образом, условия синтеза волластонита оказывают влияние на конечные свойства исследуемого ПКМ, что следует учитывать при выборе соответствующих областей применения.

Список литературы

1. Kurtz, S. The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement, 1st ed., Academic Press. 2004. 379 p.
2. Danilova S.N., Yarusova S.B., Kulchin Yu.N., Zhevtun I.G., Buravlev I.Yu., Okhlopko A.A., Gordienko P.S., Subbotin E.P. UHMWPE/CaSiO₃ Nanocomposite: Mechanical and Tribological Properties // Polymers. 2021. 13. 570. <https://doi.org/10.3390/polym13040570>

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ Fe₃O₄ КАК ОСНОВА ДЛЯ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Дёмин А.М., Краснов В.П.

*Институт органического синтеза УрО РАН,
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22
e-mail: amd2002@mail.ru*

Магнитные наночастицы (МНЧ) часто используются в дизайне биомедицинских материалов различного назначения, в первую очередь, МРТ-визуализирующих и терапевтических агентов. На основе МНЧ ведется разработка биосенсоров для диагностики различных заболеваний, материалов для молекулярной и клеточной сепарации, мечения клеток, а также систем фармацевтической доставки лекарственных средств для лечения рака.

В работе представлены результаты синтеза магнитных наночастиц на основе Fe₃O₄, их поверхностной модификации *N*-(фосфонометил)иминодиуксусной кислотой [1], нанесения SiO₂-оболочки [2] и иммобилизации на них аминокислот [3], векторных пептидов (на примере pHLP и RGD) или противоопухолевого препарата Доксорубицина [4]. В опытах *in vitro* и *in vivo* продемонстрированы возможности использования полученных материалов в качестве агентов для усиления МРТ контраста [1], в том числе, при проведении диагностики солидных опухолей [5]. Изучены особенности интернализации МНЧ, модифицированных *L*-лизином, стволовыми и опухолевыми клетками [3].

Список литературы

1. Demin A.M., Pershina A.G., Minin A.S., et al. *Langmuir*, 2018, 34(11), 3449.
2. Demin A. M., Maksimovskikh A.V., Mekhaev A.V., et al. *Ceram. Int.*, 2021, 47(16), 23078.
3. Demin A.M., Mekhaev A.V., Kandarakov O.F., et al. *Colloids Surf., B*, 2020, 110879.
4. Demin A.M., Vakhrushev A.V., Valova M.S., et al. *Russ. Chem. Bull.*, 2021, 70(5), 987.
5. Demin A.M., Pershina A.G., Minin A.S., et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13, 36800.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (075-15-2020-777).

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИХЛОРМЕТАНА ДО ЭТАНА И ЭТИЛЕНА

Дмитриева А.П., Медведев Ю.Ю., Кривошапкина Е.Ф., Клинкова А.А.

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО,
Международный научный институт «Растворная химия передовых материалов
и технологий», 191002, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, д. 9*

Промышленные сточные воды, загрязненные различными хлорсодержащими органическими веществами, требуют особого подхода к их очистке. Электрохимический подход привлекает особое внимание как 'зеленый' метод очистки подобных сточных вод, позволяющий переводить токсичные поллютанты в ценные химические соединения. Например, электрохимическое восстановление дихлорметана открывает путь к синтезу C₂ продуктов, в частности этилена, который является важным сырьем полимерной промышленности [1,2].

Данная работа направлена на изучение влияния природы катализатора, морфологии его поверхности и условий электролиза на процесс электровосстановления хлорметанов. В частности, изучается электрохимическое восстановление дихлорметана (ДХМ) в протонных и апротонных средах на катализаторах на основе меди. Данный металл был выбран из-за его доступности, высокой каталитической активности по отношению к восстановительному расщеплению связи углерод-галоген, а также способности катализировать реакции СС-сочетания. Уникальная активность меди как катализатора данного процесса была также подтверждена результатами скрининга серии поликристаллических электродов (Ag, Al, Au, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Sn, Ti, Zn). В ходе работы была синтезирована серия наноструктурированных медных катализаторов различной формы: наночастицы меди (0) в форме «цветов», а также наноструктуры оксида меди (I) и гидроксида меди (II) в формах октаэдра и клетки соответственно. Активность синтезированных медных наночастиц была оценена при помощи циклической вольтамперометрии (ЦВА) в протонных и апротонных электролитах, содержащих ДХМ с использованием электродов, изготовленных из синтезированных наночастиц мед. Эксперименты проводились с целью выяснения электрохимического поведения дихлорметана на этих катодах, и сравнения их активности с активностью поликристаллического медного катода. В заключении были выполнены опыты по потенциостатическому электролизу ДХМ-содержащих электролитов с целью выяснения влияния реакционных параметров (приложенный потенциал, концентрация ДХМ) на эффективность образования целевого продукта – этилена. На основе систематического анализа полученных данных были предложены подробный механизм образования этилена на поверхности меди, а также возможные стратегии дальнейшего повышения селективности процесса.

Список литературы

1. Durante C. et al. Electrochemical hydrodehalogenation of polychloromethanes at silver and carbon electrodes //Applied Catalysis B: Environmental. 2009. Т. 88. №. 3–4. P. 479–489.
2. Kotsinaris A., Kyriacou G., Lambrou C. Electrochemical reduction of dichloromethane to higher hydrocarbons //Journal of applied electrochemistry. 1998. Т. 28. №. 6. P. 613–616.

Работа выполнена при грантовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10165).

УГЛЕРОДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ИЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Друзь Ю.И.¹, Ситников П.А.¹, Торлопов М.А.¹, Шевченко О.Г.²

¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48,
e-mail: yuliadruz@gmail.com

²Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
167000, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28

Углеродные квантовые точки (УКТ) являются углеродными наночастицами с характерными размерами в диапазоне от 1 до 10 нм с различными формами пассивации поверхности. Широкий спектр прекурсоров для получения квантовых точек, простота синтеза, экологичность делают данный материал весьма перспективным для применения в качестве флуоресцентных зондов для биологической визуализации клеток, перспективных веществ для адресной доставки лекарств и генов, в сельском хозяйстве и экологии в качестве флуоресцентных датчиков для обнаружения промышленных отходов (например, тяжелых металлов, пестицидов и др.); также они обладают антиоксидантной и антибактериальной активностью [1].

Основной научной проблемой в области УКТ являются механизмы и структурные взаимосвязи, которые лежат в основе их наиболее интересного свойства – фотолюминесценции. Известно, что разнообразные свойства УКТ можно регулировать типом и количеством функциональных групп на их поверхности. Использование нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) с химической модификацией поверхности в качестве источника углерода является перспективным способом получения УКТ. Цель работы заключается в возможности использования нанокристаллической целлюлозы для получения УКТ.

В работе методом гидротермальной карбонизации получены растворы УКТ из различных типов НКЦ: сульфатированной, ацетилованной и тозилированной. Для исследования оптического поведения УКТ была проведена УФ-видимая спектроскопия образцов, по данным которой синтезированные УКТ демонстрируют сильное оптическое поглощение в УФ-диапазоне, что характерно также и для УКТ из других полисахаридов. В ИК-спектрах всех полученных углеродных материалов наблюдаются полосы поглощения связей О-Н, С=О, С=C. Флуоресцентная природа всех трех полученных УКТ была подтверждена с помощью спектров фотолюминесценции [2,3]. Спектры люминесценции показали, что более высокая интенсивность наблюдается для ацетилованной и тозилированной наноцеллюлозы.

Таким образом, показана возможность получения УКТ из нанокристаллов целлюлозы различного состава, что было доказано с помощью спектральных методов анализа.

Список литературы

1. Choi, Yoonah, Xin Ting Zheng, and Yen Nee Tan. 2020. “Bioinspired Carbon Dots (Biodots): Emerging Fluorophores with Tailored Multiple Functionalities for Biomedical, Agricultural and Environmental Applications.” *Molecular Systems Design and Engineering* 5(1): 67–90.
2. Li, Wei et al. 2017. “One-Step Hydrothermal Synthesis of Fluorescent Nanocrystalline Cellulose/Carbon Dot Hydrogels.” *Carbohydrate Polymers* 175: 7–17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.062>.
3. Tyagi, Ankit et al. 2016. “Green Synthesis of Carbon Quantum Dots from Lemon Peel Waste: Applications in Sensing and Photocatalysis.” *RSC Advances* 6(76): 72423–32.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ И СОСТАВА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИЙ И ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Коваленко А.С.¹, Николаев А.М.¹, Хамова Т.В.¹, Панова Г.Г.², Копица Г.П.^{1,3},
Шилова О.А.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

²Агрофизический научно-исследовательский институт,
195220, г. Санкт-Петербург, Гражданский просп., д. 14

³НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ,
188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1
e-mail: anastasiya.bychk@mail.ru

В настоящее время наночастицы диоксида титана находят широкое применение во многих областях науки и промышленности. В последние года ученых всего мира стал беспокоить вопрос влияния данных наночастиц на живые объекты, в частности на растения [1].

Целью данной работы является синтез наночастиц диоксида титана, исследование его физико-химических, фотокаталитических свойств и влияния полученных наночастиц диоксида титана в составе водных суспензий и золь-гель композитов на различные виды растений.

Наночастицы диоксида титана получали методом химического осаждения из водного раствора тетрахлорида титана. Кроме этого в работе использовали коммерческий порошок диоксида титана марки Plasmotherm. Были изучены фазовый состав, морфология, структура, удельная поверхность, пористость и фотокаталитические свойства обоих порошков. На основе исследуемых порошков диоксида титана получены водные суспензии и золь-гель композиты с различным содержанием наночастиц в них (0,3 и 3 г/л), которые использовались для проведения биологических испытаний, включающих в себя: 1) изучение фунгицидной и бактерицидной способностей в отношении грибных и бактериальных фитопатогенных микроорганизмов; 2) оценку влияния обработки семян капусты огородной исследуемыми веществами на устойчивость растений к поражению основными фитопатогенными микроорганизмами; 3) оценку положительного воздействия исследуемых соединений при обработке семян капусты белокочанной, цветной капусты и кресс-салата, при котором реакция растений оценивалась по изменениям показателей прорастания и всхожести семян, роста, развития вегетирующих растений, формирования их нетто-продуктивности.

Список литературы

1. Астафурова Т.П., Моргалёв Ю.Н., Зотикова А.П., Верхотурова Г.С., Михайлова С.И., Буренина А.А., Зайцева Т.А., Постовалова В.М., Цыцарева Л.К., Боровикова Г.В. Влияние наночастиц диоксида титана и оксида алюминия на морфофизиологические параметры растений // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2011, № 1 (13). с. 113 – 122.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 19-13-00442.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ТАНТАЛА ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Коробанова А.О.¹, Кошечкина Е.Д.², Кривошапкина Е.Ф.³, Кривошапкин П.В.³

¹*Сыктывкарский государственный университет*

²*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН*

³*Университет ИТМО*

e-mail: arina89009114331@yandex.ru

Лучевая терапия (ЛТ) – один из самых распространенных методов лечения онкологических заболеваний. До 60% больных получают ЛТ на различных стадиях лечения. Однако ее эффективность ограничена, с одной стороны, радиочувствительностью тканей, окружающих опухоль, с другой – радиорезистентностью самого злокачественного новообразования [1]. Увеличить эффективность ЛТ можно используя радиосенсибилизаторы – средства, избирательно повышающие чувствительность тканей к ионизирующему излучению. В частности, наночастицы (НЧ) на основе оксида тантала Ta₂O₅ зарекомендовали себя как перспективная основа для создания радиосенсибилизаторов: тантал имеет высокий порядковый номер (Z=73) и способен эффективно генерировать вторичное излучение, но, несмотря на это, НЧ оксида тантала обладают низкой токсичностью, что делает их пригодными для биомедицинских целей [2].

Известно, что разрабатываемые для биомедицинских целей НЧ должны обладать низкой токсичностью, устойчивостью в воде и биологических жидкостях, иметь размер ядра до 50 нм. Среди различных методов синтеза НЧ широко используется сольвотермальный метод, позволяющий получать частицы с узким распределением по размерам и контролируемой формой.

Таким образом, в данной работе при помощи сольвотермального метода был синтезирован ряд НЧ Ta₂O₅. Исследовано влияние различных параметров синтеза (время и температура выдержки) на свойства материалов. Подобраны условия, позволяющие получать наночастицы с размером ядра до 10 нм и характеризующиеся узким распределением по размерам (по данным динамического рассеяния света). Показано, что на основе полученных частиц можно приготовить устойчивые водные золи НЧ Ta₂O₅. Состав, структура и морфология полученных материалов были изучены при помощи рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и метода низкотемпературной адсорбции азота.

Список литературы

1. Лукьяненко К.С., Апанасевич В.И., Лагурева А.В. и др. Возможность генерации вторичного ионизирующего излучения на наночастицах оксида тантала при лучевой терапии злокачественных новообразований // Тихоокеанский медицинский журнал. 2016. №4. С. 38–40.
2. Белоусов А.В., Морозов В.Н., Крусанов Г.А., и др. Наноразмерные оксиды тантала, гафния и церия для монохроматических пучков фотонов и брахитерапии // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. №1. С. 101–104.

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

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ВИДИМОМ СВЕТЕ

Королева М.С., Мартаков И.С., Торлопов М.Ю., Михайлов В.И.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д.48,
e-mail: marikorolevas@gmail.com*

В настоящей работе получены гибридные материалы на основе золота и частично ацелированной нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) с массовым содержанием золота 1, 3, 5 и 7 %. Синтез гибридов осуществлялся в условиях гидротермальной обработки (ГТО), оптимальные условия которой были установлены в холостом эксперименте с НКЦ. Предварительные эксперименты показали, что НКЦ сохраняет малый размер частиц (<300 нм), значения дзета-потенциала снижаются от -45 до -22 мВ, при этом сохраняется функциональный состав целлюлозы вплоть до 140 °С и 12-часовой обработке. Наночастицы золота были получены цитратным методом [1] с бимодальным распределением размеров частиц – 10 и 70 нм, где частицы 10 нм составляли большую часть фракции. При этом на спектрах поглощения наблюдается максимум при 533 нм, что является следствием плазмонного резонанса.

Гибридные материалы Au@НКЦ синтезированы гидротермальным методом. Золи целлюлозы и золота предварительно смешивали в соответствии с массовыми отношениями (30 мин), помещали в автоклав (80 % заполнения) и подвергали термической обработке при 140 °С (12 ч). В результате ГТО были получены золи Au@НКЦ, причем при содержании золота 1 и 3 % системы были агрегативно-устойчивы и не седиментировали, в случае гибридов с 5 и 7 % золота гибридные частицы выпадали в осадок. Размер частиц с увеличением доли Au возрастал от 300 нм (0–1 %) до 3.5 мкм (7 % Au), рН золь уменьшается на 3–4 % после ГТО, ζ -потенциал повышался от (-35–20 мВ) до (-16–7 мВ) до и после ГТО соответственно. По спектрам поглощения фиксируется пик (533 нм), соответствующий наночастицам золота.

Сушку полученных золь проводили на воздухе в чашках Петри с целью получения пленок, а также лиофильно для получения криогелей. По результатам сканирующей электронной микроскопии (Tescan Vega 3 SBU) порошков наблюдаются хорошо распределенные по слоистой поверхности НКЦ наночастицы золота. Фотокаталитическая активность гибридов была исследована на модельной реакции разложения органического красителя родамин Б под видимым светом (светодиодная лампа, 50 Вт, 6500 К). Наибольшей фотокаталитической активностью обладают гибридные материалы с 3 % Au, степень разложения составляет 30 % после 5 ч излучения. Для гибридов с 5–7 % Au степень разложения составляет всего 7–8 %. Облучение золотосодержащих пленок лазером ($\lambda = 532$ нм) приводило к проявлению фототермального эффекта, причем усиление эффекта наблюдалось с увеличением содержания золота.

Таким образом, предложен новый способ получения гибридных органо-неорганических материалов с особыми свойствами.

Список литературы

1. Tran M., DePenning R., Turner M., Padalkar S. Effect of citrate ratio and temperature on gold nanoparticle size and morphology // Mater. Res. Express. 2016. V. 3. P. 105027. DOI: 10.1088/2053-1591/3/10/105027.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 18-33-20230 мол_а_вед.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТАНТАЛА (V)

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

¹ *Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН*

² *Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна ФМБА России*

³ *Университет ИТМО*

e-mail: katiakosh@gmail.com

Наночастицы оксида тантала – перспективный мультифункциональный агент в онкологии, совмещающий терапевтическую и диагностическую функции. Так, наночастицы на основе Ta₂O₅ являются биосовместимыми, обладают радиосенсибилизирующими (терапия) и рентгеноконтрастными свойствами (диагностика). Они могут выступать основой для создания радиосенсибилизатора для радикального разрушения раковых клеток при лучевой терапии [1], который в то же время является контрастным агентом для рентгеновской компьютерной томографии [2].

В связи с этим, в данной работе были подобраны условия синтеза наночастиц оксида тантала с размером ядра до 10 нм. Синтез проводился сольвотермальным методом, при этом исследовалось влияние различных параметров синтеза (время выдержки, температура, состав дисперсионной среды) на свойства полученных материалов. Размеры, структура, состав и морфология частиц были изучены при помощи рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота. Данный подход позволил подобрать условия синтеза наночастиц, позволяющие получать устойчивые гидрозоли Ta₂O₅. Проведено комплексное изучение устойчивости разбавленных гидрозолей Ta₂O₅ в широком диапазоне pH (3 – 9) и концентраций фонового электролита (0.001 – 0.15 М NaCl) с помощью методов динамического рассеяния света, лазерного доплеровского микроэлектрофореза, потенциометрического титрования. Также было исследовано влияние длительности ультразвуковой обработки на величину электрокинетического потенциала и размер агрегатов частиц. В результате была разработана процедура получения устойчивых водных золей с содержанием твердой фазы 2 – 20 мг/мл и средним размером агрегатов частиц до 150 нм. Стандартный МТТ-тест показал, что НЧ не оказывают существенного цитотоксического действия на клетки (фибробласты сосочкового слоя дермы, мезенхимальные стволовые клетки) во всем исследуемом диапазоне концентраций (0–200 мкг/мл). Полученные золи обладают высокой рентгеноконтрастностью (450 HU для золя 20 мг/мл).

Список литературы

1. Rathnayake S., Mongan J., Torres A.S., Colborn R., Gao D.W., Yeh B.M., Fu Y. In vivo comparison of tantalum, tungsten, and bismuth enteric contrast agents to complement intravenous iodine for double-contrast dual-energy CT of the bowel. // Contrast Media Mol Imaging, 2016, Jul; 11(4):254-61.
2. Chen, Y., Song, G., Dong, Z., Yi, X., Chao, Y., Liang, C., Yang, K., Cheng, L., Liu, Z. (2016). Drug-Loaded Mesoporous Tantalum Oxide Nanoparticles for Enhanced Synergetic Chemoradiotherapy with Reduced Systemic Toxicity. // Small, 13(8), 1602869.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11078.

НОВЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННОГО $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Краснов А.Г.¹, Королева М.С.¹, Шейн И.Р.², Власов М.И.^{3,4}, Пийр И.В.¹

¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48

²Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург

³Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137, Екатеринбург

⁴Уральский федеральный университет, Нанотех центр, 620002, Екатеринбург

e-mail: alexey-krasnov@rambler.ru

Титанат висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой типа пироклора известен как перспективный фотокатализатор активный в видимом диапазоне излучения [1, 2]. Существует несколько стратегий повышения фотокаталитической активности в видимом свете для однокомпонентных фотокатализаторов, например, оптимизация кристаллической структуры, площади поверхности, морфологии; манипуляция с собственными дефектами; допирование исходной матрицы для настройки оптоэлектронных свойств.

В ходе работе были проведены комбинированные теоретические и экспериментальные исследования допированных пироклоров. Первопринципные расчеты проводились с помощью программного комплекса VASP. Формализм GGA-PBE использовался для описания обменно-корреляционных эффектов во время оптимизации геометрии. Допирование в структуре пироклора моделировалось путем замещения 25 ат. % атомов Bi на Al, Ga, In, Sc. Мы использовали экранированный кулоновский гибридный обменно-корреляционный функционал в форме HSE03 для точного описания электронной структуры и оптических свойств допированных моделей. Фотокатализаторы на основе пироклоров $\text{Bi}_2M_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}$) были получены методом соосаждения. Выполнена комплексная аттестация полученных соединений физико-химическими методами (РФА, СЭМ, ПЭМ, ДСК, метод динамического светорассеяния, БЭТ, спектроскопия диффузного рассеяния). В ходе фотокаталитических испытаний синтезированные соединения проявили высокую активность к разложению органического красителя родамина Б и парацетамола в водных растворах при облучении видимым светом.

Список литературы

1. Noureldine D., Lardhi S., Ziani A., Harb M., Cavallo L., and Takanabe K., J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 12032–12039.

2. Krasnov A.G., Napalkov M.S., Vlasov M.I., Koroleva M.S., Shein I.R., and Piir I.V., Inorg. Chem., 2020, 59, 12385–12396.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центров Коллективного Пользования (ЦКП): «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН;

«Суперкомпьютерный центр УРАН ИММ УрО РАН». Работа поддержана Советом по грантам Президента РФ (МК-310.2021.1.3).

КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОАНТЕННЫ ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ ОПУХОЛЕЙ

Кривошапкин П.В.¹, Новицкая В.В.¹, Трефилина Д.А.¹, Шабалкин И.Д.^{1,3},
Кошечкина Е.Д.^{2,3}, Кривошапкина Е.Ф.¹, Морозов В.Н.³, Колыванова М.А.³

¹ *Университет ИТМО*

² *Институт химии Коми НЦ УрО РАН*

³ *ГНЦ ФМБА им. А.И. Бурназяна ФМБА России*

e-mail: krivoshapkin@scamt-itmo.ru

В работе представлен комплексный подход к созданию керамических многофункциональных нанорадиосенситизаторов и контрастных агентов для лучевой терапии и скрининга онкологических заболеваний. Металлоксидные наночастицы сочетают потенциал использования как в терапии, так и в диагностике: высокий атомный номер относительно мягких тканей позволяет использовать их не только в качестве радиосенситизаторов, но и в качестве контрастных агентов, например, для компьютерной или магнитно-резонансной томографии. Такой подход может улучшить точность оконтуривания при планировании облучения, повышая локальный контроль над опухолью. Люминесцентные свойства, приобретаемые металлоксидными наночастицами при допировании, могут быть полезны для увеличения точности позиционирования пациентов с поверхностными новообразованиями, поскольку частота проведения компьютерной томографии ограничена нежелательной дозовой нагрузкой; а постлучевая гипертермия опухоли, реализуемая воздействием на наночастицы внешнего магнитного поля, в свою очередь может усиливать ингибирование репараций, приводя тем самым к увеличению эффективности лучевого воздействия и уменьшению продолжительности лечения.

В данной работе золь-гель и сольвотермальными методами синтезированы наноразмерные частицы оксидов гафния, тантала и железа, допированного переходными металлами с новым механизмом действия, позволяющим локально усиливать эффект воздействия ионизирующего излучения непосредственно внутри опухолевых клеток. Усиление эффекта достигается за счет увеличения поглощения фотонного излучения в материалах с высоким атомным номером. В результате возрастает количество выходных вторичных электронов (ионизации, Оже-электронов и т.д.) и, как следствие, увеличивается выход свободных радикалов.

Были выполнены теоретические исследования физических механизмов увеличения эффекта облучения и рассчитаны значения фактора увеличения дозы для широкой линейки клинически релевантных источников ионизирующего излучения, на основе анализа которых проведено теоретическое обоснование выбора оптимальных условий облучения для каждого вида исследуемых наночастиц, обеспечивающих максимальное физическое усиление эффекта лучевого воздействия. Проведен цикл исследований влияния структуры, состава и морфологии наночастиц на контрастные, оптические и магнитные свойства, исследована цитотоксичность, возможность накопления в опухолевых клетках. Проведена оценка эффективности наночастиц на ряде биологических моделей при различных условиях экспозиции облучения. Предложены подходы различного комбинирования облучения, химиотерапии и пострадиационной магнитной гипертермии. Полученные результаты будут являться фундаментом для разработки концепции дальнейшего расширенного исследования радиосенситизаторов данного типа, в том числе проведения их доклинических испытаний в комбинации с различными видами облучения. Это в перспективе позволит повысить качество лучевого лечения и уменьшить риск нежелательных постлучевых осложнений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-11078).

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ВИСМУТА

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

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

²Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9,
e-mail: a_kuznetsova95@mail.ru

Перспективными направлениями практического применения люминесцентных неорганических материалов являются волоконно-оптические технологии и солнечная энергетика. К новым материалам относятся нанокompозиты, получаемые путем внедрения соединений висмута в поровое пространство нанопористых сред. Висмутсодержащие пористые стекла (ВПС) были изготовлены путем пропитки микро- (МИП – двухфазные натриевоборосиликатные стекла, выщелоченные в 3М HCl или HNO₃) и макропористых (МАП – МИП стекла, обработанные 0.5 М KOH) стекол в растворе 0.5М Bi(NO₃)₃ в 2М HNO₃ в течение 72 ч. и последующей тепловой обработкой при T=650 °C для разложения Bi(NO₃)₃ до оксида висмута.

Для полученных материалов были исследованы структурные (средний радиус пор r, коэффициент структурного сопротивления β) и электрокинетические свойства (электрокинетический потенциал и коэффициент эффективности α, равный отношению удельных электропроводностей порового и свободного растворов) ВПС в растворах KNO₃ (10⁻¹ – 10⁻⁴ М) при естественном значении pH. На рисунке видно, что пропитка образцов электролитом и дальнейшая термообработка при T=650 °C приводят к уменьшению значений α. Данное явление, по-видимому, связано с увеличением размера пор вследствие частичного спекания вторичного кремнезема в поровом пространстве стекол, а также схлопывания наиболее тонких пор и, следовательно, с уменьшением вклада ионов двойного электрического слоя (ДЭС) в проводимость мембран. Следует отметить, что модифицирование МИП матрицы оксидом висмута (III) практически не приводит к изменениям электроповерхностных характеристик, в отличие от легирования МАП стекла.

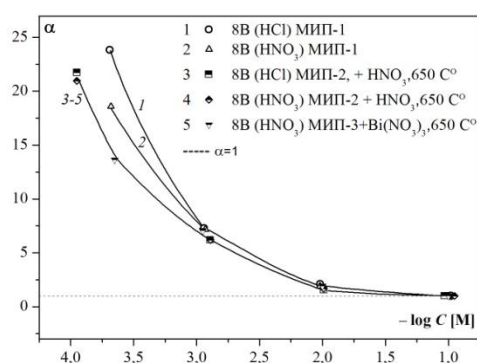


Рисунок. Зависимость коэффициента эффективности МИП стекол (1,2 – без пропитки, 3,4 – пропитанных 2М HNO₃ и термообработанных при T=650 °C и 5 – пропитанных 0.5М Bi(NO₃)₃ и термообработанных при T=650 °C) от концентрации KNO₃.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-03-01206. Образцы двухфазных и пористых стекол изготовлены в рамках госзадания ИХС РАН (тема № 0097-2019-0015). Авторы благодарят Гирсову М. А. за помощь в проведении термической обработки композитов. Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и «Нанотехнологии».

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОДНО- (Na^+) И ТРЕХЗАРЯДНЫЕ (Fe^{3+} , La^{3+}) ИОНЫ

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

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2*

²*Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9,
e-mail: a_kuznetsova95@mail.ru*

В последнее время повышенное внимание уделяется наноструктурированным материалам, в том числе и композиционным, обладающим магнитными свойствами. Уникальность высококремнеземных пористых стекол (ПС) – продуктов сквозной химической проработки двухфазных щелочеборосиликатных стекол определенного состава, заключается в том, что придание им новых или улучшенных функциональных свойств возможно с помощью модифицирования как порового пространства путем введения в него активного компонента, так и состава базового щелочеборосиликатного стекла. В настоящей работе придание ПС магнитных свойств осуществлялось путем введения оксида железа Fe_2O_3 в шихту при варке натриевоборосиликатного (НБС) стекла. Понимание механизмов процессов сорбции на границе раздела твердое тело - жидкость и умение ими эффективно управлять основывается на информации о морфологии поверхности и электроповерхностных свойствах этих материалов. В связи с этим в работе проведено исследование и сопоставление структурных и электрокинетических характеристик микро- (МИП, средний радиус пор r от 1.2-1.3 до 1.8-2.3 нм) и макропористых (МАП $r=12-19.7$ нм) стекол (ПС), изготовленных из натриевоборосиликатного стекла, содержащего (Fe-4) и не содержащего (8В, базовые ПС) магнетит в растворах индифферентного (NaCl) электролита и электролитов, содержащих специфически сорбирующиеся катионы (LaCl_3 и FeCl_3) в диапазоне ионных сил I растворов от 10^{-1} до 10^{-4} М. Наличие фазы магнетита в Fe-4 МИП и МАП стеклах было подтверждено рентгенофазовым методом. Анализ комплекса структурных параметров ПС показал, что наличие оксидов железа в однофазном стекле оказывает влияние на структуру образцов. Для МИП стекол Fe-4 наблюдается рост величин коэффициентов структурного сопротивления β во всех исследованных электролитах и уменьшение удельной поверхности, по сравнению с базовыми ПС, для МАП стекол Fe-4 наблюдаются меньшие объемные пористости W . Электрокинетический потенциал ζ был рассчитан из величин потенциала течения. Обнаружено, что значения $|\zeta|$ -потенциалов в растворах, содержащих практически не гидролизующиеся специфически сорбирующиеся ионы La^{3+} , для МИП и МАП стекол обоих составов меньше, чем в растворах NaCl и отрицательны во всей исследуемой области ионных сил растворов. Максимальная специфичность ионов Fe^{3+} , находящихся преимущественно в гидролизованной форме, приводит в результате к сверхэквивалентной адсорбции в слое Штерна, к появлению положительной области ζ -потенциала для всех ПС, а также к появлению областей концентраций, в которых коэффициент эффективности $\alpha < 1$ (электропроводность порового раствора меньше, чем свободного), вследствие резкого понижения подвижностей ионов в порах.

Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Методы анализа состава вещества», Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ И ТЕКСТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СИЛИКАТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

Кузнецова Т.Ф., Иванец А.И., Саука Ю.Д.

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
220072, Беларусь, Минск, ул. Сурганова, д. 9/1
e-mail: tatyana.fk@gmail.com*

В работе использована темплатная методология для изготовления силикатных керамических компонентов, обладающих иерархической пористостью, т. е. порами в микро- ($D < 2$ нм), мезо- ($2 \text{ нм} < D < 50$ нм) и микромезомасштабе. Измерены изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота керамическими композитами, полученными путем «цеолитизации» упорядоченного мезопористого алюмосиликата на стадии его подвижного состояния влажным цеолитом NaY. Найдено, что формирование композита наряду с увеличением площади поверхности микропор сопровождается уменьшением площади его внешней поверхности (таблица). Объем микропор при этом возрастает, а объем мезопор падает (рисунок). По форме и строению полученные композиты представляют собой микромезопористые молекулярные сита с параллельными мезопористыми каналами, разделенными проницаемыми микропористыми цеолитными стенками.

Такие новые пористые материалы можно использовать в качестве высокофункциональных адсорбентов, нанореакторов и носителей катализаторов.

Таблица.

Физическая адсорбция азота керамическими компонентами

№	AS/NaY, %	$A_{\text{вст}}, \text{M}^2/\text{Г}$	$A_{\text{micro}}, \text{M}^2/\text{Г}$	$A_{\text{ext}}, \text{M}^2/\text{Г}$	$V_{\text{sp ads}}, \text{CM}^3/\text{Г}$	$V_{\text{micro}}, \text{CM}^3/\text{Г}$
1	100/0	889	0	1017	0,667	0
3	50/50	380	196	184	0,271	0,089
11	20/80	370	215	155	0,247	0,100
13	15/85	480	333	147	0,292	0,155
15	10/90	469	346	123	0,291	0,161
18	5/95	631	550	81	0,345	0,257
2	0/100	623	518	105	0,343	0,241

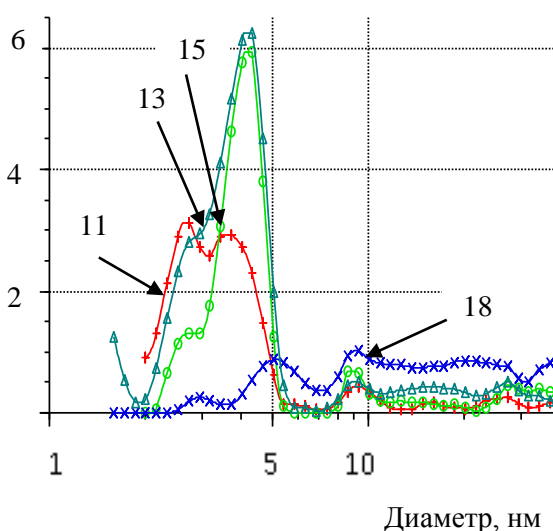


Рисунок. Дифференциальный объем пор, $dV/dD \times 10^3, \text{CM}^3/\text{Г} \times \text{нм}$.

КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ АЗОТА В МЕЗОПОРИСТЫХ ВАНАДОСИЛИКАТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ

Кузнецова Т.Ф., Саука Ю.Д.

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
220072, Беларусь, Минск, ул. Сурганова, д. 9/1
e-mail: tatyana.fk@gmail.com*

Успешное применение мезопористых ванадосиликатов с наноструктурной морфологией в катализе, адсорбции и сепарации требует их комплексной характеристики с учетом размера пор, площади поверхности, объема и распределения пор по размерам. Характеристику пористой структуры упорядоченных мезопористых ванадосиликатов, синтезированных методом эндотемплатирования, проводили из данных РФА и низкотемпературной адсорбции азота. Структура полученного материала относится к типу мезопористого молекулярного сита МСМ-48 с интенсивным рефлексом $d_{211} = 3.31$ нм, обладает кубической симметрией $Ia3d$ и состоит из двух переплетенных трехмерных систем цилиндрических пор с аморфными стенками.

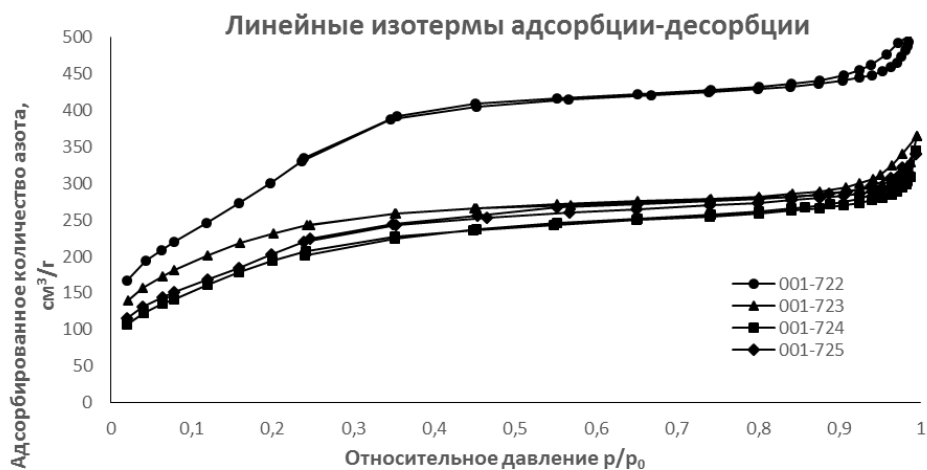


Рисунок. Изотермы низкотемпературной сорбции азота ванадосиликатами для соотношения V/Si = 15/85 и значений рН: 001-722 – 3; 001-723 – 5; 724 – 8; 001- 25 – 10.

Повышение значения d_{211} с ростом концентрации ванадия объясняется бóльшим межатомным расстоянием связи V – O по сравнению с Si – O. Определенная из кристаллографических данных толщина стенок, как правило, меньше 2 нм и с ростом содержания ванадия остается либо постоянной, либо несколько увеличивается. Изотермы газовой сорбции (рисунок), имеющие очень узкий гистерезис в области высоких p/p_0 , а также характерное плато насыщения, идентифицируются как изотермы типа IVb, по IUPAC, без явного капиллярно-конденсационного гистерезиса, что присуще мезопористым адсорбентам с порами, диаметр которых меньше 4 нм. С увеличением рН осаждения от 3 до 10 единиц и ростом молярного соотношения V/Si от 10/90 до 25/75 % малоугловой пик вырождается, подтверждая растущую разупорядоченность мезопор твердого тела. При этом, согласно с увеличением среднего диаметра пор от 4 до 12 нм, удельная поверхность, по БЭТ, а также внешняя поверхность, по t -графику, и объем пор, по Гурвичу, снижаются от 1142 до 21 м²/г, от 1657 до 56 м²/г и от 0,90 до 0,13 см³/г соответственно. Полученные мезопористые ванадосиликаты в перспективе являются эффективными катализаторами селективного окисления крупных органических молекул с использованием пероксида водорода.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ПОРФИРИНА ПРИ СИНТЕЗЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ

Лоухина И.В., Худяева И.С., Белых Д.В.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская д.48
e-mail: loukhina-iv@chemi.komisc.ru*

Создание современных систем искусственного фотосинтеза, сбора света и катализаторов возможно на основе гибридных материалов «слоистые силикаты – порфирины (порфирилаты металлов)» [1, 2]. Регулирование условий синтеза позволяет получать разнообразные материалы с комплексом заданных свойств. Факторами, оказывающими влияние на свойства таких систем, являются природа растворителя, варьирование рН среды, введение электролитов и др. [3, 4].

В докладе представлены результаты синтеза силикатов магния, модифицированных хлорином e_6 13(1), 17(3)- N,N' -(2-гидроксиэтил)диамид 15(2)-метиловый эфир (1) и хлорином e_6 13(1),15(2),17(3)- N,N' -(2-гидроксиэтил)триамид (2). Соединения (1) и (2) в золь силиката магния вводили в виде 0.001н раствора HCl или водно-спиртового раствора (5:1). Процесс проводили при интенсивном перемешивании в течение 24 ч.

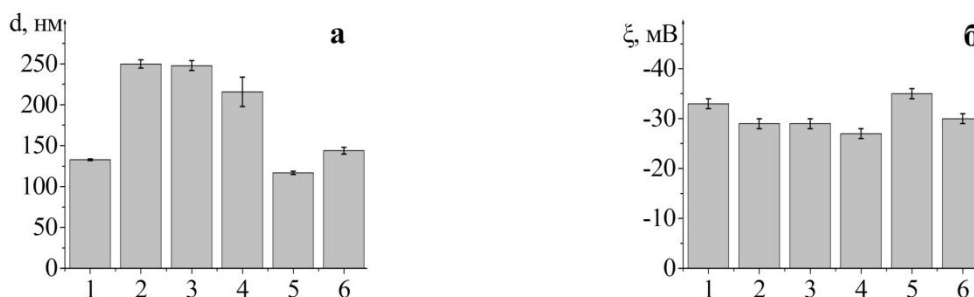


Рисунок. Диаметр частиц (а) и электрокинетический потенциал (б) частиц силиката магния (1), продуктов, синтезированных при действии $0.85 \cdot 10^{-6}$ (2), $1.4 \cdot 10^{-6}$ (3), $4.2 \cdot 10^{-6}$ (4) моль на 1 г силиката магния соединения 1 (водно-спиртовой раствор), $1.4 \cdot 10^{-6}$ (5), $4.2 \cdot 10^{-6}$ (6) моль на 1 г силиката магния соединения 1 (раствор HCl).

Установлено, что использование раствора соляной кислоты низкой концентрации, по сравнению с водно-спиртовым раствором нерастворимого в воде соединения (1) позволяет получить более агрегативно устойчивые (рисунок (б)) и мелкодисперсные частицы (рисунок (а)) гибридного материала. В полученных гибридных образцах с применением соединений (1) и (2) атомы азота хлоринового макроцикла органических компонентов протонированы в результате их взаимодействия с гидроксильными группами силиката магния и сорбированы на поверхности частиц силиката магния за счет электростатического взаимодействия между протонированными молекулами органических соединений и ионизированных гидроксильных групп силиката.

Список литературы

1. Tokieda D., Tsukamoto T., Ishida Y., Ichihara H., Shimada T., Takagi S. // J. Photochem. Photobiol., A. 2017. V. 339. P. 67–79.
2. Itoh T., Ishii A., Kodera Y., Matsushima A., Hiroto M., Nishimura H., Tsuzuki T., Kamachi T., Okura I., Inada Y. // Bioconjugate Chem. 1998. V. 9. № 3. P. 409–412.
3. Takagi S., Shimada T., Eguchi M., Yui T., Yoshida H., Tryk D.A., Inoue H. // Langmuir. 2002. V.18. P.2265–2272.
4. Fujimura T., Shimada T., Hamatani S., Onodera S., Sasai R., Inoue H., Takagi S. // Langmuir. 2013. V. 29. № 16. P. 5060–5065.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО СИЛИКАТА МАГНИЯ И КАТИОННЫХ ХЛОРИНОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Лоухина И.В., Худяева И.С., Градова М.А., Лобанов А.В., Белых Д.В.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская д.48
e-mail: loukhina-iv@chemi.komisc.ru*

Значительным препятствием для проявления каталитических свойств порфиринов и металлопорфиринов является их склонность к ассоциации. Одним из эффективных способов предотвращения ассоциации является размещение макроциклических молекул в неорганической матрице [1]. Кроме того, неорганический носитель способен предотвращать разложение порфиринового компонента в условиях реакции, облегчать отделение катализатора от продуктов реакции, увеличивать количество циклов повторного использования катализатора и др.[2, 3].

В качестве неорганической матрицы в работе использовали синтетический слоистый силикат магния состава гекторита. Водорастворимые моно-, ди- и трикатионные производные хлорина e_6 : 13(1)-*N*-(2-*N'**N'**N'*-триметиламмониеэтилийодид)амид-15(2),17(3)-диметиловый эфир хлорина e_6 (1), 3(1),3(2)-бис-(*N,N,N*-триметиламинометилюдид)-хлорин e_6 13(1)-*N*-метиламид-15(2),17(3)-диметиловый эфир (2) и 3(1),3(2)-бис-(*N,N,N*-триметиламинометилюдид)-хлорин e_6 13(1)-*N'*-(2-*N''*,*N''*,*N''*-триметиламмониеэтилийодид)амид-15(2),17(3)-диметиловый эфир (3) вводили в золь силиката магния. Процесс проводили при интенсивном перемешивании в течение 24 час.

По результатам характеристики полученных гибридных систем комплексом физико-химических методов исследования определено, что моно-, ди- и трикатионы производных хлорина e_6 (1–3) располагаются как на поверхности, так и в межслоевом пространстве силикатных частиц.

Для слоистых силикатов магния, модифицированных катионными производными хлорина e_6 , установлено наличие фотохимической активности в отношении модельных восстановителей 1,3-дифенилизобензофурана, селективно окисляющегося синглетным кислородом, и 1,2-фенилендиамина, окисляющегося пероксидом водорода.

Фотохимическая активность моно-, ди- и трикатионных производных хлорина e_6 в составе модифицированного слоистого силиката магния сопоставима, а оптимальное значение достигается при содержании хлорина на уровне 4 – 8 мкмоль на 1 г силиката.

Снижение фотохимической активности и интенсивности флуоресценции в системах с высоким содержанием хлоринов (17 – 35 мкмоль на 1 г силиката), вероятнее всего, обусловлено их агрегацией, приводящей к дезактивации возбужденных состояний и снижению эффективности переноса энергии / электрона с фотовозбужденных молекул производных хлорина e_6 .

Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Список литературы

1. Silva M., Azenha M.E., Pereira M.M., Burrows H.D., Sarakha M., Forano C., Ribeiro M.F., Fernandes A. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 100. P. 1–9.
2. Nakagaki S., Mantovani K.M., Machado G.S., Castro K.A.D.F., and Wypych F. // *Molecules*. 2016. V. 21. P. 291 – 315.
3. Takagi S., Eguchi M., Tryk D.A., Inoue H. // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2006. V. 7. P. 104–126.

ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Мальцева Е.С., Навроцкая А.Г., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф.

Университет ИТМО
e-mail: kef@scamt-itmo.ru

В настоящее время натуральные биополимеры привлекают особое внимание научных сообществ по всему миру, благодаря своим отличительными механическим и биологическим свойствам. Область применения биополимеров обширна и включает в себя как медико-биологическое применение (тканевая инженерия, регенеративная медицина, таргетная доставка лекарственных средств), так и промышленное, например, использование полимеров в качестве пленок, упаковок, в сельскохозяйственной отрасли. Значительный интерес представляет собой область получения биосовместимых и биоразлагаемых гибридных материалов на основе натуральных полимеров. Внедрение в структуру таких полимеров различных наночастиц позволяет получать абсолютно новые материалы с заданными, контролируемые свойствами.

В качестве модифицирующих компонентов могут быть использованы различные типы наночастиц, например, углеродные точки – относительно новый класс наночастиц на основе углерода. Благодаря своим уникальным свойствам, простым методам получения, экологичности и функциональности, углеродные наноточки получили широкое распространение. Главными особенностями этих наноструктур являются: способность к яркой, настраиваемой флуоресценции, биосовместимость, низкая токсичность, хорошая растворимость в воде, химическая инертность. Эти свойства, в особенности способность к флуоресценции, делают возможным применение углеродных точек в биомедицине, биосенсинге, оптоэлектронике, катализе и т.д.

В данной работе были получены гибридные материалы на основе натуральных биополимеров и наночастиц углеродных точек несколькими принципиально различными подходами (*ex situ*, *in situ*). Проведена характеристика материалов, исследованы флуоресцентные свойства. Также была исследована биологическая совместимость и цитотоксичность материалов. Основываясь на полученных результатах исследований, гибридные материалы проявляют оптическую активность, а именно сильные флуоресцентные способности, в широком диапазоне спектра; не обладают цитотоксичностью. Данные свойства делают возможным применение полученных материалов в области неинвазивной биовизуализации и в качестве сенсоров.

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

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ $Ta_xHf_{(x-y)}C_y$ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ $Ta_2O_5-HfO_2-C$

**Мальцева М.В.^{1,2}, Симоненко Е.П.¹, Нагорнов И.А.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹,
Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹**

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31*

²*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9*

Тугоплавкие карбиды металлов находят широкое применение в качестве компонентов высокотемпературных материалов для металлургии и авиакосмической промышленности. Сложные карбиды IV и VB групп имеют наивысшие температуры плавления (3000–4000 °С) [1, 2], высокую твердость и неплохие механические свойства. Характеристики материалов на их основе сильно зависят от дисперсности исходных карбидных порошков. Золь-гель технология позволяет [3, 4] синтезировать гораздо более реакционно способные исходные порошки MO_x-C , способные превращаться в целевые карбиды при существенно меньшей температуре.

Целью настоящего исследования является низкотемпературный синтез сложного карбида состава $Ta_xHf_{(x-y)}C_y$ на основе высокодисперсной системы $Ta_2O_5-HfO_2-C$.

В качестве источника Ta_2O_5 синтезирован пентабутоксид тантала(V) $Ta(OC_4H_9^n)_5$, а HfO_2 – ацетилацетонат гафния $[Hf(O_2C_5H_7)_4]$. Для получения высокодисперсных порошков $Ta_2O_5-HfO_2-C$ золь-гель методом синтезирован Ta,Hf-полимерсодержащий ксерогель. В качестве полимерного источника углерода использовался раствор фенолформальдегидной смолы в бутаноле. Гидролиз прекурсоров инициирован 30%-ным раствором этилового спирта. Полученный ксерогель карбонизован при 400 °С в условиях динамического вакуума (остаточное давление $\sim 10^{-5}$ атм). Дальнейшая термическая обработка при 1300 °С в условиях динамического вакуума приводит к получению образцов состава $Ta_xHf_{(x-y)}C_y$. Микроструктура и элементный состав образцов исследованы методами растровой электронной микроскопии с EDX-анализом, фазовый состав – методом РФА. Изучено термическое поведение полученных карбидных порошков в интервале температур 20–1400 °С в токе воздуха с помощью совмещённого ДСК-ТГА анализатора.

Список литературы

1. Agte C., Alterthum H. Untersuchungen uber Systeme hochschmelzender Carbide nebst Beitragen zum Problem der Kohlenstoffschmelzung // Zietschr. f. techn. Physik, 6 (1930), S. 182–191.
2. Andrievskii R.A., et al. Melting point in systems ZrC–HfC, TaC–ZrC, TaC–HfC // Powder Metall Met C+, 6 (1967), 65-67. DOI: 10.1007/BF00773385.
3. Simonenko E.P., et. al. Sol–Gel Synthesis of highly dispersed tantalum hafnium carbide Ta_4HfC_5 // Russ. J. Inorg. Chem. 64 (2019), 1317–1324. DOI: 10.1134/S0036023619110196.
4. E.P. Simonenko, et el. Synthesis of Highly Dispersed Super Refractory Tantalum–Zirconium Carbide Ta_4ZrC_5 and Tantalum–Hafnium Carbide Ta_4HfC_5 via Sol–Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 56 (2011), 1681–1687. DOI 10.1134/S0036023611110258.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-00502, исследование фазового состава и микроструктуры выполнено с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦАМИ ПСЕВДОБЕМИТ-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА, КАК СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ

Мартаков И.С., Васенева И.Н., Торлопов М.А., Легкий Ф.В., Михайлов В.И., Ситников П.А.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: gmartakov@gmail.com*

Нанокристаллы целлюлозы (НКЦ) являются эффективными эмульгаторами различных масел [1]. Для приготовления эмульсий Пикеринга, стабилизированных НКЦ, необходимо добавить электролит, чтобы уменьшить высокий поверхностный заряд ЧПУ; в противном случае, когда электролита мало, эмульсии неустойчивы к расслоению [2]. Как мы показали ранее, гетероагрегация НКЦ с наночастицами оксидов металлов, например, псевдобемита ($AlOOH$), является эффективным способом регулирования заряда его поверхности [3]. В представленной работе мы изучили образование, стабильность, поверхностные свойства и поведение *in vitro* в желудочно-кишечном тракте гибридных эмульсий Пикеринга, стабилизированных псевдобемитом/нанокристаллами целлюлозы, оливковым маслом в воде.

На рисунке представлены фотографии эмульсий Пикеринга на основе оливкового масла, стабилизированных $AlOOH$ -НКЦ. Все эмульсии расслаиваются, образуя два слоя после месяца хранения. Расслоение привело к образованию слоя эмульсии сверху, так как плотность оливкового масла меньше плотности воды. Верхний слой эмульсии является самым высоким для 9–56% оксида алюминия в твердой фазе; доля стабильной эмульсии после месяца хранения составляет не менее 90%. Обращает на себя внимание отсутствие свободного масла наверху (рисунок), что подтверждает высокую стабильность капель эмульсии масло-в-воде.

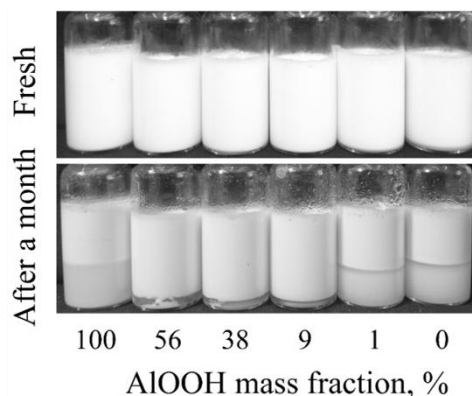


Рисунок. Фотографии эмульсий на основе оливкового масла, стабилизированных наночастицами $AlOOH$, НКЦ и $AlOOH$ -НКЦ.

Список литературы

1. Kalashnikova I. Cellulosic nanorods of various aspect ratios for oil in water Pickering emulsions // *Soft Matter*. 2013. V.9 P. 952–959.
2. Torloпов M.A. Pickering emulsions stabilized by partially acetylated cellulose nanocrystals for oral administration: oils effect and *in vivo* toxicity // *Cellulose*. 2021. V. 28. P. 2365–2385.
3. Martakov I.S. Study on the stability of hybrid dispersions of cellulose nanocrystals and aluminum oxide // *Glas Phys Chem*. 2016. V. 42. P. 590–596.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФ № 19-73-10091.

МАГНИТНЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Михайлов В.И., Мартаков И.С., Кошечкина Е.Д., Ситников П.А.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: system14@rambler.ru*

Загрязнение воды является глобальной экологической проблемой. Основными антропогенными источниками загрязнения воды являются сточные воды промышленных предприятий, сельскохозяйственной деятельности, а также муниципальные сточные воды. Одними из наиболее опасных для живых организмов веществ являются анионные формы шестивалентного хрома, способные проникать через мембрану и реагировать с внутриклеточным материалом, обладают выраженным канцерогенным эффектом, а также вызывают ряд других токсических эффектов. Наиболее масштабным загрязнителем сточных вод соединениями шестивалентного хрома являются гальванические производства. Концентрированные стоки гальванических производств (отработанные технологические растворы) успешно очищаются механическими и химическими процессами, однако промывные воды (разбавленные хромсодержащие растворы) очистить до уровней ПДК проблематично. Для этих целей наиболее подходящим методом доочистки является адсорбция – экологически чистая технология, характеризующаяся относительно низкой стоимостью, простотой реализации и высокой эффективностью при относительно невысоких концентрациях загрязнителей.

Удобными с точки зрения возможности использования в различных вариантах адсорбционной водоочистки являются магнитные адсорбенты, которые могут быть легко отделены от очищенной воды с использованием магнита или высокопроизводительного магнитного сепаратора. Тем не менее, высокоэффективные адсорбенты на основе немодифицированного магнетита трудно получить ввиду близкого к нейтральному рН значению изоэлектрической точки, высокой плотности и низкой концентрации поверхностных функциональных групп на его поверхности. Избежать этих недостатков можно несколькими способами: покрывая поверхность частиц магнетита веществами различной природы (органические ПАВ, оксиды с пористой структурой и др.) или получая композитные порошки, содержащие второй компонент с высокими текстурными характеристиками. Ввиду повышенной удельной поверхности, в адсорбционных приложениях перспективны наночастицы. С другой стороны, для реализации адсорбции в колоночном режиме желательно использовать гранулированные адсорбенты, что позволяет снизить сопротивление движению жидкости.

В данной работе адсорбционно-активные материалы получены с использованием противоположно заряженных гидрозолей бемита и модифицированного лимонной кислотой магнетита (нанокompозиты состава $AlOON-Fe_3O_4$). Кроме того, проведена модификация отрицательно заряженных микросфер магнетита положительно заряженными наночастицами $AlOON$ путем пропитки микросфер в золе. По аналогии проведена модификация микросфер бемита наночастицами магнетита.

При исследовании нанокompозитов $AlOON-Fe_3O_4$ показано, что повышенная адсорбционная способность порошков по отношению к анионным формам хрома (до 21 мг/г) достигается за счет снижения содержания магнетита в композитах и значения рН. Присутствие 2 масс.% магнетита в нанокompозите приводит к небольшому (на 3.3%) снижению адсорбционной способности по сравнению с чистым бемитом при рН 3.0, но придает этой системе магнитные свойства.

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

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА ПОЛИСАХАРИДНЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ И ГИБРИДНЫМИ МАТАЛЛОКСИД/ПОЛИСАХАРИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

**Михайлов В.И.¹, Торлопов М.А.¹, Мартаков И.С.¹, Васенева И.Н.¹, Ситников П.А.¹,
Падерин Н.М.²**

¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48

²Институт физиологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 50

e-mail: system14@rambler.ru

Эмульсии – дисперсные системы, состоящие из микроскопических капель одной жидкости (дисперсная фаза), распределенных в другой жидкости (дисперсная среда), не смешивающейся с первой. Для формирования стабильных эмульсий применяются эмульгаторы, в качестве которых обычно используют поверхностно-активные вещества. В то же время все большее внимание привлекают так называемые эмульсии Пикеринга. В отличие от классических эмульсий, последние стабилизируются твердыми частицами, которые необратимо адсорбируются на границе раздела масло/вода и образуют эффективный защитный экран для эмульгированных капель. Такого рода эмульсии лишены ряда недостатков, присущих классическим эмульсиям, стабилизированным ПАВ (например, токсичность), поэтому перспективны для использования в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности.

Крайне перспективными эмульгаторами являются анизотропные полисахаридные нанокристаллы целлюлозы (НКЦ) и хитина (НКХ), получаемые методами контролируемой деструкции соответствующих биополимеров. Однако повышенный поверхностный заряд нанокристаллов в водной среде ведет к отталкиванию между наночастицами, которое ингибирует их адсорбцию на границе раздела фаз. Для снижения сил межчастичного отталкивания вводят электролиты или модифицируют поверхность частиц гидрофобными соединениями. С целью повышения эмульгирующей способности полисахаридных нанокристаллов нами исследованы их гетероагрегаты с противоположно заряженными металлоксидными наночастицами.

Получены устойчивые эмульсии Пикеринга типа «мало в воде», стабилизированные НКЦ, НКХ, а также их гетеронаноагрегатами с $AlOOH$ и Fe_3O_4 . В качестве масляной фазы использованы оливковое и вазелиновое масла, а также декан. Показано, что эмульсии остаются стабильными на протяжении длительных (месяцы) сроков хранения. Стабильность микрокапель эмульсий обеспечивается сформированной оболочкой из полисахаридных наночастиц или гетероагрегатов, которая создает механическое препятствие для коалесценции. Использование гибридных частиц показало более высокую эмульгирующую способность масел по сравнению с использованием наночастиц по отдельности, так как поверхностный заряд гибридных частиц по абсолютному значению ниже, чем заряд исходных наночастиц.

Эксперименты по исследованию устойчивости эмульсий в условиях желудочно-кишечного тракта *in vitro* указывают на стабильность капель в условиях верхних отделов (ротовая полость, желудок) и их разрушение в тонком кишечнике. В результате открывается возможность доставлять жирорастворимые биологически активные вещества (например, холекальциферол) до кишечника. Результаты исследований острой токсичности дисперсий наночастиц (НКЦ, НКХ, $AlOOH$, Fe_3O_4) и эмульсий Пикеринга демонстрируют отсутствие острой токсичности всех исследованных систем (вещества относятся к V классу опасности, $LD_{50} > 2000$ мг/кг). Показано отсутствие хронической токсичности НКЦ-стабилизированной эмульсии оливкового масла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-10091.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫХ ИЕРАРХИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Мишаков И.В.^{1,2}, Ведягин А.А.¹

¹*Институт катализа СО РАН,
630090, г. Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, д.5*

²*Новосибирский Государственный Университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2
e-mail: mishakov@catalysis.ru*

Углеродные и минеральные макроволокна (МВ) часто используются при изготовлении композитов на основе полимеров, керамики и строительных материалов. Известно, что прочность армированных композиционных материалов во многом зависит от уровня адгезии в системе «наполнитель/матрица», равномерности распределения и ориентации армирующей добавки в матрице [1]. Как правило, армирующие волокна характеризуются гладкой и бездефектной поверхностью, что приводит к снижению показателей прочности. Среди методов модифицирования поверхности МВ следует отметить подход, в основе которого лежит каталитическое разложение углеводородов. Данный способ позволяет получать иерархические или гибридные материалы УНВ/МВ, состоящие из углеродных нановолокон (УНВ), закрепленных на поверхности МВ [2]. Комплексные исследования в области создания иерархических композитов УНВ/МВ представляются актуальной научной задачей.

В докладе будут освещены различные методы модифицирования МВ, а также представлены результаты комплексного исследования процесса каталитического роста УНВ на поверхности углеродных, базальтовых и кремнеземных МВ. Разработанный способ позволяет модифицировать волокнистые изделия различного типа (фибра, нити, ткани) с получением иерархических углерод-углеродных и углерод-минеральных композитов с контролируемыми характеристиками. Показана возможность использования хлоруглеводородов для модифицирования поверхности углеродных и минеральных макрообъектов. Осуществлен синтез углерод-минеральных гибридных материалов с высокой удельной поверхностью (до 300 м²/г) с использованием метода поверхностного самораспространяющегося термосинтеза для нанесения катализатора. Предложена методика для проведения сравнительного анализа прочности закрепления углеродных нановолокон на поверхности макроволокон.

Результаты испытаний показали, что использование иерархических материалов УНВ/МВ в составе полимерных композитов позволяет существенно улучшать их физико-механические и триботехнические характеристики за счет усиления взаимодействия на границе «волокно-матрица». Изучен эффект стабилизации химического состояния и дисперсности активного компонента, закрепленного в структуре катализаторов иерархического типа Cu-Co/УНВ/МВ, обеспечивающий двукратное увеличение выхода ацетальдегида в реакции дегидрирования этанола.

Список литературы

1. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: Сайнс-Пресс, 2007. 192 с.
2. Tzeng S.S., Hug K.H., Ko T.H. Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics. // Carbon. 2006. V. 44. P. 859–865.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-29-19053_мк).

ОКСИД ЦИНКА, ДОПИРОВАННЫЙ Eu И Pr: СИНТЕЗ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

**Мокрушин А.С., Нагорнов И.А., Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П.,
Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, г. Москва, Ленинский проспект д. 31,
e-mail: artyom.nano@gmail.com*

Сольвотермальным методом синтеза получены высокодисперсные порошки ZnO и $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$, $x = 0.01$) с использованием в качестве прекурсоров гидратов ацетилацетонатов цинка, празеодима и европия путем термической обработки их растворов в н-бутаноле. Для удаления остаточных органических фрагментов порошки дополнительно подвергались термообработке при 350°C в течении 1 часа на воздухе. Полученные таким образом порошки использовались для микроэкструзионной печати газочувствительных покрытий на специальных датчиках из Al_2O_3 с Pt-микроэлектродами и нагревателем на оборотной стороне [1–2].

Полученные наноматериалы были аттестованы с применением различных методов физико-химического анализа (ДТА/ТГА/ДСК, РФА, СЭМ, ПЭМ, РФЭС). Показано, что все синтезированные наноматериалы имеют характерный набор рефлексов кристаллической структуры ZnO гексагональной фазы вюрцита (рис. 1).

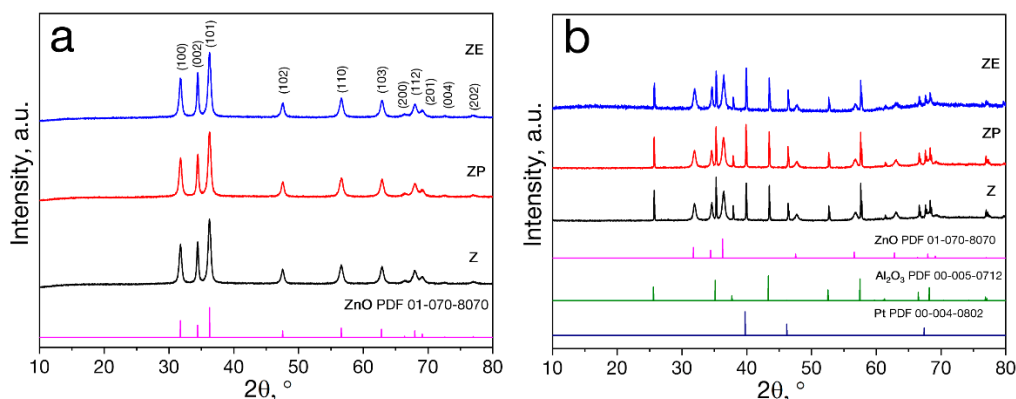


Рисунок. Рентгенограммы наноструктурированных порошков (a) и плёнок (b) ZnO (Z), ZnO-Eu (ZE) и ZnO-Pr (ZP)

Для всех наноструктурированных плёнок изучены газочувствительные свойства. Показано, что при допировании оксида цинка празеодимом и европием наблюдается нивелирование отклика во влажной среде, что является чрезвычайно важным в контексте проблем в области газовой сенсорики.

Список литературы

- [1] A. S. Mokrushin et al., Chemoresistive gas-sensitive ZnO/Pt nanocomposites films applied by microplotter printing with increased sensitivity to benzene and hydrogen, Mater. Sci. Eng. B, vol. 271, no. January, p. 115233, 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115233.
- [2] A. S. Mokrushin et al., Zinc oxide obtained by the solvothermal method with high sensitivity and selectivity to nitrogen dioxide, Ceram. Int., vol. 46, no. 6, pp. 7756–7766, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.11.279.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00309).

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ПРИ ДЕТЕКТИРОВАНИИ ГАЗОВ ПЕНТАОКСИДОМ НИОБИЯ В СОСТАВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРА

Мокрушин А.С., Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П.,
Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31
e-mail: artyom.nano@gmail.com*

В работе использован в качестве рецепторного газочувствительного наноматериала широкозонный полупроводник *n*-типа – пентаоксид ниобия (Nb_2O_5). Целью данной работы являлось комплексное изучение газочувствительных свойств толстой плёнки Nb_2O_5 к CO , NH_3 , H_2S , H_2 , O_2 при различных рабочих температурах, а также влияние влажности на получаемый сигнал при детектировании газов. Полученный наноматериал был получен методом осаждения и аттестован с применением различных методов физико-химического анализа (ДТА/ТГА/ДСК, РФА, СЭМ, ПЭМ).

Показано, что из исследуемых газов наибольшая чувствительность наблюдалась к O_2 и H_2S . Механизм детектирования этих двух газов разный: наличие кислородных вакансий в кристаллической решетке Nb_2O_5 [1, 2] позволило получить отклик на кислород, а полупроводниковые свойства позволили получить отклик на H_2S в результате ОВР между газом и сорбированным на поверхность кислородом.

Изучено влияние влажности при детектировании этих двух газов. Показано, что влажность отрицательно влияет на величину отклика (рисунок), из-за уменьшения активных центров на поверхности Nb_2O_5 и изменения дефектной структуры. При детектировании H_2S влияние влажности более сильное, чем при детектировании O_2 , что связано с различными механизмами детектирования.

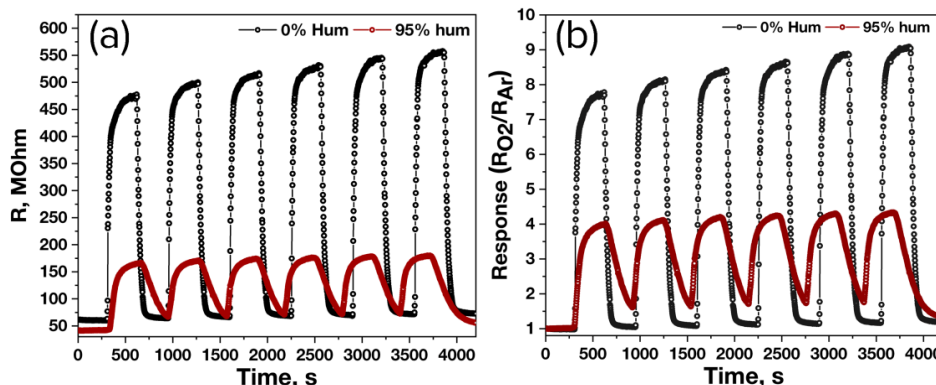


Рисунок. Воспроизводимость сигнала при детектировании 5% O_2 при 200°C в среде с различной влажностью

Список литературы

1. R. Ramamoorthy, P. K. Dutta, and S. A. Akbar, Oxygen sensors : Materials, method, designs, J. Mater. Sci., vol. 38, no. 21, pp. 4271–4282, 2003.
2. R. A. Rani, A. S. Zoolfakar, A. P. O'Mullane, M. W. Austin, and K. Kalantar-Zadeh, Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: Fundamental properties, synthesis methods and applications, J. Mater. Chem. A, vol. 2, no. 38, pp. 15683–15703, 2014.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-20248, в части разработки методики получения покрытий с применением паст полупроводниковых оксидов) и гранта президента МК-1023.2020.3 (в части исследования сенсорных свойств синтезированного порошка Nb_2O_5).

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Морозов Н.А., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Масленникова Т.П.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2
e-mail: nikita.andreevich.morozov@ya.ru*

Полититанаты калия – группа соединений со стехиометрией $K_2Ti_nO_{2n+1}$, в которых для различных n характерны слоистые ($n = 1-3$) или туннельные ($n = 4-6$) родственные структуры, составленные из гофрированных слоев октаэдров TiO_6 . Благодаря своим структурным особенностям данные соединения могут быть использованы в гетерогенном катализе, фотокаталитических и сорбционных процессах с участием органических и неорганических веществ, а также в качестве элементов литий-ионных аккумуляторов [1], однако эффективное использование данных материалов в указанных областях возможно лишь при получении наночастиц с высокой удельной поверхностью. Наилучшие значения этого параметра удается достичь при гидротермальной обработке порошков прекурсоров, в результате которой происходит образование наночастиц различной формы [2]. Также изменять морфологию можно путем допирования различными атомами. Этот прием может приводить к улучшению фотокаталитических свойств конечных материалов [3, 4].

Целью данной работы являлся гидротермальный синтез образцов системы $K_2O - MeO(Me'_2O_3) - TiO_2$ ($Me = Ni, Mg; Me' = Al, Fe, Cr$) с содержанием TiO_2 более 90 % и изучение их фотокаталитических свойств на примере разложения органических красителей – метиленового голубого и метиленового оранжевого.

Синтез производился по методике, подробно описанной в статье [5]. На всех этапах обработки выполнялся рентгенофазовый анализ, а для конечных образцов дополнительно контролировали морфологию и состав с использованием сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с энерго-дисперсионным анализом. Установлено, что при допировании большинством используемых металлов формируются квазиодномерные частицы, только при введении хрома не происходит сворачивание нанослоев – полученные после гидротермальной обработки продукты представляют собой плотные агломераты пластинчатых частиц. Небольшое количество допирующего металла незначительно влияло на ширину запрещенной зоны для всех составов – ее значение составило $\approx 3.46 - 3.55$ эВ, кроме состава с Fe для которого $E_g=2.96$ эВ. Однако не один из составов не проявил значительных фотокаталитических свойств. Показано, что введение всех рассмотренных металлов, кроме хрома ведет к небольшому, примерно на 1.5–2% увеличению сорбционной емкости по сравнению с наночастицами, полученными из чистого осадка $TiO(OH)_2$.

Список литературы

1. Zhang Y., Jiang Z., Huang J. et al. // RSC Adv. 2015 V. 97 P. 79479.
2. Zlobin V.V., Krasilin A.A., Almjashveva O.V. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2019 V. 10 № 6 P. 733.
3. Wang X., Tang Y., Leiw M.Y. et al. // Appl. Catal., A. 2011 V. 409-410. P. 257.
4. Zdravkov A.V., Gorbunova V.A., Volkova A.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2018 V. 88. P. 528.
5. Maslennikova T.P., Sinelshchikova O.Y., Besprozvannykh N.V., et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 2. P. 193.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-33-90108 (аспиранты).

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА

Морозов Р.С., Авдин В.В., Большаков О.И.

*Южно-Уральский государственный университет
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76
e-mail: yanatulskoi@mail.ru*

Нитрид углерода в его графитообразной форме является многообещающим фотокаталитическим материалом, широко исследуется его применение для разложения органики в сточных водах [1]. При осуществлении фотокаталитической реакции в безводной среде и защитной атмосфере аргона или азота возможно проведение более селективных процессов, так как в этих условиях не происходит образования гидроксил радикалов и супероксид радикалов, активно разлагающих органику [2].

Методы синтеза нитрида углерода достаточно просты и включают высокотемпературную обработку прекурсоров нитрида углерода, таких как меламин, цианамид и прочие при температурах от 500 до 600 °С. Недостатком является неполная конденсация водорода в ходе этого процесса и, как следствие, получение материалов с невысокой степенью кристалличности, которая оказывает влияние и на фотокаталитическую активность [3].

Существует и ряд альтернативных методов, в частности, получение графитированного нитрида углерода в расплавах солей, условия протекания реакции в которых способствуют образованию более кристалличного и упорядоченного материала [4].

Данная работа посвящена сравнительному исследованию двух различных способов получения нитрида углерода: первый способ заключается в термической обработке прекурсоров, альтернативный метод же включает формирование нитрида углерода в эвтектическом расплаве солей LiCl/KCl. В работе использованы следующие прекурсоры для нитрида углерода: меламин, мочеви́на, тиомочеви́на и смеси меламин/мочеви́на и меламин/тиомочеви́на в соотношении 1 : 1 по массе. Вывод о повышенной упорядоченности структуры образцов, полученные в расплавах солей по сравнению с полученными термообработкой порошков, сделан на основании исследований методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной. Изучена активность материалов в фотокаталитической реакции селективного окисления бензилового спирта до бензальдегида. Материал, сформированный в солевом расплаве из меламин/тиомочеви́ны, является наиболее фотокаталитически активным с конверсией бензилового спирта 96,6 %, и селективностью по отношению к бензальдегиду 83,9 % после 5 ч. облучения УФ частью спектра.

1. Template-free synthesis of graphitic carbon nitride hollow spheres for photocatalytic degradation of organic pollutants
2. Heterogeneous Organocatalysis for Photoredox Chemistry
3. Structure Tuning of Polymeric Carbon Nitride for Solar Energy Conversion: From Nano to Molecular Scale
4. Ionothermal Synthesis of Crystalline, Condensed, Graphitic Carbon Nitride

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЦИНКА В СРЕДЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-БУТАНОЛ ДЛЯ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРОВ

**Нагорнов И.А.^{1,2}, Симоненко Е.П.¹, Симоненко Н.П.¹, Мокрушин А.С.¹,
Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹**

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31*

²*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9*

Оксид цинка является одним из наиболее важных и востребованных функциональных оксидных наноструктур. Большинство иерархических структур гексагонального оксида цинка были синтезированы различными методами, такими как термическое испарение и химическое осаждение из паровой фазы. Эти газофазные подходы требуют высокой температуры и дорогостоящего оборудования. Сольвотермальный метод синтеза оказался одним из самых простых и универсальных подходов для получения наноразмерных частиц с очень богатой морфологией при относительно низкой температуре реакционной среды и имеет большой потенциал для внедрения в производство [1]. Наиболее широкое применение наноструктурированный оксид цинка получил в газочувствительных сенсорах, что связано с совершенствованием систем контроля выбросов в атмосферу потенциально опасных газов, таких как монооксид углерода, оксиды азота, метан и прочие летучие органические соединения [2].

Целью данного исследования является получение наноразмерного оксида цинка в среде этиленгликоль-бутанол для хеморезистивных газовых сенсоров. Для ее реализации синтезирован и аттестован прекурсор ацетилацетонат цинка $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_5)_2]$. Он подвергался термической обработке (145 °С, 6 ч) в среде этиленгликоль-бутанол при разных объёмных отношениях: 1:1, 1:2, 2:1, 1:4, 4:1. Выделенный и очищенный ZnO сушился при 70 °С до постоянной массы. По данным РФА, получен гексагональный оксид цинка (P6₃mc) со структурой вюрцита. Средний размер кристаллитов находится в нанометровом диапазоне. По данным РЭМ, агрегаты (~200 нм) имеют микроструктуру, близкую к сферической с высокой склонностью к агрегации. Методом трафаретной печати изготовлены толстые плёнки оксида цинка в качестве рецепторного слоя. Установлена высокая чувствительность и селективность к важнейшим газам-аналитам.

Список литературы

1. Simonenko E.P., et al. Nanocrystalline ZnO Obtained by the Thermal Decomposition of $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ in 1-Butanol: Synthesis and Testing as a Sensing Material // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. DOI: 10.1134/S0036023618110189.
2. Nagornov I.A., et al. Zinc oxide obtained by the solvothermal method with high sensitivity and selectivity to nitrogen dioxide // Ceram. Int. 2019. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.279.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-20248, исследование фазового состава и микроструктуры выполнено с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ УГЛЕРОДА

Найферт С.А., Полозов М.А., Жеребцов Д.А.

*Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76
e-mail: zherebtcovda@susu.ru*

Углерод имеет несколько кристаллических форм, включая алмаз, графит, лонсдейлит и фуллерены. Другие известные формы углерода являются рентгеноаморфными.

Известны алюмосиликатные кристаллические цеолиты, имеющие монодисперсную пористость в диапазоне нескольких ангстрем благодаря большим пустотам в кристаллической решетке. Из-за высокой пористости и монодисперсности цеолиты широко используются в качестве селективных адсорбентов, катализаторов и носителей катализаторов в органической и неорганической химии. Подобные алюмосиликатным цеолитам, состоящим только из атомов углерода, еще не открыты [1]. В дополнение ко всем преимуществам алюмосиликатных цеолитов, их углеродные аналоги смогут иметь важное преимущество в высокой электрической проводимости, которая определяет его потенциальные электрохимические применения: в топливных элементах, суперконденсаторах, аккумуляторах, а также в адсорбентах и газовых сенсорах [2].

Наиболее рациональным способом получения кристаллических углеродных цеолитов является термолиз ковалентных органических каркасов (Covalent Organic Framework, COF), металлоорганических каркасов (Metal Organic Framework, MOF) и кристаллических полимеров. Структура ковалентных органических каркасов складывается, как правило, из жестких плоских ароматических молекул, связанных между собой в периодические структуры ковалентными связями. Можно отметить, что MOF и COF во многом очень родственны друг другу, используют жесткие молекулы-линкеры.

Использование кристаллических полимеров для создания пористых структур (каркасов) еще в самом начале развития. Отличительной особенностью планируемых углеродных полидиацетиленовых каркасов является одновременное наличие относительно высокой пористости и непрерывной сети сопряженных углерод-углеродных связей. Хорошо известным классом таких полимеров являются полидиацетилены [3–4]. Способ получения углеродных цеолитов путем термолиза COF и MOF не осуществлен до сих пор, так как для этого нужно, чтобы между ароматическими звеньями в мостиковых группах были только стойкие к разрушению при термолизе кратные углерод-углеродные связи. Для этого могут быть использованы мостики, образующиеся при раскрытии тройных связей, входящих в диацетиленовые группы мономера.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 21-73-20019).

Список литературы

1. R. Hoffmann, A.A. Kabanov, A.A. Golov, D.M. Proserpio. Homo Citans and Carbon Allotropes: For an Ethics of Citation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55. (2016) 10962-10976.
2. A.E. Baumann, D.A. Burns, B. Liu, V.S. Thoi. Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. *Communications Chemistry.* (2019) Article 2:86 (14 Pages). 10.1038/s42004-019-0184-6
3. Q.Y. Li, Y.F. Yao, G. Qiu, P. Zhang, H.L. Dong, W.P. Hu. Topochemical polymerization of diacetylenes. *Chinese Science Bulletin.* 61(24) (2016) 2688-2706.
4. R.S. Jordan, Y.L. Li, C.-W. Lin, R.D. McCurdy, J.B. Lin, J.L. Brosmer, K.L. Marsh, S.I. Khan, K.N. Houk, R.B. Kaner, Y. Rubin. Synthesis of N = 8 Armchair Graphene Nanoribbons from Four Distinct Polydiacetylenes. *J. Am. Chem. Soc.* 139(44). (2017) P. 15878-15890.

ВЛИЯНИЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Никитина А.В.

Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова,
677000, г. Якутск, ул. Белинского, д. 58
e-mail: nikitina.aigylaana@mail.ru

Цель работы – исследование влияния бинарных наполнителей, углеродных волокон совместно с дисульфидом молибдена с ультразвуковой активацией на свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Объекты и методы исследования. В качестве полимерной матрицы использовали ПТФЭ с размером частиц 21–45 мкм. Наполнителями служили дисульфид молибдена (MoS_2) и углеродные волокна (УВ) с диаметром 4,5–10,0 мкм. Ультразвуковую обработку (у/з) проводили в УЗ диспергаторе ИЛ100-6/4 (ИНЛАБ-Ультразвук) в течение 5 мин. Физико-механические характеристики ПТФЭ и ПКМ определяли по ГОСТ 11262-80 на универсальной испытательной машине Autograf (Shimadzu, Япония). Скорость массового изнашивания, коэффициент трения (ГОСТ 11629-2017) ПТФЭ и ПКМ исследовали на машине трения УМТ-3 (СЕТР, США). Схема трения «палец – диск».

Результаты и их обсуждение. В таблице приведены результаты исследования физико-механических и триботехнических свойств ПТФЭ и ПКМ.

Таблица.

Результаты физико-механических и триботехнических характеристик ПТФЭ и ПКМ.

Образец	σ_{pm} , МПа	ϵ_{pp} , %	I, мг/ч	f
Исходный ПТФЭ	16	358	95,8	0,21
ПТФЭ+1 мас.% MoS_2 у/з	13	261	16,7	0,20
ПТФЭ+1 мас.% MoS_2 у/з+ 1 мас.% УВ	15	431	0,58	0,16
ПТФЭ+1 мас.% MoS_2 у/з+ 3 мас.% УВ	19	417	0,45	0,18
ПТФЭ+1 мас.% MoS_2 у/з+ 5 мас.% УВ	16	211	0,39	0,20
ПТФЭ+1 мас.% MoS_2 у/з+ 8 мас.% УВ	17	56	0,29	0,20
ПТФЭ+1 мас.% MoS_2 у/з+ 10 мас.% УВ	19	26	0,10	0,22

Примечание: σ_{pm} – прочность при растяжении, ϵ_{pp} – относительное удлинение при разрыве, I – скорость массового изнашивания, f – коэффициент трения.

Как видно из таблицы, прочность при растяжении ПКМ увеличивается с повышением содержания углеродных волокон, превышая значение прочности исходного ПТФЭ. В то же время относительное удлинение резко снижается, более чем на 300%. Скорость массового изнашивания ПКМ снижается с увеличением содержания УВ наполнителей. Так, она уменьшается в 985 раз по сравнению с исходным ПТФЭ и в 167 раз по сравнению с ПКМ только с дисульфидом молибдена в случае с 10 мас.% УВ. В ряду ПКМ коэффициент трения повышается с увеличением содержания волокон, достигая значения исходного материала при 5 мас.% УВ. В целом, по результатам исследования можно сказать что ПКМ с использованием дисульфида молибдена с ультразвуковой активацией и углеродных волокон превосходит как исходный ПТФЭ, так и ПКМ с дисульфидом молибдена в прочности и во много раз в износостойкости. Разработанные материалы могут найти применение в узлах трения, где использование смазочных масел ограничено или недопустимо.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Охлопковой А. А. и ведущему инженеру Васильеву А. П. за помощь в проведении исследований.

СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ГАФНИЯ ДЛЯ ТЕРАПИИ И ДИАГНОСТИКИ ОНКОЛОГИИ

Новицкая В.В., Кривошапки П.В.

Университет ИТМО, 197101, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, д. 9
e-mail: novitskaya@scamt-itmo.ru

Оксид высокоэлектронплотного металла гафния ($Z = 72$) представляет интерес не только для электроники, приборостроения и оптики благодаря уникальным физико-химическим свойствам, но также медицины в качестве мультимодальной платформы для лечения и диагностики онкологии. Более чем в 50% случаев пациентам с онкологическими заболеваниями назначается лучевая терапия, являющаяся одним из наиболее эффективных методов лечения рака. Для предотвращения побочных эффектов воздействия высокоэнергетического излучения на окружающие опухоль здоровые клетки возможно предварительное внутриопухолевое введение наночастиц оксида гафния (НЧ HfO_2), выступающих в роли радиосенсибилизатора. Под действием ионизирующих лучей НЧ HfO_2 усиливают образование активных радикалов, вызывающих гибель раковых клеток, за счёт чего применение НЧ HfO_2 позволит снизить дозу облучения без потери эффективности лечения. Кроме того, благодаря высокой способности поглощать рентгеновское излучение НЧ HfO_2 могут рассматриваться как контрастные агенты в компьютерной томографии [1].

В данной работе сольвотермальным методом были получены кристаллические НЧ HfO_2 моноклинной сингонии. В качестве агентов, регулирующих поверхностные свойства, структуру и морфологию частиц были использованы лимонная и соляная кислоты. Согласно результатам ПЭМ, модифицированные лимонной кислотой НЧ HfO_2 – л.к. имели размер (8.5 ± 0.7) нм, а синтезированные в присутствии соляной кислоты НЧ HfO_2 – НСI (5.4 ± 0.9) нм. По данным динамического рассеяния света, гидродинамический диаметр полученных отрицательно заряженных частиц HfO_2 – л.к. и положительно заряженных HfO_2 – НСI составил (137.0 ± 38.9) нм и (106.3 ± 32.3) нм соответственно (рисунок).

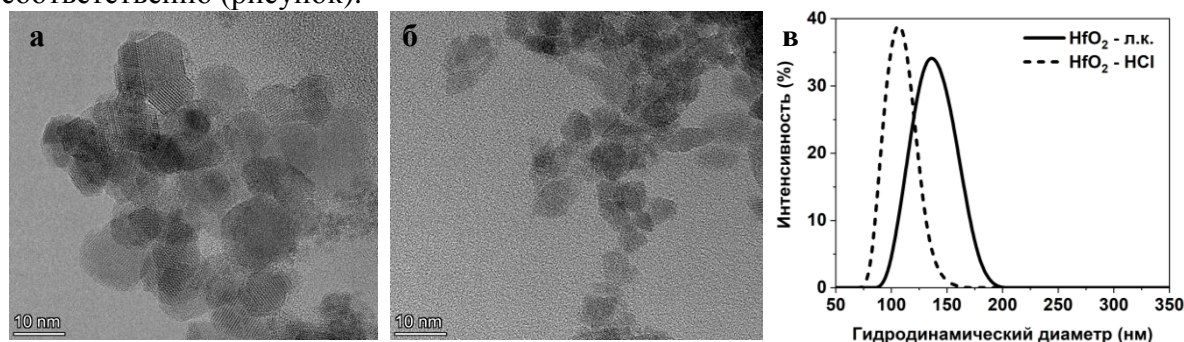


Рисунок. Характеризация наночастиц HfO_2 . ПЭМ изображения HfO_2 – л.к. (а) и HfO_2 – НСI (б); (в) распределение частиц по размерам.

В ходе МТТ-тестов НЧ HfO_2 продемонстрировали отсутствие цитотоксичности для линии НСТ116 в концентрации не менее 100 мкг/мл. Дальнейший план работы охватывает *in vitro* и *in vivo* исследование радиосенсибилизирующих и контрастных свойств полученных частиц.

Список литературы

1. Scher N. et al. Review of clinical applications of radiation-enhancing nanoparticles // Biotechnology Reports. Elsevier B.V., 2020. Vol. 28.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-11078).

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТА МЕТАНА В НАНОТРУБКАХ ГАЛЛУАЗИТА

Стопорев А.С.^{1,2,3}, Ем Ю.М.⁴, Семенов А.П.¹, Манаков А.Ю.², Львов Ю.М.^{1,5}

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина,
119991, г. Москва, Ленинский просп. д. 65, к. 1

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. академика Лаврентьева, д. 3

³Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

⁴Дальневосточный федеральный университет,
690091, г. Владивосток, ул. Суханова, д.8

⁵Институт микротехнологии, Технический университет Луизианы,
71270, Соединенные Штаты Америки, Луизиана, Растон, Тэч драйв, 505
e-mail: andrey.stoporev@kpfu.ru

Галлуазитные нанотрубки (ГНТ) представляют собой уникальный природный глинистый материал. Внешняя поверхность нанотрубок галлуазита образована оксидом кремния и заряжена отрицательно, а внутренняя поверхность образована оксидом алюминия и несет положительный заряд. Галлуазит характеризуется легкостью модификации внешней и внутренней поверхности, а также является достаточно широко распространенным в природе и биосовместимым материалом [1, 2].

В данной работе изучены равновесные условия образования гидрата метана в поровом пространстве ГНТ. Вода, адсорбированная нанотрубками, под давлением метана способна образовывать газовый гидрат в гидрофильных порах глины с размерами от 10 до 100 нм. Равновесные условия образования совпадают с расчетными для гидрата метана, локализованного в порах данного размера. При этом кристаллическая структура гидрата метана внутри наноразмерных пор ГНТ не изменилась по сравнению с объемной фазой. Степень превращения воды в гидрат составила около 70%. Образование гидрата метана из воды, адсорбированной нанотрубками, в процессе охлаждения при давлении метана около 8 МПа происходит при 0–6 °С одновременно по всему образцу глины, что указывает на каталитическую активность поверхности ГНТ по отношению к образованию гидрата метана. Разложение гидрата метана, заключенного в нанопорах ГНТ при атмосферном давлении и температуре ниже 0 °С, происходило замедленно, с проявлением эффекта самоконсервации.

Природные галлуазитные нанотрубки предлагается использовать в качестве эффективных твердых носителей метана в гидратной форме. Представляется вероятным, что ГНТ также могут быть использованы для разделения газовых смесей.

Список литературы

1. Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F. // Appl. Clay Sci., 2015, Vol. 112–113. P. 75–93.
2. Lvov Y., Wang W., Zhang L., Fakhrullin R. // Adv. Mater., 2016, Vol. 28 (6). P. 1227–1250.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 14.Z50.31.0035).

СИНТЕЗ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК β -SiC НА (111)Si В МЕТАНЕ И ИХ СУБСТРУКТУРА

Текутьева В.О., Солдатенко С.А.

Воронежский государственный технический университет

e-mail: cossack408@mail.ru

Эпитаксиальные гетероструктуры β -SiC/Si перспективны в микроэлектронике, во многих случаях заменяя дорогостоящие подложки карбида кремния. Вследствие большого структурного и размерного несоответствия сопрягающихся решеток проблема совершенного эпитаксиального роста β -SiC на Si до сих пор не решена. На сегодняшний день установлено, что наилучшие результаты показывает гомоэпитаксия SiC на затравочный тонкий слой β -SiC, сформированный пиролизом углеродсодержащих газов на поверхности подложки Si [1]. При этом совершенство гомоэпитаксиального слоя β -SiC микронной толщины предопределяется ориентацией и субструктурой затравочного слоя β -SiC.

Цель работы: установление закономерностей ориентированного роста и организации субструктуры слоя β -SiC, образующегося при пиролизе метана на (111)Si.

Синтез гетероструктур β -SiC/Si осуществляли методом фотонной обработки (ФО) пластин кремния с ориентацией (111) толщиной 450 мкм в атмосфере метана ($1.3 \cdot 10^{-2}$ Па) ФО пластин проводили излучением ксеноновых ламп пакетами импульсов. Длительность пакетов световых импульсов составляла 3 с, энергия, поступающая на образец, $E_{\text{и}} = 273 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, что соответствовало температуре подложки около 1600 К.

Ориентацию и субструктуру пленок исследовали методами ПЭМ, ДБЭ на микроскопах TITAN 80-300 (FEI), Carl Zeiss Libra 120 и электронографе ЭГ-100.

Установлено, что прежде β -SiC на поверхности (111)Si формируется ориентированная нанокристаллическая пленка фазы SiC(B20) по ориентационному соотношению (ОС): (111), $[\bar{1}\bar{1}2]$ SiC(B20) II (111), $[1\bar{1}0]$ Si в параллельной и двойниковой (60 и 180 – градусной) позиции. Размер зерен пленки SiC(B20) варьируется от 20 до 80 нм. Фаза SiC(B20) имеет кубическую решетку пространственной группы P2₃ с $a = 0,453 \text{ нм}$, относится к метастабильным фазам внедрения. Несоответствие решеток в плоскости границы раздела составляет $f = -0,038$. Дислокации несоответствия на межфазной границе отсутствуют. Реакция протекает на поверхности SiC(B20), лимитирована диффузией атомов кремния.

При достижении некоторой критической толщины пленки фаза SiC(B20) переходит в стабильную модификацию β -SiC путем бездиффузионного полиморфного превращения. При этом по плоскостям $\{111\}$ выполняется ОС: (111), $[1\bar{1}0]$ β -SiC II (111), $[\bar{1}\bar{1}2]$ SiC(B20). В результате на подложке (111)Si формируется эпитаксиальная пленка β -SiC с двухосной текстурой по ориентационному соотношению (ОС): 111), $[1\bar{1}0]$ SiC II (111), $[1\bar{1}0]$ Si в параллельной и двойниковой позициях. Пленки β -SiC характеризуются мозаичной нанокристаллической субструктурой. Размер зерен составляет около 30 нм. Средний размер субзерна – 5 нм. Границы зерен образованы 60⁰ и 180⁰ – некогерентными границами двойникового типа $\Sigma = 3$ по плоскостям $(11\bar{1})$ II(11 $\bar{5}$). Субзерна характеризуются пакетной структурой с плотностью дефектов упаковки около 10^7 см^{-1} .

Образование микродвойниковых и гексагональных прослоек в субзернах, по-видимому, необходимо для сброса сжимающих напряжений, возникающих вследствие большой разницы коэффициентов термического расширения β -SiC и Si.

Показано, что зеренная структура β -SiC наследуется от SiC(B20). Пакетная структура субзерен образуется для аккомодации несоответствия решеток B20 \rightarrow β -SiC.

Список литературы

1. Ferro, G. 3C-SiC Heteroepitaxial Growth on Silicon: The Quest for Holy Grail [Text] / G. Ferro // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2015. № 40. С. 56–76.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФУРФУРОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ФОРМЫ

Темникова М.С.¹, Хайруллина Е.М.^{1,2}, Кривошапкина Е.Ф.¹, Клинкова А.А.^{1,3}

¹Университет ИТМО, международный научный институт «Растворная химия передовых материалов и технологий»

²Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

³Университет Уотерлу, химический факультет, Канада, Уотерлу
e-mail: temnikova@scamt-itmo.ru

Электрокаталитическое гидрирование (ЭКГ) – один из многообещающих экологически безопасных подходов к переработке продуктов пиролиза биомассы в ценные химические соединения в мягких условиях [1]. Изучение ЭКГ осложнено необходимостью учитывать взаимодействие всех компонентов смеси, полученной после термической деполимеризации, и специфических условий хранения. Поэтому ЭКГ проводят для модельных индивидуальных химических соединений с целью исследования механизмов реакций, протекающих на поверхности электрода. Фурфурол – один из коммерчески используемых и поэтому широко изученных компонентов пиролизованной биомассы.

Наночастицы (НЧ) контролируемой формы обладают широким спектром каталитических применений благодаря своим уникальным свойствам, которые можно регулировать в зависимости от размера, формы и поверхности частиц. Однако их применение в реакциях ЭКГ остается в значительной степени неизученным, и большинство работ посвящено исследованию каталитической активности поликристаллических фольг или коммерчески доступных сферических частиц. Известно, что максимальная скорость ЭКГ фурфурола достигается на палладиевых электродах.

Таким образом, данное исследование направлено на изучение ЭКГ фурфурола на палладиевых НЧ контролируемой формы, палладиевые «нанокубы» и «нанозвезды» были использованы в качестве катализаторов. Синтез палладиевых наночастиц различной морфологии осуществляли по методике [2], в которой для получения монодисперсных частиц используется подход, основанный на росте НЧ на предварительно синтезированных зародышах (seed-mediated growth approach). НЧ охарактеризованы методами SEM и XPS. Для катализаторов определены оптимальный диапазон потенциалов и состав электролита для получения фурфурилового спирта и 2-метилфурана с максимальными выходами. Более того, методами ГХ, ЯМР-спектроскопии и ГХ-МС показано, что электрокаталитическая активность НЧ палладия в реакции ЭКГ фурфурола сильно зависит от структуры их поверхности.

Список литературы

1. Lam C. H. и др. Minireview on Bio-Oil Upgrading via Electrocatalytic Hydrogenation: Connecting Biofuel Production with Renewable Power // Energy and Fuels. 2020. Т. 34. № 7. С. 7915–7928.
2. Klinkova A. и др. Large-Scale Synthesis of Metal Nanocrystals in Aqueous Suspensions // Chem. Mater. 2016b. Т. 28. № 9. С. 3196–3202.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 20-73-10165).

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Ta₂O₅ РАЗЛИЧНЫХ МОРФОЛОГИЙ

Трефилина Д.А.¹, Кошечая Е.Д.², Кривошапкина Е.Ф.¹, Кривошапкин П.В.¹

¹Университет ИТМО, 197101, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, д.9

²Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48
e-mail: volkova@scamt-itmo.ru

Неорганические наночастицы в настоящее время являются альтернативой существующим органическим препаратам для терапии рака. Они способны одновременно визуализировать опухоли и метастазы за счет своего небольшого размера с помощью компьютерной томографии, таргетно доставлять лекарства, а также убивать раковые клетки путем генерации активных форм кислорода, повреждающих ДНК активно делящихся клеток [1]. Доказано, что наночастицы Ta₂O₅ биосовместимы [2], имеют отличные контрастные свойства при их использовании в компьютерной томографии [3]. Теоретически, для сферических частиц, была вычислена величина фактора увеличения дозы (DEF=1,7), отражающая потенциально высокую радиосенсибилизирующую способность оксида тантала(V).

Мы выдвигаем гипотезу о том, что морфология наночастиц будет влиять на радиосенсибилизирующие, оптические и поверхностные свойства оксида тантала(V). Нами были разработаны методики синтеза наночастиц Ta₂O₅ различной морфологии: в виде сфер, «цветков» и «стержней». Предполагается, что частицы различной морфологии наночастиц будут влиять на величину вторичного излучения во время облучения опухоли, что существенно увеличит эффективность лучевой терапии.

Проведены синтезы наносфер, «наночеток» и «наностолбиков» Ta₂O₅ сольвотермальным методом. Кроме того, легированием ацетатами Er³⁺ и Yb³⁺ получены ап-конверсионные частицы оксида тантала различной морфологии. Стабильность полученных зольей (Z-потенциал) и размеры частиц изучены методом динамического рассеяния света (ДРС). Морфология частиц и элементный состав Ta₂O₅ охарактеризованы с помощью электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Проведен рентгенофазовый анализ образцов с целью определения кристалличности, размеров кристаллитов и подтверждения образования оксида тантала(V). Изучены оптические и ап-конверсионные свойства полученных наночастиц.

Список литературы

1. Hall E. Radiobiology for the Radiologist. Lippincott Williams & Wilkins. 2006.
2. Fakhardo, A.F. Toxicity Patterns of Clinically Relevant Metal Oxide Nanoparticles // ACS Applied Biomaterials. 2019. № 2(10). P. 4427–4435.
3. Koshevaya E. Surfactant-Free Tantalum Oxide Nanoparticles: Synthesis, Colloidal Properties, and Application as a Contrast Agent for Computed Tomography // Journal of Materials Chemistry B- 2020- №8(36). P. 8337–8345.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-11078).

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КОАГУЛЯНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Тужилин А.С., Балмаев Б.Г., Ветчинкина Т.Н., Заблоцкая Ю.В.

*ИМЕТ РАН, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 49
e-mail: dkdm@mail.ru*

Повышение требований к качеству очистки природных вод требует не только совершенствования технологии ее очистки, но и использования новых коагулянтов, позволяющих удовлетворять эти требования [1]. Одним из таких могут стать композиционные коагулянты, представляющие собой смесь солей алюминия и железа.

Исследования по получению различных композиционных коагулянтов проводились по следующим направлениям: смешением готовых растворов гидроксохлорида алюминия (ГОХА), СА и FeCl_3 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; путем синтеза из $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 и смеси кислот ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$); путем синтеза из ГОХА, Fe_2O_3 или Fe и СА. Были проверены следующие варианты соотношения реагентов:

- 1) 70 % ГОХА + 10 % FeCl_3 + 20 % СА
- 2) 50 % ГОХА + 15 % FeCl_3 + 35 % СА
- 3) 70 % ГОХА + 15 % FeCl_3 + 20 % СА

Наиболее стабильной композицией оказалась первая, где 70 % ГОХА. Растворы без выпадения осадка сохранялись в течение 1–2 месяцев, тогда как другие соотношения реагентов приводили к получению продуктов нестабильных во времени, через 1–5 суток практически во всех опытах выпадал кристаллический осадок. Найденное соотношение компонентов (70:10:20) было использовано при получении композиционного коагулянта на основе среднеосновного ГОХА, содержащего ~60 % $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ и ~40 % $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$. Смешение проводили при температурах: 60–80 °С. Также был получен образец продукта, содержащий 50 % ГОХА, 15 % FeCl_3 и 35 % СА. Образцы имели желтый цвет и были прозрачны.

Проведены исследования по синтезу различных композиций коагулянтов на основе гидроксохлорида алюминия, полученного из различных алюминийсодержащих отходов, сульфата алюминия, хлоридов железа и др., эффективно работающих при низких температурах, в широком диапазоне рН очищаемой воды, на различных видах загрязнений, благодаря разнообразию продуктов их гидролиза и физико-химическим свойствам. Наблюдается также ускорение осаждения хлопьев в связи с изменением структуры коагулянта за счет более плотной упаковки частиц.

Получены различные виды композиционных коагулянтов, которые эффективно снижают такие показатели, как цветность, окисляемость в природных водах. Предложена принципиальная схема их получения, состоящая из трех технологических переделов: получения ГОХА из гидроксида алюминия и соляной кислоты с последующей доводкой полученного кислого раствора до требуемой основности содой; получение раствора сульфата алюминия, а затем раствора композиционного коагулянта. Нарботаны образцы новых композиционных коагулянтов и проведены их испытания на водах типа р. Волхов, р. Волга (г. Кострома) и др. Получены положительные результаты по таким показателям, как окисляемость, цветность, мутность и др.

Список литературы

1. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В. Коагуляция и технологии очистки природных вод. Науч. изд. М.: 2005. 576 с.

Работа выполнена по гос. заданию № 075-00328-21-00.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ CdS В АНАТАЗ/БРУКИТНУЮ МАТРИЦУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ: МИКРОСКОПИЯ, КР-СПЕКТРОСКОПИЯ, МОДЕЛИРОВАНИЕ

Ульянова Е.С.¹, Кожевникова Н.С.¹, Ворох А.С.¹, Замятин Д.А.²,
Мурзакаев А.М.³, Юшков А.А.⁴, Еняшин А.Н.¹, Шалаева Е.В.¹

¹ИХТТ УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 9

²ИИГ им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. акад. Вонсовского, д. 15

³ИЭФ УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106

⁴Уральский федеральный университет, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
e-mail: tsivileva.yekaterina@yandex.ru

Композиты на основе TiO₂/CdS – важная группа полупроводниковых фотоактивных материалов, разрабатываемых для приложений в фотокатализе и солнечной энергетике. До недавнего времени основные исследования были сконцентрированы на изучении композитов с матрицей TiO₂-анатаз и анатаз/рутил. Однако в последнее десятилетие существенно возрос интерес к брукиту и анатаз/брукитным композитам, благодаря более предпочтительной глубине электронных ловушек [1]. Все это делает актуальным исследование, посвященное созданию и изучению структурных свойств и стабильности композитов TiO₂/CdS на основе анатаз/брукитной матрицы.

В данной работе композиты TiO₂/CdS синтезированы золь-гель методом из водных коллоидных растворов CdS. В результате двух одновременных фазовых превращений аморфного TiO₂ в анатаз и брукит получена анатаз/брукитная матрица композита TiO₂/CdS. Структурные свойства и фазовый состав композитов исследованы методами рентгеновской дифракции, микроскопии высокого разрешения (HREM), методами комбинационного рассеяния (КР) и фотолюминесценции (PL). Методом молекулярной динамики (МД) изучена термодинамическая стабильность частиц CdS@TiO₂ типа ядро/оболочка в зависимости от структуры оболочки TiO₂ (аморфная, анатаз, брукит).

Изображения HREM - микроскопии и резонансные спектры КР показывают эффективную иммобилизацию наночастиц CdS в трехфазную матрицу TiO₂ с нанокристаллической анатаз/брукитной и аморфной (не более 15%) структурой. Частицы CdS имеют гексагональную неупорядоченную структуру, средний размер которых составляет 5–7 нм. Признаков аморфизации CdS не наблюдается. Установлено, что с уменьшением содержания аморфного TiO₂ падает концентрация иммобилизованных частиц CdS. В композитах с минимальным содержанием аморфной фазы (менее 5%) более предпочтительным окружением для наночастиц CdS являются кристаллиты брукита. Рост кристаллической компоненты TiO₂ в композитах ведет к падению интенсивности спектров PL, что свидетельствует о залечивании дефектов-ловушек.

МД расчеты согласуются с данными эксперимента и показывают падение термодинамической стабильности композита CdS@TiO₂ в ряду аморфный TiO₂→брукит→анатаз. Результаты исследований демонстрируют дополнительную возможность варьирования фотоактивности, благодаря преимущественному окружению частиц CdS кристаллитами брукита.

Список литературы

1. Vequizo J.J.M., Matsunaga H., Ishiku T., Kamimura S., Ohno T., Yamakata A., ACS Catal. 7(4), 2644–2651 (2017).

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 17-79-20165) и выполнена в ИХТТ УрО РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОГЕЗИИ И ИНЖЕКТИРУЕМОСТИ КАЛЬЦИЙ-МАГНИЕВЫХ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Хайрутдинова Д.Р., Гольдберг М.А., Крохичева П.А., Фомин А.С., Ихлова А.М.,
Баринов С.М., Комлев В.С.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, г. Москва, Ленинский пр., д. 49
e-mail: dvdr@list.ru*

В настоящее время в современной медицине набирает популярность проведение малоинвазивных оперативных вмешательств. Это связано с уменьшением риска воспалительной реакции в результате обширной травмы организма, а также менее выраженного болевого синдрома в постоперационный период. Основываясь на этом, для лечения костных дефектов в челюстно-лицевой хирургии применяют инъектируемые цементные материалы [1]. Процедура получения цементного материала заключается в смешении в определенных пропорциях цементного порошка, например, на основе кальций-магний фосфата и цементной жидкости, с последующим затвердеванием полученной цементной пасты. При этом, одним из основных требований к инъектируемым цементным материалам являются легкость проведения инъекций и вязкость затвердевающего цементного теста. Наиболее распространенным подходом к созданию инъектируемых цементов является добавление полимерных добавок в цементную жидкость. В ряде исследований было показано, что за счет добавления органических полимеров, например, карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), происходит увеличение инъектируемости цементов. КМЦ нетоксична и биосовместима, поэтому ее часто используют в хирургии. Одной из специфических характеристик является ее способность образовывать вязкие растворы [2].

Настоящая работа направлена на получение и исследование кальций-магний фосфатных цементных материалов с содержанием магния до 60 моль. %. В ходе работы получены оригинальные цементные жидкости на основе солей фосфатов натрия, содержащие до 1 масс. % карбоксиметилцеллюлозы. Установлено, что pH растворов находится в диапазоне 3,5–3,7, а также исследованы их реологические свойства.

Список литературы

1. Lewis G. Viscoelastic properties of injectable bone cements for orthopaedic applications: State of the art review //Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. 2011. V. 98. №. 1. P. 171–191.
2. Cherng A., Takagi S., Chow L. C. Effects of hydroxypropyl methylcellulose and other gelling agents on the handling properties of calcium phosphate cement //Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials. 1997. V. 35. №. 3. P. 273–277.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-70079.

Acknowledgments: The research was funded by RFBR and Moscow city Government, project number 21-33-70079.

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Целищев Ю.Г., Ухин К.О., Кисельков Д.М.

*ПФИЦ УрО РАН, г. Пермь, ул. академика Королёва, д. 3
e-mail: tselishch@yandex.ru*

Использование частиц дисперсных компонентов в качестве наполнителей полимерных матриц придает жидким дисперсным композициям и твердым композитам на их основе дополнительные функциональные свойства. Проявляемые свойства, их специфичность и вклад в характеристики полимерных композиций зависят от свойств дисперсных частиц и полимеров, соотношения жидко- и твердофазных компонентов и их взаимодействия.

Проведены исследования влияния размеров и содержания частиц и оценка влияния сил их взаимодействия на реологические свойства и закономерности течения жидкой полимерной композиции.

В качестве наполнителей использовались нанодисперсный диоксид кремния (аэросил А-175, выпускаемый промышленностью, и синтезированный нами мезопористый SiO₂) и микродисперсный полиметилметакрилат (ПММА). По данным электронной и атомно-силовой микроскопии, А-175 характеризуется частицами овальной формы с размерами 10–60 нм, мезопористый SiO₂ и ПММА – частицами сферической или близкой к ним формы с размерами 5–30 нм и 300 мкм соответственно. Удельная площадь поверхности наполнителей по результатам низкотемпературных адсорбционных исследований по методу БЭТ составляла 173, 650 и 15 м²/г для аэросила А-175, мезопористого SiO₂ и ПММА соответственно, из чего видно, что площадь контактов или поверхности взаимодействия частиц и полимерной матрицы в этих композициях отличалась более чем на порядок. Основу полимерной матрицы составлял полидиенуретанэпоксид, пластифицированный диоктилсебационатом.

Исследования закономерностей течения полимерных композиций, наполненных дисперсными частицами, проводились на ротационном вискозиметре Rheotest RN4.1. Определялось влияние программно-управляемых режимов течения (изменения скорости и напряжения сдвига, амплитуды и частоты колебаний), температуры среды и дисперсности порошковых наполнителей на реологические свойства и структурообразование частиц в полимерной композиции.

Получено, что введение в полимерную матрицу наноразмерного наполнителя приводит, по сравнению с микроразмерным, к существенным изменениям кривых течения композиции и появлению гистерезисных областей с преимущественно неразрушенной или разрушенной микроструктурой частиц. Показано, что изменение формы и размера гистерезисных областей зависит от температуры среды, приложенной скорости сдвига и скорости её изменения.

Определено, что величина энергии, характеризующей изменение микроструктурных образований в полимерной композиции при течении, зависит от дисперсности частиц и их содержания, температуры среды, скорости сдвига и ее изменения.

Оценено влияние капиллярных сил, действующих между частицами дисперсных компонентов, и гидродинамических сил, действующих на агломераты частиц при течении композиции, на реологические свойства и закономерности течения полимерной дисперсной композиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00861_a).

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТИ НА ТЕЧЕНИЕ МИКРОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА

Целищев Ю.Г., Шамсутдинов А.Ш., Нечаев А.И.

*ПФИЦ УрО РАН, г. Пермь, ул. академика Королёва, д. 3
e-mail: tselishch@yandex.ru*

Использование порошкообразных материалов в различных отраслях промышленности сопровождается их течением и связано с достижением необходимых показателей текучести порошков. Наличие жидкости в порошке приводит к образованию жидких слоёв и прослоек на поверхности, в местах контакта частиц и в образуемых ими порах, что сопровождается изменениями сил взаимодействия частиц и закономерностей течения порошка.

Несмотря на накопленные к настоящему времени экспериментальные и теоретические знания в этой области, работ, в которых учитывается совместное влияние различных параметров частиц, жидкости и режимов течения порошков, немного.

Целью работы являлось определение влияния жидкости на закономерности течения микродисперсного порошка и оценка капиллярных сил взаимодействия частиц и их влияния на течение порошка.

Исследования закономерностей течения микродисперсных порошков проведены на реометрах Rheotest 2 и RN4 с модифицированными для исследования порошков измерительными ячейками, и на порошковом реометре Freeman FT4. В качестве модельных объектов для исследований рассмотрены порошки диоксида титана и стеклянные микрошарики СМШ с различными размерами частиц и сферической или близкой к ней формой, а в качестве жидкости, химически-инертной к частицам, вода.

Полученная зависимость предела текучести порошка оксида титана с размерами части 100–200 нм от его влагосодержания имеет выраженный экстремальный характер с максимумом при содержании влаги 3,3 % об.

Определены зависимости когезии, энергии течения, коэффициента текучести, индекса стабильности и индекса скорости течения микрошариков СМШ различных фракций с размерами частиц от 50 до 630 мкм от содержания влаги в образцах. Получено, что все фракции сухого порошка характеризуются хорошей текучестью. Введение жидкости приводит к росту когезии и уменьшению коэффициента текучести, что сопровождается значительным ухудшением текучести всех образцов.

Определено, что большинство порошков характеризуются хорошей стабильностью течения и низкой чувствительностью к изменению скорости течения.

Получено, что на течение смесового образца, состоящего из смеси мелкой и крупной фракций частиц, затрачивается меньше энергии, чем на течение отдельных фракций порошка.

Показано, что влага в микродисперсном порошке образует отдельные жидкие прослойки между частицами с появлением в них капиллярных сил или, при значительном влагосодержании, сплошные слои жидкости. Предложены расчетные зависимости и на их основе расчетная модель для оценки капиллярных сил. Показано, что многие закономерности течения влажного микродисперсного порошка объясняются влиянием капиллярных сил взаимодействия части, действующих в жидких прослойках между частицами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00861_a).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Цыганова Т.А., Антропова Т.В.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2
e-mail: Tsyganova2@yandex.ru*

Для создания новых функциональных композиционных материалов путем введения допантов в высококремнеземные пористые стекла (ПС) из водно-солевых растворов необходимо изучение влияния состава ПС на количество поверхностных активных центров, в частности, брэнстедовских кислотных центров (БКЦ), соответствующих $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ группам. В данной работе легированные ПС были получены в результате сквозного выщелачивания двухфазных щелочноборосиликатных (ЩБС) стекол различного состава, содержащих добавки К, Р, F, Fe [1, 2], в растворах минеральных кислот, в том числе в присутствии ионов NH_4^+ , а также последующей пропитки ПС в водном растворе, содержащем молибдат-ионы (таблица). Исследование поверхностных активных центров проводили индикаторным методом (с м-нитроанилином) [3], основанным на селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов из водных растворов на поверхности твердых веществ.

Таблица

Условия получения и характеристики пористых стекол.

Обозначение стекол	Выщелачивающий раствор	Удельная поверхность пор $S_{уд}$, м ² /г	Диаметр пор, d , нм	Содержание БКЦ, Q $pK_a = 2.5$	
				нмоль/г	нмоль/м ²
ПС 8Б-а	3 М HCl	228	4.6	964	4.20
ПС 8Б-б	3 М HCl + NH ₄ Cl	237	2.0	89	0.38
ПС 8Б-с	3 М HCl (с последующей пропиткой в (NH ₄) ₂ MoO ₄)	156	8.0	155	0.99
ПС 8В НТ	3 М HNO ₃	197	3.1	516	2.60
ПС Fe-4-4	3 М HCl	95	10.0	430	4.53
ПС НК-3	3 М HCl	90	10.2; 13.4	374	4.16
ПС НФФ	4 М HNO ₃	61	5.1	1240	20.3

Установлено преобладающее влияние химического состава ЩБС стекол на содержание БКЦ на поверхности ПС (по сравнению с величиной $S_{уд}$), что может быть связано с разной степенью разрыхления каркаса ПС и, соответственно, доступности атомов кислорода для присоединения протонов в процессе гидроксирования кремнеземной поверхности.

Список литературы

1. Kreisberg V.A., Antropova T.V. Microporous and Mesoporous Materials. 2014. 190. 128–138.
2. Volkova A.V., Ermakova L.E., Kashpurina E.A., Pshenko O.A., and Antropova T.V. Glass Physics and Chemistry. 2016. 42. 322–324.
3. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Изд-во «Лань», 2017. 284 с.

Образцы ПС синтезированы в рамках государственного задания ИХС РАН (Гос. регистрация № АААА-А19-119022290087-1). Исследование адсорбционных центров ПС проведено при поддержке РФФИ (проект № 18-03-01206).

БИОТЕСТИРОВАНИЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Цыганова Т.А.^{1,3}, Рахимова О.В.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376, г. Санкт-Петербург, ул. профессора Попова, д. 5

³Санкт-Петербургский научный центр, 199034, г. Санкт-Петербург,
Университетская наб., д. 5

e-mail: Tsyganova2@yandex.ru, olga-18061963@yandex.ru

Применение высококремнеземного пористого стекла (ПС) в различных областях медицины и экологии, в качестве разделительных мембран, фильтров обратного осмоса для водоподготовки [1] предъявляет высокие технические требования к этому материалу. В связи с этим возникает необходимость более детального изучения биологической активности ПС. В работе представлены результаты исследования биологической активности высококремнеземных пористых стекол (ПС). Мелкодисперсные порошки (размер зерен $\leq 0,063$ мм) ПС двух составов (мас. %): ПС 8Б $0.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4.2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 95.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3$, ПС НФФ $0.17\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.96\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 93.75\text{SiO}_2 \cdot 0.07\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.05\text{F}$, были получены в результате измельчения пластин двухфазных щелочноборосиликатных стекол 8Б ($7.6\text{Na}_2\text{O} \cdot 20.4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 71.9\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3$), НФФ ($6.8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70.4\text{SiO}_2 \cdot 0.19\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.52\text{F}$) после кислотной проработки [2] по известной методике [3]. Биотестирование проводили на приборе «Биотестер - 2М», используя в качестве тест-объекта *Paramecium caudatum* (инфузория туфелька).

Результаты тестирования показали, что для обоих образцов ПС токсичность по отношению к *Paramecium caudatum* зависит от концентрации и времени контакта мелкодисперсного порошка пористых стекол с водой. Предположено, что выявленная закономерность связана с извлечением в водный раствор ионов натрия и фтора.

Отмечена инверсия индекса токсичности в сторону отрицательных значений при разбавлении анализируемых проб в соотношении 1 : 100, а для свежеприготовленного образца ПС НФФ даже при соотношении 1 : 10. Это явление может быть связано с тем, что концентрации соединений эссенциальных элементов в водных вытяжках становятся приемлемыми для жизнедеятельности *Paramecium caudatum*.

Список литературы

1. Tsyganova T.A., Shevchenko D.S., Magomedova O.S., and Rakhimova O.V. Bioactive Membrane Based on Modified Porous Glass // Glass Physics and Chemistry. 2019. V. 45. N 4. P. 268–271.
2. Kreisberg V.A., Antropova T.V. Changing the relation between micro-and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 190. N 1. P. 128–138.
3. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова; Под ред. Б.Г. Варшала. Л.: Наука, 1991. 276 с.

Работа выполнена в рамках государственного задания по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (тема № 0097-2015-0021) (государственная регистрация № АААА-А19-119022290087-1).

МУЛЬТИМОДАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ЛЕЧЕНИЯ И ДИАГНОСТИКИ РАКОВЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Шабалкин И.Д., Кривошапкин П.В.

*Национальный исследовательский университет ИТМО,
197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49, литер А.
e-mail: shabalkin@scamt-itmo.ru*

За последние два десятилетия в научном обществе резко вырос интерес к магнитным наночастицам (МНЧ). В частности, ферриты привлекают большое внимание благодаря широкому спектру биомедицинских приложений, от молекулярного обнаружения и разделения до адресной доставки лекарств. Тераностика онкологических заболеваний - наиболее перспективная область применения НЧ ферритов. Главный принцип современного лечения и диагностики рака – минимизировать вред здоровью человека. С этой точки зрения наиболее перспективными методами являются лучевая терапия (ЛТ) и магнитная гипертермия (МГТ) из-за их низкой инвазивности и высокой селективности. Визуализация внутренних органов методом магнитно-резонансной томографии (МРТ) является наиболее безопасным методом диагностики. Применение магнитных НЧ с заранее заданными свойствами будет способствовать повышению качества изображений.

В качестве исследуемой системы была выбрана композитная структура, состоящая из ядра $MnFe_2O_4$ и оболочки из $ZnFe_2O_4$. Предполагается, что изменения структуры, морфологии и толщины оболочки могут привести к варьированию свойств системы (температура блокировки, намагниченность насыщения, размер, время релаксации T_1 и T_2 , REF и т. д.). Композитные НЧ были синтезированы двухстадийным гидротермальным методом. Поверхность НЧ модифицировали лимонной кислотой для повышения стабильности коллоидной системы.

Характеризация магнитных НЧ проводилась при помощи рентгенофазового и микроструктурного анализов. Были проведены исследования радиосенсибилизирующих способностей полученных композитов. Наибольшее значение увеличения фактора дозы составило 1.33 при дозе облучения 4 Gy. Кроме того, были получены фантомные МРТ-изображения НЧ в режиме T_1 (рисунок).

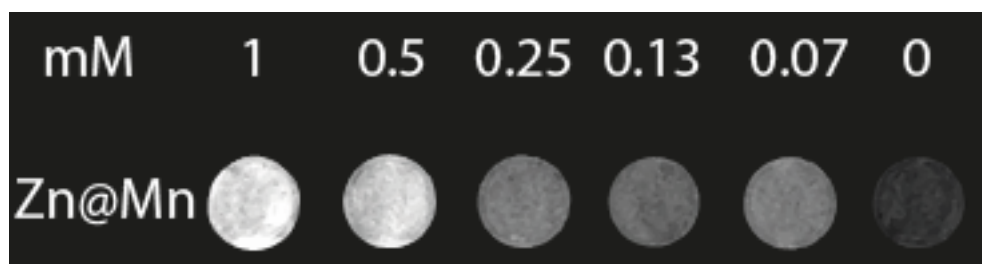


Рисунок. Зависимость интенсивности T_1 сигнала МРТ от концентрации НЧ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-11078).

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ И ТИТАНОМ

Шалаев А.А., Непомнящих А.И., Паклин А.С.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а
e-mail: alshal@mail.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется разработкам новых оптических материалов с заданными свойствами. Легирование кварцевого стекла церием и титаном приводит к ограничению его светопропускания в ультрафиолетовой области спектра. Модифицированное таким образом стекло может использоваться для изготовления термостойких светофильтров, например, отрезающих УФ-светофильтров для систем накачки лазеров.

В настоящей работе рассматриваются методы получения кварцевого стекла из высокочистых кварцитов месторождения Бурал-Сардык [1] и приводятся его оптические характеристики при различных вариантах легирования.

Эксперименты по получению кварцевого стекла проводились на специально модифицированной промышленной установке для выращивания монокристаллов «РЕДМЕД 8». Наплав образцов стекла производился как в вакууме, так и вакуумно-компрессионным методом (с давлением до 6 бар в аргоне).

Для легирования стекол церием и титаном были опробованы две схемы обработки крупки – «мокрая» и «сухая». Для легирования «мокрым» способом использовался раствор хлорид церия гидрата и суспензия диоксида титана в воде. После перемешивания специально подготовленной кварцевой крупки с легирующим раствором излишек раствора сливался. После просушивания крупки осуществлялся наплав стекол. При легировании «сухим» способом использовалась лигатура, приготовленная из смеси диоксида церия и диоксида титана.

Активирование кварцевого стекла примесью титана приводит к практически полному поглощению образцов в УФ-области начиная от 230 нм. При активировании стекла церием в спектре поглощения образцов появляется полоса с пиком около 320 нм, интенсивность которой увеличивается с повышением концентрации примеси.

В ходе экспериментов подбирались оптимальные концентрации легирующих компонентов для достижения оптимального поглощения в УФ-области спектра начиная от 230 нм при сохранении оптической однородности кварцевого стекла.

Список литературы

1. Непомнящих А.И. и др. Физика и химия стекла. 2017. т.43. №3. с. 288–295.

МИКРОВОЛНОВОЙ РАЗРЯД В СМЕСЯХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Шишилов О.Н.¹, Ахмадуллина Н.С.², Скворцова Н.Н.³, Степахин В.Д.³, Борзосек В.Д.³, Кончечков Е.М.³, Малахов Д.В.³, Яштулов Н.А.¹, Путин А.Ю.¹, Устюгов А.В.¹, Гусейн-заде Н.Г.³

¹Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571, г. Москва, проспект Вернадского, д. 86
e-mail: oshishilov@gmail.com

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49
e-mail: nakhmadullina@mail.ru

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, г. Москва, улица Вавилова, д. 38,
e-mail: mukudori@mail.ru

Предложен новый метод получения наночастиц металлов на оксидных носителях с применением импульсного излучения сверхмощного гиротрона. Метод основан на обработке смесей порошков носителя и металла короткими импульсами микроволнового излучения (МВИ), генерируемыми сверхмощным гиротроном. Смесь помещается в реактор (3), который позиционируется в квазиоптическом тракте (2) гиротрона (1) таким образом, чтобы обеспечить вертикальное прохождение пучка МВИ (рис. 1). МВИ поглощается частицами металла, в результате чего возникает разряд, инициирующий плазмохимические процессы, приводящие, в том числе, к переносу и осаждению одних веществ на поверхности других.

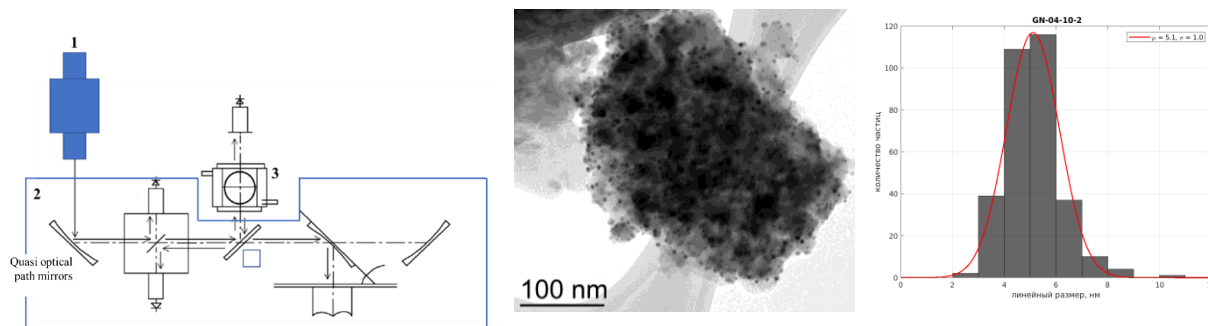


Рисунок. Слева направо: общая схема плазмохимической установки: 1 – гиротрон, 2 – квазиоптический тракт, 3 – плазмохимический реактор; ПЭМ-изображение частиц Pt/Al₂O₃ (содержание Pt в исходной смеси 20%); распределение частиц по размерам.

Для синтеза использовались смеси M/Al₂O₃, M/SiO₂ и M/TiO₂ (M = Pd, Pt) содержащие от 1 до 20% металла по массе. Воздействие импульса МВИ продолжительностью 4–6 мс и мощностью 250 кВт (0.3–0.5 кДж/г) приводило к возникновению разряда, кулоновскому взрыву с разлётом частиц смеси и инициации плазмохимического процесса. Температура газа в реакционной зоне, оцененная по молекулярным спектрам оксидных соединений в оптическом спектре превышала 3500 К. Проведенное микроскопическое исследование полученных образцов подтвердило факт осаждения частиц металлов на поверхности частиц оксида (рисунок). В зависимости от содержания металла в исходной смеси средний размер частиц составлял от 2 до 15 нм, а распределение частиц по размерам имело моно- или бимодальный характер.

Работа выполнена в рамках реализации НИР по теме государственного задания ГЗ БВ10–2021 «Изучение инновационного синтеза микро- и наночастиц с контролируемым составом и структурой на основе микроволнового разряда в гиротронном излучении».



Институт химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН

(ИНСТИТУТ ХИМИИ ФИЦ КОМИ НЦ УрО РАН)

167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

Тел/факс: (8212) 21-84-77; тел: (8212) 21-99-47

E-mail: info@chemi.komisc.ru Internet: www.chemi.komisc.ru

Директор Рубцова Светлана Альбертовна, д. х. н.

e-mail: rubtsova-sa@chemi.komisc.ru

ОТДЕЛ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА, ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Заведующий д.х.н., чл.-корр. РАН **КУЧИН Александр Васильевич**

тел. 21-84-77; 21-99-16 e-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Заведующий д.х.н., чл.-корр. РАН **КУЧИН Александр Васильевич**

тел. 21-84-77; 21-99-16, e-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru

Получение комплексов и органических соединений металлов. Органический синтез новых веществ и материалов, асимметрический синтез. Получение физиологически активных веществ на основе функциональных производных изопреноидов, липидов и природных порфиринов. Научные основы химии и технологии комплексной переработки растительного сырья.

Лаборатория медицинской химии

Заведующий д.х.н. **РУБЦОВА Светлана Альбертовна**

тел. 21-84-77; 24-02-00, e-mail: rubtsova-sa@chemi.komisc.ru

Разработка хемо-, стерео- и энантиоселективных методов окисления сераорганических соединений. Изучение реакционной способности диоксида хлора в реакциях окисления сера- и кислородсодержащих органических соединений.

Лаборатория химии растительных полимеров

Заведующий к.х.н. **УДОРАТИНА Елена Васильевна**

тел. 21-84-77; 21-99-16 e-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Разработка научных основ химической переработки растительных полимеров с целью создания новых материалов и продуктов. Разработка и изучение физико-химических закономерностей синтеза производных полисахаридов, содержащих различные эфирные и функциональные группы. Создание новых фармакологически активных производных растительных полисахаридов. Структурно-химическая модификация полисахаридов и лигнинцеллюлозных композиций с использованием органических растворителей и каталитических систем. Выделение и исследование физико-химических свойств лигнинных полимеров различного ботанического происхождения. Химическая трансформация лигнинов с целью получения модифицированных низкомолекулярных и полимерных продуктов с практически полезными свойствами. Получение активных форм наполнителей на основе растительных полимеров для композиционных материалов. Получение лигноцеллюлозных сорбционных материалов широкого спектра действия.

Технологическая группа

Руководитель к.х.н. **ХУРШКАЙНЕН Татьяна Владимировна**

тел. 21-84-77; 21-99-16 e-mail: hurshkainen@chemi.komisc.ru

Комплексная технология переработки растительного сырья методом эмульсионной экстракции. Технология получения биопрепарата «Вэрва» – фунгицида и стимулятора роста растений. Создание комплексов природных высокоактивных препаратов для сельского хозяйства, ветеринарии и фармакологии.

ОТДЕЛ ХИМИИ И ФИЗИКИ МАТЕРИАЛОВ

Заведующий д.х.н., **РЯБКОВ Юрий Иванович**

тел. 21-99-21 доб.23, e-mail: ruabkov-yi@chemi.komisc.ru

Лаборатория ультрадисперсных систем

Заведующий к.х.н. **СИТНИКОВ Петр Александрович**

тел. 21-99-16, e-mail: sitnikov-pa@mail.ru

Научные основы получения ультрадисперсных порошков, неорганических волокон, композиционных материалов сложного оксидного состава с субмикроструктурной структурой по золь-гель способу.

Лаборатория керамического материаловедения

Заведующий д.х.н. **РЯБКОВ Юрий Иванович**

тел. 21-99-21, доб.25 e-mail: ruabkov-yi@chemi.komisc.ru

Разработка физико-химических основ технологии перспективных керамических и композиционных материалов на основе минерального (титанового, алюминиевого и др.) и синтетического сырья, создание новых конструкционных и функциональных материалов.

Лаборатория физико-химических методов исследования

Заведующий к.х.н. **БЕЛЫЙ Владимир Александрович**

тел. 21-84-77; 21-99-16 e-mail: skeyling@yandex.ru

Структурный анализ органических и природных соединений методами ИК-, УФ-, ЯМР, газовой и жидкостной хромато-масс – спектроскопии (ВЭЖХ-MS/MS и ГХ/MS); седиментационный анализ, определение молекулярно-массовых характеристик полимеров; дифференциально-термический анализ неорганических и органических соединений. Исследование механизмов процессов окисления методами магнитного резонанса. Применение спектральных методов анализа для решения практических задач.



Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере – государственная некоммерческая организация в форме федерального государственного бюджетного учреждения, образованная в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 3 февраля 1994 г. № 65.

Основные направления НИОКР

Цифровые технологии;
НМедицина и технологии здоровьесбережения;
Новые материалы и химические технологии;
Новые приборы и интеллектуальные производственные технологии;
Биотехнологии;
Ресурсосберегающая энергетика.

Генеральный директор: Поляков Сергей Геннадьевич
Пресс-секретарь: т.(495) 730-8128, handogina@fasie.ru

ООО «Инновация» - Постоянное представительство Фонда в Республике Коми.
<http://komi-inno.ru/>

Руководитель - Филипчук Виктор Владимирович
Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 4
Тел. 30-27-80 (доб. 130) , E-mail: Komi-inno@yandex.ru

Основные программы Фонда (всего 18)

«УМНИК»

Цель – выявление молодых учёных, стремящихся самореализоваться через инновационную деятельность.
В Программе могут принимать участие физические лица от 18 до 30 лет включительно, являющиеся гражданами РФ, предлагающие к рассмотрению научно-технические проекты.
Бюджет Программы 500 тыс. в год в течение двух лет.

«Старт»

Цель – государственная поддержка малых инновационных предприятий, стремящихся разработать и освоить производство нового товара, изделия, технологии или услуги с использованием результатов своих научно-технологических исследований, находящихся на начальной стадии развития и имеющих большой потенциал коммерциализации.

В Программе могут принимать участие субъекты малого предпринимательства, соответствующие критериям отнесения к субъекту малого предпринимательства в соответствии с Федеральным законом № 209-ФЗ от 24.07.2007 г.

Полный бюджет проекта по линии Фонда – до 10,0 млн. рублей, в том числе до 3,0 млн. рублей на первый год, до 7 млн. рублей на второй год и до 10 млн. рублей по программе Бизнес-Старт.

ООО НТП «Институт химии Коми НЦ УрО РАН»
(НТП Института химии Коми НЦ УрО РАН)
Директор **Валерий Михайлович ЧУКИЧЕВ**
Тел.: (8212) 21 99 47 ntp@chemi.komisc.ru

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

- **Производство химических средств защиты растений и прочих агрохимических продуктов**

- **Научные исследования и разработки в области естественных и технических наук**

Институтом защиты растений Республики Беларусь проведены испытания препарата «Вэрва» на озимой пшенице. По результатам двухлетних (2008–2009 г.г.) исследований рекомендовано Совету по пестицидам и удобрениям при Главной государственной инспекции по семеноводству, карантину и защите растений включить регулятор роста «Вэрва» в «Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных для применения в Республике Беларусь».

Кубанским государственным аграрным университетом проведены производственные испытания препарата «Вэрва» в Краснодарском крае, которые показали эффективность применения препарата в технологии выращивания озимой пшеницы. Вследствие усиления ростовых и формообразовательных процессов, фотосинтетической деятельности растений урожайность возросла на 14,6 %, повысилось качество зерна.

Из отходов переработки древесной зелени получена хвойная кормовая мука для животных. Проводятся биологические испытания экстрактивных веществ пихты на бройлерах Сыктывкарской птицефабрики «Зеленецкая» и коровах СПК «Корткерос». Подбираются дозы и нормы применения препаратов. Для проведения регистрации кормовой добавки из хвойной древесной зелени заключен договор с Всероссийским государственным Центром качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов.

ISBN 978-5-89606-622-4



Научное издание

КЕРАМИКА И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
(Тезисы докладов X Всероссийской научной конференции)

Рекомендовано к изданию Ученым советом
Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Редактор О.А. Гросу
Оригинал-макет П.А. Ситников, И.В. Лоухина

Компьютерный набор
Формат 60×84 $\frac{1}{8}$.
Усл.печ.л. 16 Уч.-изд.л. 16.

Редакционно-издательский отдел ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48