

*Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Российская академия наук  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН*

**XX Молодежная научная конференция ИХС РАН  
«Функциональные Материалы:  
Синтез, Свойства, Применение»,  
посвященная 135-летию со дня рождения  
академика Ильи Васильевича Гребенщикова  
(1887-1953)**

**Сборник тезисов докладов**

5–6 декабря 2022 г.  
г. Санкт-Петербург

УДК 544  
ББК 24.5  
Ф94

**XX Молодежная научная конференция ИХС РАН, посвященная 135-летию со дня рождения академика И.В. Гребенщикова (1887-1953): Тезисы докладов конференции, г. Санкт-Петербург, 5–6 декабря 2022 г. – СПб: ЛЕМА, 2022. – 145 с.**

ISBN 978-5-00105-764-2

В сборнике представлены тезисы докладов XX Молодежной научной конференции ИХС РАН, посвященной 135-летию со дня рождения академика И.В. Гребенщикова (1887-1953).

Сборник может быть полезен для ученых, инженеров, технологов, преподавателей, аспирантов и студентов, деятельность которых связана с химическим синтезом и исследованием свойств функциональных материалов, стекол, неорганических и органо-неорганических и покрытий.

Издание осуществлено с оригинала, подготовленного Институтом химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН на основе MS Word файлов, представленных авторами докладов. Техническое редактирование касалось только ошибок, обусловленных дефектами подготовки исходных файлов.

ISBN 978-5-00105-764-5

© Коллектив авторов, 2022  
© ООО «Издательство «ЛЕМА», 2022

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>Илья Васильевич Гребеншиков</b>	11
<b>ДОКЛАДЫ УЧАСТНИКОВ КОНФЕРЕНЦИИ</b>	13
<b>ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ <math>\text{CaO-SiO}_2</math> В УСЛОВИЯХ ГОРЕНИЯ РЕАКЦИОННЫХ СРЕД</b>	
Аввакумов Т.В., Вереницин А.И., Кириллова С.А., Альмяшев В.И.	13
<b>МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ СУДОВЫХ БАЛЛАСТОВЫХ ТАНКОВ</b>	
Агапов К.А., Плаксеева Е.И., Агиевич М.А., Грибанькова А.А.	14
<b>НОВЫЕ ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ. РОЛЬ МОРФОЛОГИИ И ТЕКСТУРЫ ПЛЕНОК</b>	
Михеева А.Н., Теплякова М.М., Кузнецов И.Е., Сидельцев М.Е., Пирязев А.А., Анохин Д.В., Аккуратов А.В.	14
<b>ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ <math>\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2</math> В УСЛОВИЯХ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ</b>	
Ал Вало Вало, Альмяшева О.В.	15
<b>ПОИСК АЛЬТЕРНАТИВНЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ ГЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ</b>	
Аликина Ю.А., Бразовская Е.Ю., Василенко Н.М.	16
<b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГЕНЕРАЦИЙ СО СТРУКТУРОЙ «КАРБОСИЛАНОВОЕ ЯДРО / ФЕНИЛЕНОВАЯ ОБОЛОЧКА»</b>	
Андропова М.С., Грачева А.С., Сологубов С.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н.	17
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОСТАВОВ СИСТЕМ <math>\text{BaO-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{SrO-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2</math> ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b>	
Балабанова Е.А., Тюрнина Н.Г., Лопатин С.И., Тюрнина З.Г., Полякова И.Г., Шугуров С.М.	19
<b>НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ <math>\text{Ba}_3\text{LuV}_9\text{O}_{18}:\text{Eu}^{3+}</math>: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА</b>	
Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В.	20
<b>СОСТАВ, СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОБОРАТА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ АЗОПРОИТА</b>	
Бирюков Я.П., Левашова И.Л., Зиннатуллин А.Л., Шаблинский А.П.	21
<b>ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИЛКЛИНОГУМИТА</b>	
Бирюков Я.П., Левашова И.Л., Бубнова Р.С.	22
<b>СИНТЕЗ ВЫСОКФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕТИЛСИЛЕСЕКВИОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА</b>	
Борисова Д.М., Калинина А.А., Ежова А.А.	22
<b>ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА ЦИНКА, ДОПИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ И ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОАЛМАЗАМИ, С УЛУЧШЕННЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ</b>	
Борулева Е.А., Лобанов А.В.	24
<b>ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ</b>	
Бурцев А.А., Киселев А.В., Михалевский В.А., Ионин В.В., Елисеев Н.Н., Невзоров А.А., Лотин А.А.	25
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИК-ЛЮМИНОФОРОВ</b>	
Бутенков Д.А., Сластихина А.М., Рунина К.И., Петрова О.Б.	26

<b>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОТРУБОК <math>\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4</math> С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ</b>	
Быстревский И.Д., Гатина Э.Н., Масленникова Т.П.	28
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ В ОТНОШЕНИИ МАРКЕРОВ ЭНДОГЕННОЙ ИНТОКСИКАЦИИ</b>	
Василенко Н.М.	29
<b>ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ НАНОСЛОЕВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ НИОБАТОВ <math>\text{Nb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}</math> (<math>\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}</math>)</b>	
Войтович В.В., Курносенко С.А., Силоков О.И., Родионов И.А., Зверева И.А.	30
<b>НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ГЕПТАБОРАТОВ <math>\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}</math> (<math>\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}</math>): СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ, СТАБИЛЬНОСТЬ, ТОПОЛОГИЯ И АНГАРМОНИЗМ</b>	
Волков С.Н., Чаркин Д.О., Фирсова В.А., Манелис Л.С., Арсентьев М.Ю., Уголков В.Л., Бубнова Р.С.	31
<b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ <math>\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3</math> ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ</b>	
Ворожцов В.А., Фёдорова А.В., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Шилов А.Л., Столярова В.Л.	32
<b>СОДОПИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СОСТАВА <math>\text{Zn}</math>, М-НАР (<math>\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}</math>): СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b>	
Восканян Л.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.	33
<b>ВЛИЯНИЕ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД ЖЕЛЕЗА</b>	
Вошиков В.И., Красильникова Л.Н., Chi Văn Nguyễn, Шилова О.А.	34
<b>СУБМИКРОННЫЕ ВОЛОКНА ОКСИДА НИКЕЛЯ КАК ОСНОВА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ</b>	
Гайнуллин Р.Р., Низамеева Г.Р., Иванова А.А., Лебедева Э.М.	36
<b>ФОРМИРОВАНИЕ Тi-СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ ТРУБЧАТОЙ МОРФОЛОГИИ</b>	
Гатина Э.Н., Уголков В.Л., Масленникова Т.П.	37
<b>РАЗРАБОТКА ПОКРЫТИЙ С ГИДРОФОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-УРЕТАНО-СИЛОКСАНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ</b>	
Голубева Н.К., Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А.	38
<b>МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПРОВОЛОКИ СПЛАВА <math>\text{Al-Y-Sc-Er}</math></b>	
Горлов Л.Е., Барков Р.Ю.	40
<b>СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА И СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ СТРУКТУР ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV), МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА</b>	
Гурьев Н.В., Исаева Е.И., Старицын М.В.	41
<b>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КАРБОКСИЛ- И ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОИМИДОВ</b>	
Данилова К.В., Лебедева Г.К., Примаченко О.Н., Губанова Г.Н., Кононова С.В.	43
<b>НОВЫЕ КРАСИОИЗЛУЧАЮЩИЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ <math>\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7</math></b>	
Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Филатов С.К.	46
<b>ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ МИНЕРАЛА ЛЕЙТОНИТА <math>\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> (ВУЛКАН ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА, РОССИЯ)</b>	
Демина С.В., Шаблинский А.П., Филатов С.К., Вергасова Л.П.	45

<b>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЕЙ, НАНОПОРОШКОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ <math>\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3</math></b>	
Дюскина Д.А., Калинина М.В.	47
<b>ГИДРОФИЛЬНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ НАНОЧАСТИЦЫ <math>\text{SiO}_2</math></b>	
Евдокимова Е.Н., Кондратенко Ю.А.	47
<b>ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ pH НА ФОРМИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ <math>\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6</math> СО СТРУКТУРОЙ ВЕЙЛЕНДИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ</b>	
Еловиков Д.П.	49
<b>СИНТЕЗ, ФОРМИРОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ ФАЗ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ</b>	
Еникеева М.О., Яковлева А.А.	51
<b>ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ <math>\text{GAGG:Ce}</math> СО СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ</b>	
Ермакова Л.В., Карпюк П.В., Дубов В.В., Соколов П.С., Кузнецова Д.Е., Досовицкий Г.А.	51
<b>СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ И ГИДРОКСИАЛКИЛАМИНОВ</b>	
Завьялова Д.А., Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А.	53
<b>ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ ЖЕЛЕЗА (II)</b>	
Иванова А.А., Храпова Е.К., Красилин А.А.	55
<b>ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ <math>\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5</math> НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ</b>	
Каймонов М.Р., Сафронова Т.В., Тихомирова И.Н., Шаталова Т.Б.	56
<b>1D ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ИРИДИЯ(III)</b>	
Киселева М.А., Беззубов С.И.	57
<b>СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МЕМБРАНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ПОВТОРЯЮЩЕМСЯ ЗВЕНЕ N,N-ДИСУЛЬФОНИМИДНЫЙ ФРАГМЕНТ</b>	
Козьякова Д.С., Сапегин Д.А., Кононова С.В.	58
<b>СИНТЕЗ ПОРОШКОВ И ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА И ГАФНОНА, СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ МИНЕРАЛОВ</b>	
Колесниченко Е.А., Ковальчук Н.А., Осипов А.В.	60
<b>НАНОЧАСТИЦЫ <math>\text{Gd-SnO}_2</math> ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ: СИНТЕЗ И УПРАВЛЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ</b>	
Колоколов Д.С., Фомкина А.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.	61
<b>БИОСОВМЕСТИМЫЕ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПИГМЕНТЫ ОРАНЖЕВО-КРАСНОЙ ОКРАСКИ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА</b>	
Колоколова Н.Д., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.	63
<b>ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ <math>\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})</math> С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ <math>\text{SiO}_2</math></b>	
Конон М.Ю., Семенова Е.А., Бразовская Е.Ю., Полякова И.Г., Осипов А.А., Дикая Л.Ф.	64
<b>ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТИЛЛУЭЛЛИТА, <math>\text{CeBSiO}_5</math></b>	
Копылова Ю.О., Кржижановская М.Г., Уголков В.Л., Обозова Е.Д., Залесский В.Г., Лушников С.Г.	66

<b>НАНОСВИТКИ ГИДРОСИЛИКАТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ MgO-NiO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b> Котова М.Е., Масленникова Т.П., Гусаров В.В.	67
<b>БЕНЗОДИТИОФЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОПРЯЖЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДОВО-ТРАНСПОРТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ</b> Михеева А.Н., Теплякова М.М., Кузнецов И.Е., Сидельцев М.Е., Аккуратов А.В.	69
<b>РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧНОЙ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ СО СТРУКТУРОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТА</b> Кузнецова А.А., Бразовская Е.Ю.	70
<b>ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЧАСТИЦ ПОРИСТЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЦИНКА</b> Кузнецова А.С., Ермакова Л.Э., Коровина А.М., Гирсова М.А., Саратовский А.С., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.	71
<b>НАНОПОРИСТЫЕ СТЕКЛА, СОДЕРЖАЩИЕ БРОМИД СЕРЕБРА: МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА</b> Кузнецова А.С., Гирсова М.А., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В.	73
<b>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ c-ZrO<sub>2</sub></b> Кузнецова В.А., Белоусова О.Л., Федоренко Н.Ю.	74
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСОБОРАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ АЗОПРОИТА И ЛЮДВИГИТА КОМПЛЕКСОМ НИЗКО- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ <i>IN SITU</i> МЕТОДОВ</b> Левашова И.О., Бирюков Я.П., Зиннатуллин А.Л., Бубнова Р.С.	76
<b>СИНТЕЗ НОВЫХ ОКСОБОРАТОВ Sm<sub>2</sub>CaO(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> И Gd<sub>2</sub>CaO(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> Левашова И.О., Юхно В.А., Бубнова Р.С.	77
<b>АМИНОАЦИЛОКСИГЕРМАТРАНЫ НА ОСНОВЕ БИС-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)-АМИНОТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)-МЕТАНА</b> Лёзов Д.В., Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А.	78
<b>ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ ИОНОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА</b> Лёзова О.С., Уголков В.Л., Шилова О.А., Иванова А.Г.	80
<b>СПОСОБ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ СЛОЖНОГО ОКСИДА СО СТРУКТУРОЙ ФАЗЫ ПИРОХЛОРА СОСТАВА (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.42±0.04</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.28±0.02</sub>(WO<sub>3</sub>) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОРЕАКТОРА И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ</b> Ломакин М.С., Абиев Р.Ш.	81
<b>КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ И ИХ СВЯЗЬ С ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО</b> Лопатина А.А., Морозов Н.А., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Мякин С.В.	82
<b>ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТА ЦИНКА L-ВАЛИНОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ</b> Маглакелидзе Д.Г., Блинова А.А., Блинов А.В., Тараванов М.А.	84
<b>РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА МЕЗОПОРИСТЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША</b> Мазурова К.М., Мияссарова А.Ф., Ставицкая А.В.	86
<b>СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИКАТИОННЫХ ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ N,N,N'-ТЕТРАКИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ЭТИЛЕНДИАМИНА</b> Маковская О.Н., Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А.	86

<b>ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МИКРОСМЕШЕНИЯ В ДВУХЪЯРУСНОМ МИКРОРЕАКТОРЕ С ИНТЕНСИВНО ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ</b> Макушева И.В., Абиев Р.Ш.	88
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ НОВОГО ЛИГАНДА ГЕКСАЗАТРИНАФТИЛЕНГЕКСАКАРБОНИТРИЛА <math>\text{HATNA}(\text{CN})_6</math></b> Михайленко М.В., Иванов В.В., Шестаков А.Ф., Конарев Д.В.	89
<b>ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ АГЕНТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ФИШЕРА-ТРОПША НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ</b> Мияссарова А.Ф., Мазурова К.М., Доржиев А.М., Ставицкая А.В.	90
<b>ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АДСОРБЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ</b> Навроцкая А.Г., Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В.	91
<b>ВОЗДЕЙСТВИЕ СВЕРХЗВУКОВОГО ПОТОКА АЗОТА НА ПОРИСТЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ <math>\text{Ta}_4\text{HfC}_5\text{-30 ОБ.}\% \text{SiC}</math></b> Нагорнов И.А., Чаплыгин А.В., Шичалин О.О.	92
<b>ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ПОРФИРИНОВ</b> Назаров Д.И., Фараонов М.А., Конарев Д.В.	93
<b>АНИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ</b> Осипов Н.Г., Фараонов М.А., Конарев Д.В.	94
<b>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ <math>\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math></b> Парунова А.Н., Белоусова О.Л., Федоренко Н.Ю.	94
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ</b> Перов Б.Д., Шевченко Д.С., Цыганова Т.А., Рахимова О.В.	96
<b>ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ 3D-ЭЛЕМЕНТАМИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ОЛОВА ПОД ВИДИМЫМ СВЕТОМ: ОСНОВНОЙ ВЛИЯЮЩИЙ ФАКТОР И ПУТИ ЕГО РЕГУЛИРОВАНИЯ</b> Подурец А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.	97
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ТЕМПЕРАТУРОУСТОЙЧИВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛСИЛЕСЕСКВИОКСАНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ</b> Полетаев К.А., Вошиков В.И., Глебова И.Б., Соколов Г.С., Хорошавина Ю.В., Шилова О.А.	98
<b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КРЕЙЗИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА</b> Поцелеев В.В., Трофимчук Е.С., Успенский С.А.	99
<b>МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ АНИОН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ</b> Рашитова К.И., Осмоловская О.М., Кирсанов Д.О.	100
<b>ТРЕХЪЯДЕРНЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ГЕКСАДЕКАХЛОРФАЛОЦИАНИНА ОЛОВА (II)</b> Романенко Н.Р., Фараонов М.А., Конарев Д.В.	101
<b>СТАБИЛИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА В МАКРОПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ</b> Саратовский А.С., Булыга Д.В., Антропова Т.В.	102

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ЩЕЛОЧНО-ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ**

Серкина К.С., Трофимова А.А., Степанова И.В. 103

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ АНОЛИТОВ ДЛЯ ПРОТОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И БЕНЗОКСАДИАЗОЛА**

Сидельцев М.Е., Ромадина Е.И., Макарова М.В., Аккуратов А.В. 105

**ПРИМЕНЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ОЛОВА В ЭФФЕКТИВНОЙ ОЧИТКИ ВОДЫ ОТ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ АНТИБИОТИКОВ**

Скрипкин Е.В., Черезова П.Ю., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М. 106

**МНОГОФАЗНЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Смирнов И.В., Смирнова П.В., Тетерина А.Ю., Калита В.И., Комлев В.С. 108

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКООЧИЩЕННОГО КОСТНОГО МАТРИКСА С КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫМ ПОКРЫТИЕМ**

Смирнова П.В., Смирнов И.В., Тетерина А.Ю., Комлев В.С. 109

**НОВЫЕ САМОЗАЖИВЛЯЮЩИЕСЯ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТНЫХ МОНОМЕРОВ АКРИЛАТА: ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Сорин Е.С., Баймуратова Р.К., Джардималиева Г.И. 110

**ВЛИЯНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ТУГОПЛАВКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОЛИДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗНЫХ МАТРИЦ**

Степичев Е.С., Долгин А.С., Богданов С.П. 112

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БОРА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КВАЗИ-ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ**

Строчко И.В., Базлов А.И. 112

**ТЕХНОЛОГИЯ ВВЕДЕНИЯ НАНОПОЛНИТЕЛЯ В МАТРИЦУ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА**

Тимошенко М.В., Балабанов С.В., Сычев М.М. 113

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАХ-ФАЗ С РАСПЛАВОМ КОРИУМА**

Тимчук А.В., Арлашкин И.Е., Шуваева Е.Б., Кириллова С.А., Перевислов С.Н., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. 114

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ КАК ОСНОВА БЕЗОПАСНОСТИ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК С ТЯЖЕЛЫМ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ, НИТРИДНЫМ ТОПЛИВОМ И СТАЛЬНЫМИ ОБОЛОЧКАМИ ТВЭЛОВ**

Тимчук А.В., Шуваева Е.Б., Котова М.Е., Альмяшев В.И. 115

**ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ЗД-ЭЛЕМЕНТАМИ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА**

Ткаченко Д.С., Кочнев Н.Д., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М. 117

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 4-АМИНОФУРАЗАН-3-КАРБОКСИАМИДОКСИМА, ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ U ИЗ ЖИДКИХ СРЕД**

Прокудина В.А., Чуракова Д.Д., Маслов К.В., Токарь Э.А. 118

**МНОГОЯДЕРНЫЕ ВЫСОКОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ АНИОНОВ ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ**

Фараонов М.А., Конарев Д.В. 119

**СИНТЕЗ И АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШАМПУНЯ С АЛЬТЕРНАТИВНЫМ ПАВ**

Фрейнкман О.В., Назарова Е.А. 120

<b>РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНОСИЛИКАТНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В УСЛОВИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА</b> Хамидулин Я.А., Красильникова Л.Н., Шилова О.А.	121
<b>КОРАБЕЛЬНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ И ОБРАСТАНИЯ</b> Ходжаев Р.С., Сахоненкова А.П., Жданова М.А.	123
<b>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦИНКОФОСФАТОВ ЦЕЗИЯ И КАЛИЯ</b> Цыганкова Д.И., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Уголков В.Л.	124
<b>ПЭО-СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА НИОБИИ</b> Чубиева Е.С., Яковлева Н.М., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Куравый В.Г.	125
<b>БОРАТЫ <math>Sr_2M\text{Bi}(REE)_3(VO_3)_4</math> (<math>M = Ca, Sr, Ba</math>; <math>REE = Y, Eu</math>) СТРУКТУРНОГО СЕМЕЙСТВА ГОДЕФРУАИТА: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА</b> Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Стефанович С.Ю., Арсентьев М.Ю., Кржижановская М.Г., Лазорак Б.И., Уголков В.Л., Филатов С.К.	127
<b>НОВЫЕ КРАСНОИЗЛУЧАЮЩИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И СТЕКЛОБРАЗНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ <math>Ba\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}</math></b> Шаблинский А.П., Поволоцкий А.В., Юрьев А.А., Бубнова Р.С., Филатов С.К.	128
<b><i>IN SITU</i> ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК</b> Шаблинский А.П., Филатов С.К., Вергасова Л.П., Бубнова Р.С.	129
<b>МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ЭНДОПРОТЕЗОВ ОСАЖДЕНИЕМ ОКТАКАЛЬЦИЙФОСФАТА И ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТ ДИГИДРАТА ДЛЯ УСКОРЕННОЙ ОСТЕОИНТЕГРАЦИИ</b> Шлыков М.А., Тетерина А.Ю., Смирнова П.В., Смирнов И.В., Комлев В.С.	130
<b>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВЫСОКОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПОРОШКОВ КАРБИДА ТИТАНА</b> Шустов В.С., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А.	131
<b>СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ <math>Ba_3(Sr_{3-1.5x}Eu_x)B_4O_{12}</math></b> Шорец О.Ю., Волков С.Н., Бубнова Р.С., Юхно В.А.	133
<b>ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ БЕЛОМАРИНАИТА <math>KNaSO_4</math> В ИНТЕРВАЛЕ 20-800 °С</b> Шорец О.Ю., Кржижановская М.Г., Филатов С.К., Бубнова Р.С.	134
<b>ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ И ЛЬДОВ</b> Юнусов М.Б., Хуснутдинов Р.М.	135
<b>СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ <math>(Sr,Ca)_4NdO(VO_3)_3</math></b> Юрьев А.А., Бубнова Р.С., Юхно В.А.	137
<b>НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ – БОРАТЫ <math>Sr_2Ca(YO)_3(VO_3)_4:\text{Eu}^{3+}</math>: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА</b> Юрьев А.А., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Колесников И.Е., Филатов С.К.	137
<b>ПЕРВЫЙ ГИБРИДНЫЙ БОРАТ С КРАУН-ЭФИРОМ, <math>KB_5O_6(OH)_4(C_{12}O_6N_2_4)(H_2O)</math></b> Юхно В.А., Волков С.Н., Чаркин Д.О., Чачин П.А., Бубнова Р.С.	139
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АЦЕНТРИЧНОГО БОРАТА <math>BaB_8O_{13}</math></b> Юхно В.А., Волков С.Н., Бубнова Р.С.	139
<b>АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ</b>	141





**Илья Васильевич Гребенщиков**  
**25 (12) июня 1887 – 8 февраля 1953**

*Илья Васильевич Гребенщиков* — русский и советский химик и технолог, профессор (1922), академик АН СССР (1932), член президиума АН СССР (с 1938), основатель школы химии и физики силикатных и несиликатных систем, создатель химической теории полирования и шлифования стекла, метода поверхностной обработки оптических деталей — просветления оптики.

По инициативе Ильи Васильевича в 1948 г. был основан Институт химии силикатов АН СССР. Академик И.В. Гребенщиков был его первым директором и имя которого институт носит с 1962 г.



# ДОКЛАДЫ УЧАСТНИКОВ КОНФЕРЕНЦИИ

---

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ CaO–SiO<sub>2</sub> В УСЛОВИЯХ ГОРЕНИЯ РЕАКЦИОННЫХ СРЕД

Аввакумов Т.В.<sup>1</sup>, Вереницин А.И.<sup>1</sup>, Кириллова С.А.<sup>1,2</sup>, Альмяшев В.И.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова, Сосновый Бор, Россия  
tvavvakumov@stud.etu.ru

Проблемы получения и применения силикатов и гидросиликатов кальция привлекают все больше внимания в связи с масштабами использования природных и синтетических силикатных материалов в различных отраслях промышленности, техники и науки. Синтетические силикаты кальция, в отличие от природных, более однородны по составу и строению, содержат меньше примесей, характеризуются мелкокристаллической структурой частиц, имеющих размер вплоть до нескольких нанометров.

Состав, структура, свойства синтетических гидросиликатов кальция и волластонита во многом зависят от того, из каких исходных материалов, каким путем и при каких условиях они получены. В качестве одного из перспективных методов синтеза ультрадисперсных оксидных материалов на основе системы CaO–SiO<sub>2</sub> рассмотрен метод, основанный на процессах формирования наночастиц в условиях горения реакционных сред и, в частности, глицин-нитратный синтез. Использование глицин-нитратного синтеза в данном случае ограничено и затруднено введением и распределением кремнийсодержащей составляющей в реакционном пространстве, а также много вопросов возникает при создании изотермической зоны на начальном этапе синтеза. Компиляция условий глицин-нитратного синтеза и термической обработки на воздухе подразумевает многоэтапность, однако это позволяет за счет высокой скорости протекания процесса, сопровождающегося обильным выделением газообразных веществ, обеспечить высокую дисперсность и однородность продукта.

В качестве исходных реактивов использовали метасиликат натрия 5-водный, аэросил (А-300), нитрат кальция 4-водный, глицин. Выполнен физико-химический анализ ультрадисперсных продуктов горения и образцов, полученных при последующей термической обработке. Независимо от соотношения CaO : SiO<sub>2</sub> первоначально образуется соединение 2CaO·SiO<sub>2</sub>. Формирование волластонита возможно только при соотношении компонентов CaO : SiO<sub>2</sub> = 1 по реакции 2CaO·SiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> = 2(CaO·SiO<sub>2</sub>). В остальных случаях 2CaO·SiO<sub>2</sub> является наиболее устойчивой химической формой. Не прореагировавший на стадиях горения и обжига SiO<sub>2</sub> находится в рентгеноаморфном состоянии. Образцы имеют сложную иерархически организованную пористую структуру.

*Авторы выражают глубокую благодарность куратору инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ) к.т.н. Д.П. Даниловичу и А.В. Тимчуку за помощь в организации и проведении физико-химического анализа.*

## **МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ СУДОВЫХ БАЛЛАСТОВЫХ ТАНКОВ**

Агапов К.А.<sup>1</sup>, Плакеева Е.И.<sup>1</sup>, Агиевич М.А.<sup>2</sup>, Грибанькова А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный морской технический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
perzovochka@mail.ru

Все материалы во время эксплуатации подвергаются коррозии и старению, что наносит огромный ущерб хозяйственной деятельности человека. Значительная часть коррозионных разрушений металлических материалов является результатом микробиологической коррозии. Обрастание, микробиологическая коррозия, старение и биоповреждения материалов и конструкций может существенно затруднять их эксплуатацию.

Микробиологическая коррозия встречается при эксплуатации корпусных конструкций судовых балластных танков. В забортной воде могут содержаться различные живые существа - от бактерий и мелких водорослей до моллюсков. Попадая на борт судна в порту выгрузки, они могут путешествовать вместе с судном многие тысячи морских миль. В водяном балласте и осадках, перевозимых на судах, даже после рейсов продолжительностью несколько недель, многие виды бактерий могут выжить и сохраняться в устойчивой форме. Большая доля повреждений металлоконструкций морского и речного транспорта вызвана активной жизнедеятельностью опасных видов микроорганизмов сульфатредуцирующих бактерий (СРБ), продукты жизнедеятельности которых резко изменяют свойства среды, повышая ее агрессивность по отношению к металлическим материалам. Опасность микробиологической коррозии усугубляется тем, что бактерии быстро размножаются и легко приспосабливаются к изменяющимся физическим, химическим и биологическим условиям среды.

В связи с этим целью работы было исследование биоцидного действия на жизнедеятельность СРБ органических соединений (ОС), обладающих низкой токсичностью и имеющих фармацевтическое использование и обладающих ингибирующим действием на коррозию стали.

В ходе выполнения работы, обнаружено, что все исследованные ОС замедляли микробиологическую коррозию стали вследствие их большей или меньшей биоцидности. В коррозионной среде обнаружено значительное уменьшение содержания биогенного сероводорода с исследуемыми ОС, вызывающими угнетение процессов жизнедеятельности СРБ. Установлена связь между изменением величины редокс-потенциала среды и количеством H<sub>2</sub>S, как основного метаболита СРБ.

## **НОВЫЕ ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ. РОЛЬ МОРФОЛОГИИ И ТЕКСТУРЫ ПЛЕНОК**

Михеева А.Н.<sup>1</sup>, Теплякова М.М.<sup>1</sup>, Кузнецов И.Е.<sup>2</sup>, Сидельцев М.Е.<sup>2</sup>, Пирязев А.А.<sup>2</sup>,

Анохин Д.В.<sup>2</sup>, Аккуратов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
Черноголовка, Россия  
akkuratow@yandex.ru

Органические (ОСБ) и перовскитные солнечные батареи (ПСБ), являются новыми технологиями по получению энергии за счет преобразования света [1]. Рекордные к.п.д.

лабораторных образцов достигают в настоящее время >18% для ОСБ и около 26% для ПСБ [2]. Достигнутый прогресс и дальнейшее улучшение параметров ОСБ и ПСБ, а также их эксплуатационной стабильности, связывают с разработкой новых фотоактивных и зарядово-транспортных материалов, прежде всего органических донорно-акцепторных полимеров и малых молекул [3].

В данной работе мы сообщаем о синтезе новых низкомолекулярных соединений на основе тиофена и бензотиадиазола с различными боковыми заместителями. Показано, что незначительные изменения в структуре соединений существенно влияют на их оптоэлектронные свойства и поведение в твердом состоянии. Однако, характеристики ПСБ в меньшей степени зависят от электронного строения соединений и в большей степени от морфологии пленок на их основе. Установлено, что структура пленок на основе отдельных соединений является решающим фактором для повышения эффективности и стабильности ПСБ ввиду организации молекул в высокоупорядоченные ламеллярные структуры. Представленные результаты помогут в дальнейшем проводить целенаправленный молекулярный дизайн донорно-акцепторных соединений для тонкопленочных устройств органической и гибридной фотовольтаики.

1. Best Researcher Cell Efficiency Chart [Электронный ресурс] // NREL [сайт]. [2022]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (июнь, 2022)

2. Aryala U.K., Ahmadpour M., Turkovic V., Rubahn H.-G., Di Carlo A., Madsen M. 2D materials for organic and perovskite photovoltaics // Nano Energy. 2022. 106833

3. Sulaiman K., Ahmad Z., Fakir M.S., Wahab F.A., Abdullah S.M., Rahman Z.A. Organic Semiconductors: Applications in Solar Photovoltaic and Sensor Devices // Materials Science Forum. 2013. V. 737. P.126-132

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда,  
проект № 21-73-10182.*

## **ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ В УСЛОВИЯХ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ**

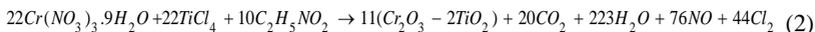
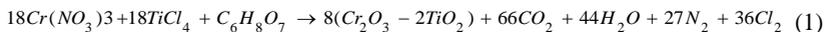
Ал Вало Вало, Альмяшева О.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия  
alwalowalo@gmail.com*

Оксид титана широко используется солнечных элементах, но имеет большую ширину запрещенной зоны 3.2 эВ и поглощает только в ультрафиолетовом диапазоне. В связи с этим, перед исследователями стоит вопрос об уменьшении ширины запрещенной зоны. Это может быть достигнуто путем легирования оксида титана оксидами других элементов. Например, при исследовании взаимодействия  $\text{TiO}_2$  с оксидом хрома получено соединение  $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Е-фаза) с шириной запрещенной зоны 2.65 эВ, представляющееся вполне перспективным в качестве электродного материала для процессов преобразования солнечной энергии. Однако, в связи с тем, что в литературе нет однозначного мнения о процессах фазообразования и дальнейших фазовых трансформаций в системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  представляет интерес исследование влияния метода и параметров синтеза на фазообразование и свойства материалов в рассматриваемой системе.

Для получения материалов в рассматриваемой системе использован метод растворного горения. В качестве «топлива» использованы лимонная кислота или глицин

(реакции 1 и 2).



Полученные исходные смеси с соотношением компонентов в пересчете на оксиды  $Cr_2O_3:TiO_2 = 1:2$ , подвергались термообработке в широком диапазоне значений температуры ( $T=1000-1550^\circ C$ ) и продолжительности (1-24 ч.).

Установлено, что образцы, полученные с использованием лимонной кислоты при температуре 1000 в течение одного часа, представляли собой оксид титана и хрома, тогда как образцы, полученные с использованием глицина, свидетельствовали об исчезновении оксида титана и появлении пиков, связанных с серией соединений Андерсона.

Повышение температуры не приводит к значительным изменениям вида рентгеновских дифрактограмм. Однако, следует отметить, что при использовании глицина рентгеновские максимумы более интенсивны.

В рамках проведенной работы с использованием метода растворного горения и последующей термообработки, в отличие от литературных данных, получен многофазный продукт, полная идентификация которого требует более подробного и прецизионного исследования.

## ПОИСК АЛЬТЕРНАТИВНЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ ГЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Аликина Ю.А., Бразовская Е.Ю., Василенко Н.М.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
morozowa\_u\_a@mail.ru

Гемосорбция является наиболее перспективным методом проведения сорбционной детоксикации организма. Данная терапия основана на адсорбционной способности материалов удалять из крови токсические вещества различной природы. Наиболее распространенными гемосорбентами являются материалы на основе активированного угля, которые способны удалять разнообразные токсические молекулы-экзотоксины (яды), цитокины, продукты бактериальной природы. Однако в процессе гемосорбции на углеродных сорбентах может происходить травматизация, гибель клеток крови, а также удаление физиологически значимых метаболитов наряду с патологическими компонентами. В связи с этим перспективным направлением является поиск альтернативных гемосорбентов, не обладающих вышеуказанными недостатками.

В представляемой работе проведено исследование особенностей адсорбции бычьего сывороточного альбумина (БСА), окситоцина, катионов натрия и калия, витамина В1 пористыми алюмосиликатами различного строения в среде, моделирующей плазму крови. Объектами исследования явились синтетические силикаты со структурой монтмориллонита (ММТ)  $Na_{2x}(Al_{2(1-x)}, Mg_{2x})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$  ( $x = 0,5, 0,9, 1$ ), алюмосиликаты подгруппа каолинита  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  с различной морфологией частиц (сферические, наногубчатые, нанотрубчатые и пластинчатые), а также каркасные алюмосиликаты (цеолиты Beta и Y). Синтез соединений осуществляли в гидротермальных условиях. Материалы были исследованы комплексом взаимодополняющих физико-химических методов анализа. Биологическая активность объектов по отношению к клеткам крови оценивали при помощи исследования

гемолитической активности и цитотоксичности.

Установлено, что сорбционная емкость алюмосиликатных образцов определяется особенностями их строения, пористыми характеристиками и поверхностными свойствами (зарядом и распределением активных центров на поверхности), а биологическая активность - морфологией и химическим составом частиц. По результатам проведенного исследования оптимальным вариантом для дальнейшей разработки новых селективных и нетоксичных гемосорбентов является синтетический ММТ состава  $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O)$ , поскольку он характеризуется значительной сорбционной емкостью по отношению к белкам, моделирующим низко- и среднемолекулярные токсины, отсутствием сорбционной емкости по катионам калия и натрия из среды плазмы крови, а также низкой гемолитической активностью.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №\_22-23-00227).*

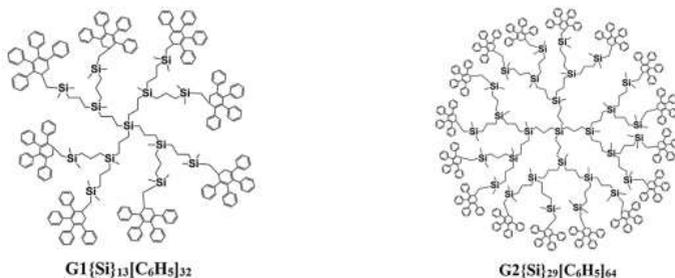
## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГЕНЕРАЦИИ СО СТРУКТУРОЙ «КАРБОСИЛАНОВОЕ ЯДРО / ФЕНИЛЕНОВАЯ ОБОЛОЧКА»

Андропова М.С., Грачева А.С., Сологубов С.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
mariandronova01@mail.ru*

Дендримеры – это наноразмерные макромолекулы со сверхразветвленной архитектурой. Они состоят из трех основных структурных элементов: ядра (многофункциональная разветвляющая молекула); дендронов, последовательно формирующих слои (генерации) дендримеров; конечных функциональных групп, играющих ключевую роль в различных свойствах дендримеров. Разработанные методы многоступенчатого синтеза дендримеров обеспечивают направленное регулирование их эксплуатационных характеристик за счет изменения молекулярной структуры [1].

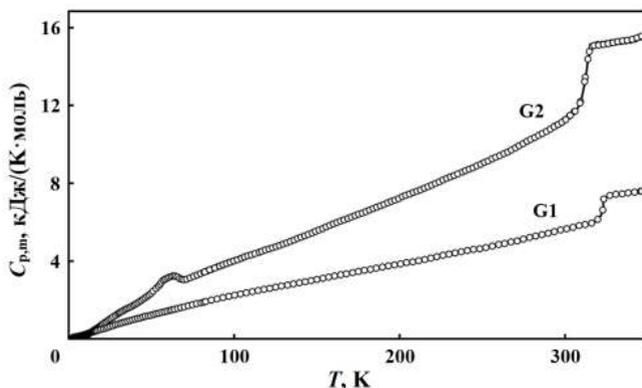
Благодаря хорошей растворимости и биологической устойчивости дендримеры способны выступать в роли молекулярных контейнеров, обеспечивая целевую доставку лекарственных препаратов в организм, а также в качестве контрастных МРТ-агентов, улучшающих видимость внутренних органов и тканей [2]. Структурные особенности дендримеров и способность к самоорганизации обуславливают перспективы их широкого применения в катализе (термически устойчивые носители), фотонике и молекулярной электронике (высокочувствительные сенсоры) [3].



**Рис. 1.** Молекулярные структуры гибридных дендримеров первой и второй генераций со структурой «карбосилановое ядро / фениленовая оболочка»

Новым направлением полимерной химии является синтез и исследование свойств гибридных дендримеров, состоящих из двух дендритных блоков различной природы. На рис. 1 приведены молекулярные структуры объектов исследования – дендримеров первой и второй генераций со структурой «карбосилановое ядро / фениленовая оболочка».

В работе экспериментально определены температурные зависимости теплоемкостей гибридных дендримеров  $G1\{Si\}_{13}[C_6H_5]_{32}$  и  $G2\{Si\}_{29}[C_6H_5]_{64}$  в интервале 6–350 К (рис. 2) с использованием прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии.



**Рис. 2.** Теплоемкости гибридных дендримеров первой и второй генераций со структурой «карбосилановое ядро / фениленовая оболочка»

На кривых теплоемкостей исследованных дендримеров выявлено расстеклование; температуры стеклования ( $T_g$ ) составили 323 К (G1) и 312 К (G2). В случае дендримера второй генерации обнаружен структурный эффект в интервале 40–80 К, который обусловлен колебаниями подвижных метильных и метиленовых фрагментов, содержащихся во внутренней сфере дендримера. Проведен сравнительный анализ термодинамических свойств гибридных дендримеров и ранее изученных кремнийорганических дендримеров G1 и G2. Установлено, что изменение химической природы молекулярного скелета и внешнего слоя дендримеров позволяет регулировать их температуру расстеклования, которая определяет эксплуатационные свойства новых полимерных материалов.

1. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F. Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2001. 635 p.
2. Svenson S., Tomalia D.A. Dendrimers in biomedical applications – reflections on the field // Advanced Drug Delivery Reviews. 2012. V. 64. P. 102-115.
3. Gade L.H. Dendrimer Catalysis. Springer: Heidelberg, Germany, 2006. 202 p.

*Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОСТАВОВ СИСТЕМ  
BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Балабанова Е.А.<sup>1</sup>, Тюрина Н.Г.<sup>1</sup>, Лопатин С.И.<sup>1</sup>, Тюрина З.Г.<sup>1</sup>, Полякова И.Г.<sup>1</sup>,  
Шугуров С.М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*  
balabanova.e.a@yandex.ru

Последние годы внимание исследователей привлекают материалы на основе систем SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (SAS) и BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (BAS), за счет сочетания в материалах на их основе высоких прочностных свойств, низких диэлектрических характеристик, химической стойкости, высоких температур плавления, высокой термостойкости. Исследования термодинамических свойств в широком температурном интервале, а также фазовых равновесий необходимо для понимания и прогнозирования протекания химических реакций при высоких температурах.

В настоящей работе, методом твердофазового синтеза (ТФС) в интервале температур 1250-1500 °С при изотермической выдержке от 7 до 12 часов в воздушной атмосфере печи были синтезированы образцы в системах SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SAS.

Идентификация полученных образцов проводилась при помощи рентгенофазового анализа (РФА). По результатам РФА в изученных системах были идентифицированы следующие соединения: SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в системе SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Ba<sub>7</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>10</sub> и Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в системе BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Sr<sub>6</sub>Al<sub>18</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>37</sub>, Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> и Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в системе SAS. При изучении фазообразования в системах BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> установлено, что повышение температуры ТФС с 1250 °С до 1500 °С не приводит к изменению фазового состава образцов, а в системе SAS равновесие достигается за 12 часов при температуре 1250 °С.

Исследование парообразования и термодинамических свойств синтезированных образцов выполнено методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии.

Для системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> впервые получены температурные зависимости парциальных давлений паров полученных соединений, их компонентные активности, энергии смещения Гиббса. Для индивидуальных алюминатов стронция получены стандартные энтальпии. Термодинамические свойства системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при высоких температурах характеризуются отрицательным отклонением от идеальности.

Для системы BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определены величины активности BaO в конденсированной фазе. Рассчитаны величины активности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по уравнению Гиббса-Дюгема. Для гомогенной области расплава получены значения энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса при температуре 1900 К.

При температуре 2000 К для системы SAS установлено, что изученная система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения. Для муллита (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>) определена величина стандартной энтальпии образования, равная -6869±160 кДж/моль.

Исследованы плотность, температура плавления, коэффициент теплового расширения (ТКЛР), модуль Юнга, синтезированных при температуре 1250 °С в

течение 12 часов образцов в системе SAS и кристаллических соединений в образцах систем SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (таб.1). ТКЛР исследовали на кварцевом dilatометре в интервале температур 30–720 °С при нагреве со скоростью 3 град·мин<sup>-1</sup>. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте при температуре 25 °С. Значения модуля Юнга получены акустическим методом с помощью измерителя частот собственных колебаний «Звук-130» [1]. Температуры плавления устанавливали с помощью высокотемпературного микроскопа (ВТМ), конструкция которого была разработана в ИХС РАН [2].

Таблица 1. Физико-химические свойства кристаллических образцов, синтезированных при температуре 1250 °С в течение 12 часов в системах SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

№	Состав образца, мол. %			ТКЛР, 10 <sup>-6</sup> °С <sup>-1</sup> в интервале температур 30-720 °С	Модуль Юнга, ГПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Мольный объем, см <sup>3</sup> /моль
	SrO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
1	80	0	20	12,3	77	3,501	29,50
2	75	0	25	16,7	79	3,549	29,08
3	50	0	50	10,6	77	3,443	29,85
4	33,3	0	66,7	9,09	93	3,453	29,69
5	14,3	0	85,7	9,71	89	3,632	28,14
6	0	50	50	9,64	99	3,833	33,30
7	0	14,3	85,7	8,49	100	3,778	28,93

Для образцов в системе SAS установлено, что с увеличением содержания SrO (мол. %) значения ТКЛР возрастают с 5·10<sup>-6</sup> до 13,27·10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup>, плотность увеличивается с 2,945 до 3,713 г/см<sup>3</sup>, модуль Юнга лежит в пределах 75-122 ГПа, температуры плавления лежат в интервале 1541-1696 °С.

1. ТУ 4276-001-31038427–2004. Измеритель частот собственных колебаний «Звук-130». Технические условия. — Введен 2004. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 5 с.

2. Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И., Румянцев П.Ф. Высокотемпературный микроскоп Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46-48.

## НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ Ba<sub>3</sub>LuV<sub>9</sub>O<sub>18</sub>:Eu<sup>3+</sup>: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Поволоцкий А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

rimma\_bubnova@mail.ru

В настоящее время традиционные источники света активно замещаются светодиодными (LED), которые характеризуются более длительными сроками эксплуатации, лучшими оптическими свойствами и др. Система BaO–Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> является перспективной для поиска новых матриц и разработки RGB-люминофоров на их основе, в том числе коммерческих, для LED приложений. Так, авторами работы ранее были получены новые настраиваемые Ba<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>15</sub>:Eu<sup>3+</sup> [1, 2] и красноизлучающие Ba<sub>6</sub>Lu<sub>5</sub>V<sub>9</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>3+</sup> [3]. На настоящий момент активированных ионами Eu<sup>3+</sup> матриц Ba<sub>3</sub>LuV<sub>9</sub>O<sub>18</sub> неизвестно [4].

В настоящей работе новые люминофоры Ba<sub>3</sub>LuV<sub>9</sub>O<sub>18</sub>:Eu<sup>3+</sup> были успешно

получены методом многоступенчатого твердофазного синтеза. По данным рентгенодифракционных методов, структурных фазовых переходов, обусловленных изоморфным замещением  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{3+}$ , не выявлено. Увеличение содержания  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к ожидаемому увеличению параметров и объема гексагональной элементарной ячейки. Исследованы люминесцентные свойства  $\text{Ba}_3\text{LuV}_9\text{O}_{18}:\text{Eu}^{3+}$ . Обнаружено, что концентрационное тушение люминесценции связано с уменьшением расстояния между активными центрами в матрице люминофоров.

1. Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., et al. Europium-activated phosphor  $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ : influence of isomorphic substitution on photoluminescence properties // *Ceramics International*. 2021. V. 47. № 6. P. 8030-8034.

2. Колесников И.Е., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Бирюков Я.П., и др. Способ получения люминесцентного материала и управления цветностью его свечения // Патент RU 2 772 826 С1.

3. Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., et al. Cation sites occupation and luminescence of novel red-emitting phosphors  $\text{Ba}_6(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_5\text{B}_9\text{O}_{27}$  ( $x = 0.02-0.2$ ) // *Ceramics International*. 2022. V. 48. № 11. P. 15966-15974.

4. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Filatov S.K., et al. Thermal expansion anisotropy of  $\text{LuBa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$  borate composed of isolated rigid  $\text{B}_3\text{O}_6$  groups // *Mat. Chem. Phys.* 2018. V. 219. P. 233-241.

*Работа выполнена при поддержке Стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам (проект № СП-408.2022.3). Рентгенодифракционные и оптические эксперименты выполнены в РЦ СПбГУ «РДМИ» и «ОЛМИВ».*

## СОСТАВ, СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОБОРАТА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ АЗОПРОИТА

Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Левашова И.Л.<sup>1,2</sup>, Зиннатуллин А.Л.<sup>3</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт физики, КФУ, Казань, Россия

y.p.biryukov@gmail.com

Разработка новых функциональных магнитных материалов является достаточно актуальной научной проблемой. Довольно часто прототипами таких синтетических материалов могут являться природные соединения. Ранее на примере природных оксоборатов железа  $2+$  и  $3+$ , ромбического вонсенита и моноклинного халсита, авторами были обнаружены происходящие с температурой каскады магнитных переходов. До 120 К вонсенит и халсит проявляют отрицательное (NTE) и нулевое (ZTE) линейное и объемное термическое расширение, что позволяет рассматривать их как прототипы магнотрикционных материалов для спинтроники [1].

В настоящей работе комплексом методов исследовался другой оксоборат переходных металлов, азопроит: были изучены химический и фазовый состав, впервые была уточнена кристаллическая структура по монокристалльным данным, распределение катионов железа по данным мёссбауэровской спектроскопии, магнитные и термические свойства.

Структура сложена октаэдрами  $[\text{MO}_6]^{n-}$ , образующими зигзагообразные цепочки вдоль оси  $a$ , а также треугольниками  $[\text{VO}_3]^{3-}$ , располагающихся в пустотах каркаса. Также выделены оксцентрированные полиэдры – тетраэдры  $[\text{OM}_4]^{n+}$  и тетрагональные пирамиды  $[\text{OM}_5]^{n+}$ . По данным низко- и высокотемпературной рентгенографии, мёссбауэровской спектроскопии, магнитометрии и ДСК ( $5 \leq T \leq 1650$  К), во всем интервале температур не было обнаружено фазовых переходов, за исключением плавления азопроита выше 1600 К. Термическое расширение слабо анизотропно,

коэффициент  $\alpha_V$  увеличивается с 12.9 до  $43.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  от 93 до 1293 К соответственно.

1. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., et al. Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions // Acta Cryst. 2021. B77. P. 1021–1034.

2. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O., et al. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study of oxoborate azoprite  $(\text{Mg,Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+},\text{Ti,Mg,Al})\text{O}_2(\text{BO}_3)$ : an *in situ* temperature dependent investigation ( $5 \leq T \leq 1650 \text{ K}$ ) // Acta Cryst. 2022. B78.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ) (проект № 22-77-00038). Рентгendifракционные эксперименты выполнены в РЦ СПбГУ «РДМИ».*

## ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИЛКЛИНОГУМИТА

Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Левашова И.Л.<sup>1,2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

y.p.biryukov@gmail.com

Гидроксилклиногумит  $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH,F})_2$  – распространенный ортосиликат группы гумита, являющийся, с одной стороны, прототипом перспективных материалов, с другой – важным источником информации как о переносе, так и наличии воды в мантии Земли, в связи с чем изучение его термического поведения представляет особый интерес. Гидроксилклиногумит кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/b$  (первая моноклинная установка), параметры решетки:  $a = 4.748$ ,  $b = 10.273$ ,  $c = 13.689 \text{ \AA}$ ,  $V = 656.06 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha = 100.72^\circ$  [1]. Кристаллическая структура может быть охарактеризована как плотноупакованный каркас, сложенный из связанных между собой по ребру октаэдров  $[\text{M}(\text{F,OH})\text{O}_6]$ , в пустотах которого располагаются изолированные друг от друга тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$ , связанные с октаэдрами через общие вершины и ребра.

В настоящей работе в широком интервале температур изучено термическое поведение гидроксилклиногумита ( $-180 \leq T \leq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). В данном температурном диапазоне соединение не испытывает структурных фазовых переходов. Примерно после  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  минерал претерпевает твердофазное разложение, что, вероятно, может быть связано с его дегидратацией и нестабильностью кристаллической структуры. Термическое расширение слабо анизотропно, что обусловлено каркасным мотивом структуры. Механизм расширения может быть описан в соответствии с теорией сдвиговых деформаций в моноклинных кристаллах.

1. Ferraris G., Principe M., Sokolova E., et al. Hydroxylclinohumite, a new member of the humite group: Twinning, crystal structure and crystal chemistry of the clinohumite subgroup // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. 2000. V. 215 (3). P. 169–173.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ) (проект № 22-13-00317). Рентгendifракционные эксперименты выполнены в РЦ СПбГУ «РДМИ».*

## СИНТЕЗ ВЫСОКОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕТИЛСИЛЕСЕСКВИОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА

Борисова Д.М.<sup>1</sup>, Калинина А.А.<sup>1</sup>, Ежова А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

borisova@ispm.ru

Полиорганосилесесквиоксаны представляют собой один из важнейших классов полиорганосилоксанов. В зависимости от способа получения, могут образовываться

силесквиоксаны различной структуры: каркасные, лестничные, случайные и др. [1]. Структура полиорганосилесквиоксанов определяет их свойства и области применения. В частности, полиорганосилесквиоксаны каркасной структуры используются в качестве термостойких наполнителей, лестничной структуры в качестве термостойких прочных лаков, неупорядоченной полициклической структуры в качестве защитных слоев и связующих, гидрофобных и антиабразивных покрытий, в составе композиций медицинского назначения, в косметологии [2].

Полиметилсилесквиоксаны с высоким содержанием гидроксильных групп представляют большой интерес с одной стороны из-за своей дифильной природы, и возможности, как и в случае сверхразветвленного полиэтоксисилоксана образовывать полимерные микросферы типа ядро-оболочка [3], с другой стороны – из-за наличия реакционноспособных гидроксильных групп, которые могут обеспечить прививку полиметилсилесквиоксана к поверхности стекла, ткани, металла и т.д. Однако контролируемый синтез таких полиметилсилесквиоксанов традиционными каталитическими методами невозможен.

В связи с чем, целью данной работы является исследование поликонденсации метилтриэтоксисилана в нейтральных условиях, синтез полиметилсилесквиоксанов с высоким содержанием гидроксильных групп и исследование его поверхностно-активных свойств. На рис. 1 приведена схема гидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана в нейтральных условиях:

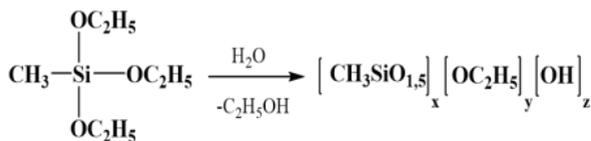


Рис. 1. Схема гидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана

Исследование показало, что проведение нейтрального гидролиза как в открытой, так и в закрытой системе при повышенной температуре приводит к образованию стабильных при хранении водно-спиртовых растворов низкомолекулярных метилсилесквиоксанов, содержание гидроксильных и алкоксисилильных групп которых может варьироваться в пределах от 3,5 и до 15 масс. % и от 3,5 до 26 масс. % соответственно. Оценка поверхностно-активных свойств синтезированных соединений показала, что по уровню значений угла смачивания, адгезионной прочности и паропроницаемости у хлопчатобумажной ткани, синтезированные олигомеры не уступают традиционным, но более дорогим кремнийорганическим составам.

1. Baney R.H., et al. Silsesquioxanes // *Chemical Reviews*. 1995. Т. 95. № 5. С. 1409-1430.
2. Калинина А.А. и др. Гидролитическая поликонденсация метилтриалкоксисиланов под давлением // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2016. №. 4. С. 1104-1109.
3. Frye C. L., Collins W. T. Oligomeric silsesquioxanes, (HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>n</sub> // *Journal of the American Chemical Society*. 1970. Т. 92. №. 19. С. 5586-5588.
4. Киселев А.М. Экологические аспекты процессов отделки текстильных материалов. // *ЖВХО*. 2002. Т. XLVI. №1. С.20-30.

# ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА ЦИНКА, ДОПИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ И ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОАЛМАЗАМИ, С УЛУЧШЕННЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Борулева Е.А.<sup>1</sup>, Лобанов А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

katrinboruleva@gmail.com

В настоящее время исследования материалов с высокими оптическими характеристиками вызывают интерес, поскольку флуоресцентные системы активно применяются в фотопреобразующих устройствах. В этой связи разработка методик, направленных на создание новых материалов с заданной структурой и регулируемыми свойствами, имеет существенный потенциал. Наиболее перспективными материалами для фотопреобразующих устройств являются тонкие пленки на основе оксида цинка, которые могут быть допированы различными ионами металлов и углеродными наноструктурами.

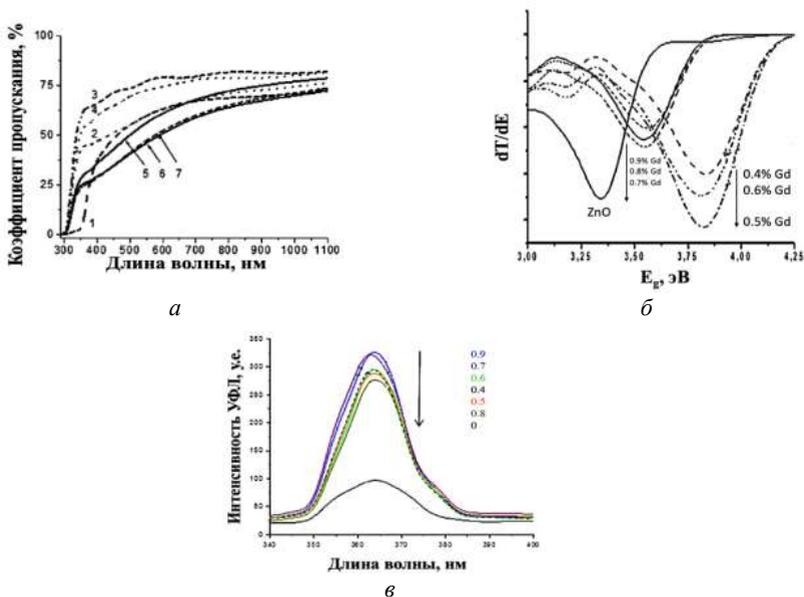
Цель данной работы заключалась в создании и исследовании новых материалов на основе оксида цинка с допантами, которые обладают улучшенными оптическими свойствами.

В работе были синтезированы тонкие пленки на основе оксида цинка  $ZnO:SiO_2$ , допированные ионами лантаноидов (гадолиний, лантан и тербий) и детонационными наноалмазами (ДНА) золь-гель методом. Содержание ионов составляло от 0 до 5% масс., концентрация ДНА варьировалась от 2 до 16% масс. Для подтверждения биосенсорных свойств пленок методом спин-коатинга добавлялись ДНК и сывороточный альбумин человека (САЧ) в концентрациях от  $10^{-6}$  до  $10^{-12}$  г/л.

Методом абсорбционной спектроскопии были получены спектры пропускания пленок оксида цинка с допантами и без добавок. Установлено, что допирование ионами гадолиния, лантана, тербия, и ДНА влияет на пропускание пленки и увеличивает ее прозрачность на 30-50%. Данные системы могут служить альтернативой дорогостоящим прозрачным электродам на основе оксида индия-олова, что используется в тонкопленочных солнечных элементах.

На основании спектров пропускания был сделан расчет ширины запрещенной зоны. Так, при допировании  $ZnO:SiO_2$  ионами лантаноидов ширина запрещенной зоны в среднем увеличивалась на 0.5 эВ, что приводит к повышению диэлектрических свойств пленки. В то же время допирование ДНА пленок  $ZnO:SiO_2$  привело к уменьшению ширины запрещенной зоны на 0.05 эВ. Следовательно, показана возможность регулирования основного свойства полупроводников, что представляется весьма значимым в плане технических приложений.

Также, были получены спектры ультрафиолетовой люминесценции (УФЛ) при допировании пленок и под влиянием биомакромолекул [1, 2]. В результате выявлено, что допирование лантаноидами и ДНА приводит к сенсбилизации УФЛ пленки  $ZnO:SiO_2$ , а полученные системы способны регистрировать белки в крайне малых количествах ( $10^{-12}$  г/л). Эти физические эффекты широко применяются в биосенсорных приложениях, например, для доклинических и клинических испытаний лекарственных веществ. На рисунке 1 приведен спектр пропускания, расчет ширины запрещенной зоны и спектр УФЛ пленки оксида цинка, допированной ионами гадолиния. Для остальных допантов спектры имеют схожий вид.



**Рис. 1.** Графики для пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Gd}^{3+}$ : *a* – спектр пропускания; *б* – зависимость коэффициента пропускания от энергии пленки; *в* – спектр УФЛ

Полученные системы могут служить чувствительными элементами биосенсорных устройств, где требуется не только качественная, но и количественная регистрация сверхмалых количеств белка.

Таким образом, разработанные системы допированных тонких пленок на основе оксида цинка имеют широкие перспективы в научных и технических приложениях.

1. Boruleva E.A., Chudinova G.K., Nagovitsin I. A. Optical studies of nanodiamonds interaction with some compounds important for medicine // *Laser Physics Letters*. 2019. V. 16. No 055601.

2. Борулева Е.А., Наговицын И.А., Чудинова Г.К., Лобанов А.В. Влияние ДНК на флуоресценцию композитных пленок ZnO, содержащих наноразмерные алмазы // *Химическая физика*. 2021. Т. 40. № 11. С.78-86.

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Бурцев А.А., Киселев А.В., Михалевский В.А., Ионин В.В., Елисеев Н.Н., Невзоров А.А., Лотин А.А.

*Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН – филиал  
 ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Шатура, Россия  
 murrkiss2009@yandex.ru*

Фазоизменяемые материалы (ФИМ) представляют собой класс веществ, которые подвергаются кристаллографическому фазовому превращению из-за изменения их температуры по сравнению с окружающей средой, обычно вызванного электрическим или оптическим возбуждением [1]. Переход между фазовыми состояниями также обычно сопровождается резким контрастом электрических и оптических свойств двух

фаз, который используется в устройствах хранения данных. Ярким представителем таких материалов является теллурид германия (GeTe) и его сплав  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST) [2]. Образцы тонких пленок (толщина 100 нм) GeTe и GST, полученные методом термического напыления, являются аморфными, кристаллические фазы формируются при достижении температур кристаллизации. Переход в аморфное состояние происходит при нагреве до точки плавления с последующим быстрым охлаждением.

В работе представлены экспериментальные результаты обратимых фазовых переходов в исследуемых пленках, индуцированных импульсным лазерным излучением. Устройство на основе тонких пленок ФИМ может быть запрограммировано на несколько состояний, которые соответствуют разному соотношению аморфной / кристаллической фаз. Численная модель, основанная на уравнении теплопроводности в твердом теле и классической задаче Стефана, использовалась для предсказания соотношения аморфного и кристаллического фазовых состояний [3]. Данное исследование предлагает перспективный путь создания новых устройств на основе тонких пленок халькогенидов, таких как многоуровневая память, оптические логические элементы и их массивы, в том числе синапс-подобные нейроморфные устройства и системы.

1. Козюхин С.А., Лазаренко П.И., Попов А.И., Еременко И.Л. Материалы фазовой памяти и их применение // Успехи химии. 2022. Т. 91. №. 9. С. 1 – 38.

2. Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage // Nature materials. 2007. Т. 6. №. 11. С. 824-832.

3. Kiselev A. V. et al. Dynamics of reversible optical properties switching of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films at laser-induced phase transitions // Optics & Laser Technology. 2022. Т. 147. С. 107701.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВОСИЛИКАТНЫХ СТЁКОЛ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИК-ЛЮМИНОФОРОВ**

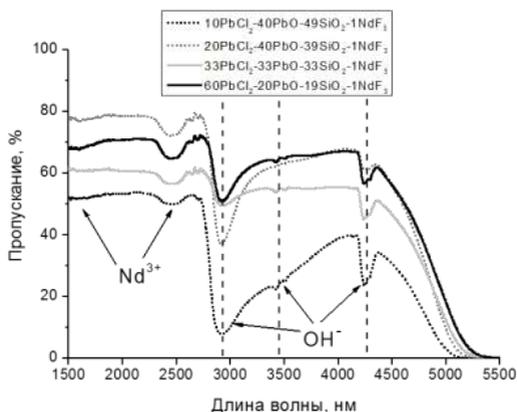
Бутенков Д.А., Сластухина А.М., Рунина К.И., Петрова О.Б.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
dabutenkov@gmail.com*

Пионерские работы по оксохлоридным стёклам и последующий рост интереса исследователей к ним пришлись на 1970-1990-ые годы XX века. Эти исследования, в основном, были направлены на изучение электропроводности в стёклах и создания на их основе твёрдых электролитов [1]. Однако в научной литературе отсутствуют сведения об их оптических и спектральных свойствах. Создание на основе этих систем новых люминесцентных и лазерных материалов является перспективным благодаря низким фоновым энергиям галогенидной матрицы и, следовательно, возможности получения эффективного излучения в ИК области спектра [2].

В ходе работы были синтезированы стекла в системе  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$ , активированные неодимом. Синтез проводили по стандартной расплавной методике. Получены качественные стёкла с номинальным содержанием хлорида свинца до 60 мол.%. Реальные составы определены с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Стёкла исследовались методами оптической, люминесцентной и инфракрасной спектроскопии, а также дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

Стёкла обладают пропусканием 70% до длин волн 5 мкм (рис. 1).



**Рис.1.** Спектры пропускания стёкол системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  в ИК области

В исследовании показано, что введение хлорида свинца в состав образцов приводит к расширению спектрального окна пропускания в инфракрасной (ИК) области. Добавки  $\text{PbCl}_2$  уменьшают интенсивность полос поглощения  $\text{OH}^-$  групп в несколько раз.

Все синтезированные в ходе работы стёкла проявляют интенсивную люминесценцию, типичную для неодима. Интенсивность люминесценции увеличивается на всех электронных переходах при увеличении доли  $\text{PbCl}_2$  в составе стёкол. Это связано с уменьшением фоновой энергии матрицы и снижением вероятности процессов безызлучательной релаксации [3].

Стеклокристаллические материалы (СКМ) получали путем контролируемой кристаллизации стекол в различных температурно-временных условиях, опираясь на данные ДСК. Спектральные характеристики СКМ претерпевают значительные изменения по сравнению с исходными стёклами. Наблюдаются значительное сужение спектральных линий люминесценции, а также проявление штарковской структуры. На спектрах поглощения происходит расщепление полос, обусловленных электронными переходами неодима. Результаты рентгенофазового анализа показали образование хлоридных кристаллических фаз, в том числе и  $\text{PbCl}_2$ . Изменения в спектральных характеристиках СКМ связаны в первую очередь с входением ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в образовавшиеся кристаллиты.

Таким образом, в работе исследованы стёкла системы  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$ , легированные ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , в качестве люминофоров. Показано увеличение интенсивности люминесценции при введении в состав матрицы хлорида свинца. Свойства СКМ претерпевают значительные изменения по сравнению с исходными стёклами. Выявленные закономерности указывают на перспективность исследования данной системы для получения люминесценции в среднем инфракрасном диапазоне.

1. Sokolov I.A., Murin I.V., Wiemhiiifer H.D., and Pronkin A.A. The Nature of Current Carriers and Electric Conductivity in the  $\text{PbCl}_2\text{-2PbO*SiO}_2$  Glasses // Glass Physics and Chemistry. 2000. V. 26. No. 2. P. 148-157.

2. Brown E., Hommerich U., Bluiett A.G., Trivedi S.B., Zavada J.M., Synthesis and spectroscopic properties of neodymium doped lead chloride // Journal of Applied Physics. 2007. V. 101. P. 1-7.

3. Бутенков Д.А., Слостухина А.М., Руина К.И., Гришечкин М.Б., Петрова О.Б., Леонович Б.Н. Синтез и люминесцентные свойства оксохлоридных свинцовосиликатных стекол, активированных

*Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Госзадание FSSM-2020-0005.*

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОТРУБОК $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ**

**Быстревский И.Д.,** Гагина Э.Н., Масленникова Т.П.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
Bis-ilja2009@yandex.ru

Изучение особенностей взаимодействия водных растворов веществ различной природы с нанотубулярными структурами перспективны для nanoиндустрии и материаловедения в целом, так как это открывает широкий спектр возможностей по созданию новых композитных и гибридных материалов с уникальными свойствами.

Нанотрубки представляют значительный интерес, как с точки зрения практического применения (в качестве средств транспортировки и хранения химических реагентов, иммобилизации вредных веществ и т.п.), так и с фундаментальной точки зрения изучения особенностей массообменных процессов, процессов кристаллизации и химических превращений внутри нанотрубок при их заполнении различными веществами и обусловленных геометрическими параметрами нанотрубок.

Целью работы является исследование процесса заполнения/модификации гидросиликатных нанотрубок состава  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  водными растворами солей кобальта (внутренний канал и поверхность трубок), что может повлиять на физико-химические свойства трубок. В наноразмерном состоянии частицы кобальта обладают высокими каталитическими, магнитными, электрическими и биологическими свойствами, поэтому соединения данного металла представляют большой интерес. В частности, соединения кобальта применяются в качестве материалов литий-ионных аккумуляторов, а нанотубулярный гидросиликат никеля также перспективен для данной области [1]. Известны работы по синтезу кобальтового гидросиликата состава  $\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  [2, 3].

Синтез исходных нанотрубок пекораита был осуществлен в гидротермальных условиях по методике, описанной в [2]. Была проведена обработка синтезированных образцов растворами хлорида, сульфата и нитрата кобальта при различных температурно-временных параметрах в динамических (перемешивание при температуре), статических (в печи) и «мягких» гидротермальных условиях (при 140-220°C, до 10 МПа). Взаимодействие нанотрубок с растворами солей происходило, преимущественно, в гидротермальных условиях. Полученные образцы порошков исследовали методами РФА, ИК-спектроскопии.

В качестве варьируемых параметров заполнения были выбраны температура, время обработки и концентрации растворов солей кобальта. В ходе работы выявлено формирование фазы оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на поверхности нанотрубок при взаимодействии с раствором нитрата кобальта в «мягких» гидротермальных условиях при температуре выше 180°C в течение 4 часов.

1. Храпова Е.К., Ежов Е.С., Румянцев А.М., и др. Нанотубулярный гидросиликат никеля и

продукты его термического отжига в качестве анодных материалов литий-ионных аккумуляторов // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 12. С.1317-1327.

2. Korytkova E.N., Pivovarova L.N. Hydrothermal synthesis of nanotubes on  $(\text{Mg,Fe,Co,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  hydrosilicates // Glas. Phys. Chem. 2010. 36(1). P. 53-60.

3. Храпова Е. К., Козлов Д. А., Красилин А. А. Гидротермальный синтез гидросиликатных наносвитков состава  $(\text{Mg}^{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 770-781.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0081-2022-0008). Авторы выражают благодарность к.х.н. Бразовской Е.Ю. (ЛХСС) за проведение ИК-спектроскопии.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ В ОТНОШЕНИИ МАРКЕРОВ ЭНДОГЕННОЙ ИНТОКСИКАЦИИ**

Василенко Н.М.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
vasnadmih@yandex.ru*

Энтеросорбция — это метод связывания и вывода из желудочно-кишечного тракта токсинов посредством взаимодействия вредных веществ с сорбирующими материалами. Необходимость разработки новых эффективных энтеросорбентов подтверждается высокой смертностью от острых кишечных инфекций особенно среди детей раннего возраста.

Слоистые силикаты (смектиты) — это хорошие адсорбенты, которые благодаря своей природе и строению могут связывать и выводить из организма токсины белковой природы различного размера и молекулярной массы. В настоящее время широко применяется французский препарат “Смекта”, который также является смектитом, но уже природного происхождения, прошедший очистку от примесей. Среди прочего импортозамещение также является немаловажной задачей. В Институте химии силикатов разработаны методики, позволяющие получать аналоги природных минералов, сочетающие в себе высокие сорбционные характеристики и пористость, и постоянство химического и фазового состава, а также отсутствие токсичности [1].

Целью исследования было изучение свойств синтетического сапонита и сравнение его свойств с природным аналогом и другими энтеросорбентами. Для решения поставленной задачи были проведены исследования сорбционных и пористо-текстурных характеристик исследуемых образцов.

Синтез искусственного сапонита проводили в условиях гидротермальной обработки гелей соответствующего состава. Температура синтеза составляла 200, 220, 250, 300 и 350 °С при давлении 700 атм. Время синтеза варьировали от 1 до 12 суток. Для исследуемых образцов также были проведены рентгенофазовый анализ и низкотемпературная адсорбция азота.

Оценку сорбционной емкости образцов проводили в отношении катионного красителя метиленового синего и анионного красителя кармуазина, а также в отношении альбумина как маркеров среднемолекулярных токсинов.

В результате проведенного исследования было определено, что синтетический смектит со структурой сапонита может применяться как недорогой отечественный энтеросорбент, характеризующийся высокой сорбционной емкостью в отношении как катионов, так и анионов, имеющий высокую удельную поверхность (250 м<sup>2</sup>/г - 600 м<sup>2</sup>/г)

и большое количество активных центров на поверхности.

1. Голубева О.Ю., Ульянова Н.Ю., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Мокеев М.В. Синтетические наноглины со структурой монтмориллонита: получение, структура и физико-химические свойства. // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. №5. С. 753-763

## **ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ НАНОСЛОЁВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ НИОБАТОВ $\text{NB}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ( $\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}$ )**

Войтович В.В., Курносенко С.А., Силоков О.И., Родионов И.А., Зверева И.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*  
st062003@student.spbu.ru

Постепенное истощение запасов ископаемого топлива стимулирует поиск альтернативных источников энергии, таких как водород. В связи с этим фотокаталитическое получение водорода из воды и растительной биомассы становится особенно актуальной научно-технической задачей. Ионообменные слоистые перовскитоподобные оксиды, важным свойством которых является способность расслаиваться на отдельные нанослои, относятся к числу наиболее активно изучаемых фотокатализаторов. Хорошо известно, что эффективность гетерогенного фотокатализа напрямую зависит от удельной поверхности фотокатализатора. Расщепление на нанослои приводит к резкому возрастанию её значения, значительно увеличивая количество активных центров, участвующих в процессе образования водорода. В то же время малый размер нанослоёв перовскита позволяет уменьшить объёмную рекомбинацию заряда, что также объясняет многократное увеличение каталитической активности [1].

Настоящее исследование посвящено фотокаталитическим свойствам слоистых перовскитоподобных ниобатов  $\text{NB}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ), предварительно расщеплённых на нанослои при обработке ультразвуком в водном гидроксиде тетрабутиламмония, в реакциях выделения водорода из 1 мол. % водного метанола. Расслоённые образцы были дополнительно модифицированы наночастицами Pt в качестве сокатализатора для повышения эффективности разделения зарядов. Было показано, что фотокаталитическая активность платинированных нанослоёв ниобатов превосходит активность объёмных прекурсоров до 3 раз и сильно зависит от используемой техники пересборки образца. В частности, простое фильтрование нанослоёв с повторным диспергированием в водном метаноле и платинированием *in situ* позволяет получить композитный фотокатализатор, обеспечивающий квантовую эффективность генерации водорода до 20.4%. В то же время нанослои, пересобранные путём подкисления суспензии, демонстрируют при прочих равных условиях только 6% эффективность, что, по-видимому, связано с их выраженной агрегацией и меньшей активной поверхностью.

1. Maeda K., Mallouk T.E. Two-dimensional metal oxide nanosheets as building blocks for artificial photosynthetic assemblies // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2019. V. 39. № 1. P. 38-54.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (проекты №19-13-00184-П и №22-73-10110) с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.*

# НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ГЕПТАБОРАТОВ $\text{Ag}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{X}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ): СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ, СТАБИЛЬНОСТЬ, ТОПОЛОГИЯ И АНГАРМОНИЗМ

Волков С.Н.<sup>1,2</sup>, Чаркин Д.О.<sup>3</sup>, Фирсова В.А.<sup>2</sup>, Манелис Л.С.<sup>3</sup>, Арсентьев М.Ю.<sup>2</sup>,  
Уголков В.Л.<sup>2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Химический факультет, МГУ, Москва, Россия

s.n.volkov@inbox.ru

Бораты и галоген-содержащие бораты играют сегодня ключевую роль в нелинейной оптике (НЛО). Примером тому служат известные НЛО бораты  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{or Pb}_2\text{VO}_3\text{I}$ , которые проявляют выдающиеся оптические и механические характеристики [1]. Помимо этого, бораты являются интересным объектом изучения для кристаллохимии. Благодаря возможности бора быть иметь как треугольную, так и тетраэдрическую координацию атомами кислорода, бораты формируют практически бесконечное разнообразие структурных мотивов. Одними из самых интересных с точки зрения изучения являются слоистые бораты, которые распространены менее остальных. Самый сложный из открытых на сегодняшний день боратов ( $I_{G,\text{total}} = 6062.598$  бит/ячейку),  $\text{Cs}_3\text{V}_7\text{O}_{12}$  является слоистым. В этой работе мы представляем результаты изучения нового семейства гептаборатов,  $\text{Ag}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Полученный здесь  $\text{Ag}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  является первым хлор-содержащим боратом серебра.

Монокристаллы  $\text{Ag}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  и  $\text{Ag}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{I}$  получены кристаллизацией стекла. Для этого прекурсоры состава  $\text{AgV}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_7$  и  $\text{AgCl/AgI}$  были смешаны в соотношении 1 : 1 : 1 и подвергнуты термообработке при 350 °С и 400 °С в течении двух недель. Полученные образцы были изучены методом рентгенофазового анализа, монокристалльной дифрактометрии, порошковой терморентгенографии, термического анализа, ИК- и Рамановской спектроскопии. Ангармонизм колебаний атомов был проанализирован путем разложения параметров тепловых смещений в ряд Грамма-Шарлье, сложность кристаллических структур была проанализирована согласно разработанным ранее подходам [2]. Также были выполнены расчеты методом функционала плотности.

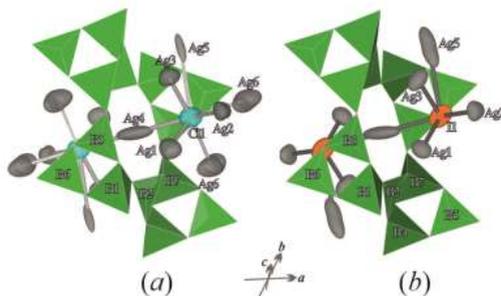
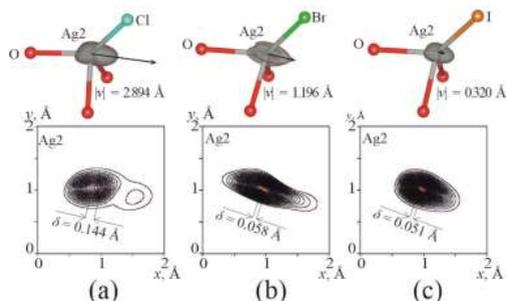


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур  $\text{Ag}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  и  $\text{Ag}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{I}$ . Параметры тепловых смещений атомов Ag и Cl/I даны в ангармоническом приближении



**Рис. 2.** Ангармонизм атома  $\text{Ag}_2$  в кристаллической структуре  $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$ ,  $\text{X} =$  (a) Cl, (b) Br, (c) I. Сверху дан вектор кривизны и указана его длина. Снизу показаны соответствующие 2D карты плотности вероятности и расстояние между положением атома и положением максимума распределения

Кристаллическая структура  $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$  образована борокислородными слоевыми пакетами, внутри которых расположены атомы серебра и галоген-иона (рис. 1). Объем ячейки увеличивается почти линейно с увеличением радиуса галоген-иона, а ширина запрещенной зоны уменьшается в ряду  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ . Немного неожиданным является изменение других свойств: с увеличением радиуса галогена уменьшается объемное тепловое расширение и его анизотропия, а температура плавления растет. Примечательно, что ангармонизм в  $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  сильнее, чем в  $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{I}$  (рис. 2). Скорее всего, такие закономерности кристаллохимии данного семейства связано с дестабилизацией кристаллического строения в ряду  $\text{I} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{Cl}$ . Это обусловлено размерным несоответствием между борокислородной решеткой хозяина и серебро-галогенной подрешеткой гостя.

Сложность кристаллических структур уменьшается в ряду  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ , что связано с уменьшением степени беспорядка серебро-галогенной подрешетки. Соответственно, в этом ряду растет степень конфигурационной энтропии, в результате чего уменьшается энергия Гиббса. Как результат, структура  $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{I}$  более стабильна, чем  $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ .

1. Mutailipu M., Poppelmeier K.R., Pan S. Borates: A Rich Source for Optical Materials // Chem. Rev. 2021, V. 121, № 3, P. 1130-1202.

2. Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., et al. Structural and Chemical Complexity of Minerals: An Update. // Mineral. Mag. 2022. V. 86. № 2. P. 183-204.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №\_21-73-00216).*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ворожцов В.А.<sup>1,2</sup>, Фёдорова А.В.<sup>2</sup>, Лопатин С.И.<sup>1,2</sup>, Шугуров С.М.<sup>2</sup>, Шилов А.Л.<sup>1,2</sup>, Столярова В.Л.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
st011089@student.spbu.ru

В настоящей работе процессы испарения и термодинамические свойства системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Образцы для исследования были получены методами твердофазного синтеза и глицин-нитратного горения и охарактеризованы методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.

Процессы испарения и термодинамические свойства керамики на основе системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  изучены на масс-спектрометре МС-1301 с использованием молибденовой эффузионной камеры. Начиная с температуры 800 К из исследованных образцов наблюдался переход в пар  $\text{Cs}_2\text{O}$  в виде атомарного цезия и кислорода. Получены температурные зависимости парциальных давлений пара Cs над образцами, содержащими 33 мол. %  $\text{Cs}_2\text{O}$  и 20 мол. %  $\text{Cs}_2\text{O}$ , в температурных интервалах 1155-1259 К и 1056-1175 К соответственно. Определены также концентрационные зависимости парциальных давлений пара Cs и  $\text{O}_2$  над системой  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  и активности  $\text{Cs}_2\text{O}$  в концентрационном интервале 8-33 мол. %  $\text{Cs}_2\text{O}$  при температуре 1200 К.

Полученные экспериментально значения активностей  $\text{Cs}_2\text{O}$  в системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  были обработаны с привлечением полинома Редлиха-Кистера [1] и на основе теории Баркера [2]. Это позволило рассчитать в рассматриваемой системе активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые не были доступны для экспериментального определения из-за того, что при температурах исследования испарение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из изученных образцов не наблюдалось, а также избыточные энергии Гиббса при температуре 1200 К. Показаны отрицательные отклонения от идеальности в системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  при высоких температурах.

1. Redlich O., Kister A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions // Industrial & Engineering Chemistry. 1948. Т. 40. № 2. С.345-348.

2. Barker J. A. Cooperative orientation effects in solutions // The Journal of Chemical Physics. 1952. Т. 20. № 10. С.1526-1532.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1383) с использованием оборудования Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета (Криогенный отдел, РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», РЦ «Инновационные технологии композитных наноматериалов»).*

## **СОДОПИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СОСТАВА Zn, М-НАР (М = Cu, Ni, Co): СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Восканян Л.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А.,

Осмоловская О.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
vosk\_lys@mail.ru*

В последнее время активно развивается новый метод восстановления костных дефектов, основанный на стимулировании роста новой ткани путем использования электрических импульсов с использованием скаффолда. Для его реализации необходимо, чтобы материал скаффолда был проводящим, поэтому поиск новых безопасных, биосовместимых, но при этом проводящих материалов является актуальной задачей практического материаловедения.

Биосовместимым и широко используемым в инженерии костной ткани материалом является синтетический гидроксипатит (НАр), который является диэлектриком. Предлагаемым нами способом решения этой проблемы является допирование НАр 3d-элементами (например, М =  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , по данным различных авторов не ухудшающим биосовместимость материала). Также известно, что введение в структуру НАр атомов цинка придает материалу антимикробную активность. Однако, возможность введения в наночастицы НАр обоих видов допантов до сих пор практически не исследована. В связи с этим, целью данной работы являлось получение содопированных наночастиц гидроксипатита состава Zn/М-НАР для установления совместного влияния допантов на морфологические и диэлектрические характеристики

образцов.

Методом соосаждения было синтезировано и охарактеризовано комплексом физико-химических методов три образца. По данным РФА, ПЭМ, БЭТ, SAED, ИК-спектроскопии показано, что они состоят из стержнеобразных однофазных монокристаллов с размерами 10 на 22 нм. Зафиксировано изменение параметров элементарной ячейки по сравнению с недопированным образцом. Методом АЭС-ИСП определено содержание допантов, показано, что оно зависит от близости радиусов цинка и 3d-допанта, что указывает на конкурентный процесс. Спектры поглощения и отражения хорошо коррелируют с наблюдаемой визуальной окраской образцов, запрещенная зона непрямая, находится в диапазоне 3,19 - 4,76 эВ, зафиксировано наличие энергетических переходов в запрещенной зоне. Из данных РФЭС определено количество кислородных вакансий в полученных образцах, показано, что его можно регулировать изменением природы допанта. Рассчитанное из данных импедансной спектроскопии сопротивление линейно уменьшается с ростом количества вакансий, что открывает пути к направленному изменению свойств материалов.

*Авторы работы выражают благодарность РЦ Научного парка СПбГУ «РДМИ», «МАСВ», «Нанотехнологии», «ОЛМИВ», «ДФММФН».*

## **ВЛИЯНИЕ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА**

**Вошиков В.И.<sup>1</sup>, Красильникова Л.Н.<sup>1</sup>, Chi Văn Nguyen<sup>2</sup>, Шилова О.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Coastal Branch – Vietnam Russian Tropical Center, Nha Trang, Vietnam*

voshikoff@yandex.ru

Защитно-декоративные покрытия, эксплуатируемые в различных, климатических, в том числе и тропических условиях, подвергаются воздействию солнечной радиации, влаги, воздуха и других атмосферных факторов, приводящих к старению и последующему разрушению лакокрасочной системы. Особое влияние оказывает ультрафиолетовое излучение, интенсивность которого за год может достигать 37,7 кДж\см<sup>2</sup>. Поскольку цветовые характеристики покрытия определяются, прежде всего, пигментом, выбор пигментов является важной технологической задачей.

Целью данной работы являлся научно-обоснованный выбор пигментов на основании анализа изменения цветовых характеристик защитных органосиликатных покрытий (ОСП), прошедших натурные испытания во Вьетнаме в условиях влажного тропического климата и более сухого тропического климата.

Был синтезирован ряд органосиликатных покрытий. Полимерной связующей основ ОСП являлся кремнийорганический лак полидиметилфенилсилоксан. В качестве наполнителей были взяты гидросиликаты – слюда и тальк. Из пигментных компонентов использованы соединения оксидов железа желтого цвета – FeOОН гётит (серия покрытий 3); красного (серия покрытий 4) и коричневого (серия покрытий 5) цветов – α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гематит.

Результаты изменения цветовых характеристик ОСП в период натурных испытаний приведены в таблице 1. Данные представлены за 3, 9 месяцев и К-контрольного.

Таблица 1. Изменение цветовых характеристики ОСП с различными пигментами за период натуральных испытаний

Город/ Образец	Покртия желтого цвета				Покртия красного цвета				Покртия коричневого цвета			
	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
К	<b>56,82</b>	<b>13,85</b>	<b>41,71</b>	<b>0,00</b>	<b>40,58</b>	<b>28,52</b>	<b>22,65</b>	<b>0,00</b>	<b>36,22</b>	<b>18,39</b>	<b>13,65</b>	<b>0,00</b>
Nha Trang	3 55,46	13,36	39,87	2,30	39,79	27,31	21,07	2,23	35,70	17,77	13,15	0,99
	9 <b>56,19</b>	<b>7,93</b>	<b>39,96</b>	<b>6,19</b>	<b>40,48</b>	<b>25,34</b>	<b>20,51</b>	<b>4,0</b>	<b>36,25</b>	<b>16,44</b>	<b>12,61</b>	<b>2,26</b>
Ho Chi Minh	3 55,38	13,47	39,11	3,04	40,00	27,08	20,7	1,72	36,08	17,63	12,83	1,08
	9 <b>50,85</b>	<b>11,78</b>	<b>32,67</b>	<b>11,07</b>	<b>37,81</b>	<b>22,49</b>	<b>16,69</b>	<b>8,18</b>	<b>34,7</b>	<b>14,92</b>	<b>10,71</b>	<b>4,77</b>

Примечание: ΔE – характеризует смещение цветового тона, является количественной характеристикой изменения цветовых параметров покрытия в процессе испытаний.

Испытания проводились с декабря 2021 года до сентября 2022 года на открытых бетонных площадках климатических станций во Вьетнаме, в Совместном Российско-Вьетнамском научно-исследовательском и технологическом тропическом центре (Приморское отделение, г. Нячанг и Южное отделение, г. Хошимин). Метеорологические данные приведены в таблице 2.

Таблица 2. Метеорологические данные с момента установки по сентябрь

Город	Nha Trang		Ho Chi Minh	
	Среднее	Суммарное	Среднее	Суммарное
Солнечная радиация (МДж/м <sup>2</sup> )		5857,4		12522,9
Ультрафиолет, (МДж/м <sup>2</sup> )		308,2		260,5
Средняя температура воздуха, °С	27,3		29,9	
Средняя влажность, %	89,7		74,3	
Среднее давление воздуха, мм.рт.ст	755,8		757,0	
Количество осадков, мм		453,3		2011,1

Контрольные образцы серии 3 при постановке на натурные испытания имели цвет «шамуа» (светло-коричневый, «кремовый» цвет, цвет кожи или ткани, похожий на цвет верблюжьей шерсти, шерсти горных коз). В процессе натуральных испытаний в г. Нячанг в период за 9 месяцев название цвета осталось неизменным. В г. Хошимине за такой же период времени оттенок цвета сменился на «темный серо-желтый». Стоит отметить, что изменение цвета началось уже на 6 месяц испытаний.

В начале испытаний образцы серии 4 были «кирпичного» цвета. За период испытаний 9 месяцев в г. Нячанге, образцы не изменили своего цвета. На площадке в г. Хошимине образцы на третий месяц испытаний начали менять оттенок на «серовато-красный», через шесть месяцев сменился на «бежево-коричневый». Через 9 месяцев оттенок цвета остался «серовато-красным».

При постановке образцы серии 5 были цвета «известковой глины». Через 9 месяцев натуральных испытаний исследуемые образцы остались в таком же оттенке, сместившись в сторону «серовато-желто-коричневого».

Исходя из полученных данных, приведенных в таблице 1, можно констатировать, что стойкость образцов коричневого цвета (серия 5) выше, чем других ОСП. В большей степени изменения цвета произошли на покрытиях желтой серии образцов.

## СУБМИКРОННЫЕ ВОЛОКНА ОКСИДА НИКЕЛЯ КАК ОСНОВА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ

Гайнуллин Р.Р.<sup>1</sup>, Низамеева Г.Р.<sup>1,2</sup>, Иванова А.А.<sup>2</sup>, Лебедева Э.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия  
radis.g@mail.ru

В настоящее время обнаружение токсичных летучих соединений в воздухе приобретает все большее значение в самых разных областях промышленности. Сенсоры на основе субмикронных волокон оксидов металлов являются перспективными материалами, способными детектировать низкие концентрации различных токсичных газов. В данной работе мы предлагаем использовать сенсор на основе субмикронных волокон оксида никеля NiO, который может обнаруживать и избирательно распознавать молекулы диоксида азота (NO<sub>2</sub>) при относительно низких температурах (200–300°C). Принцип работы данного сенсора основан на изменении поверхностного сопротивления субмикронных волокон NiO в присутствии NO<sub>2</sub> [1]. Поверхностное сопротивление данного сенсора напрямую зависит от количества осаждаемого газа на поверхность волокон NiO и позволяет быстро определить концентрацию газа. Принцип действия сенсора на основе волокон NiO схематично представлено на рисунке 1.

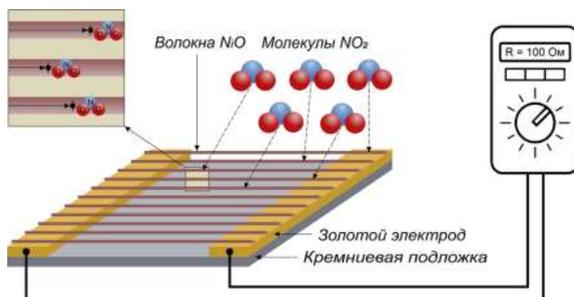


Рис. 1. Сенсор на основе субмикронных волокон оксида никеля для обнаружения NO<sub>2</sub>.

Полупроводниковые субмикронные волокна никеля, которые обладают р-типом проводимости и высоким соотношением сторон были получены путем химического восстановления никеля из жидкой фазы в присутствии магнитного поля [2]. Диаметр полученных волокон Ni составляет примерно 1 мкм, а длина достигает 100 мкм. Преобразование субмикронных волокон Ni в полупроводниковые волокна NiO проводилось путем термической обработки в атмосфере воздуха при температурах 400-600°C. Далее полученные волокна NiO были нанесены на поверхность подложки с токопроводящими электродами [3] и измерено их поверхностное сопротивление в среде воздуха. Значение поверхностного сопротивления составило 1,5 МОм/кв.

1. Tonzzer M., Dang L.T.T., Tran H.Q., Iannotta S. Multiselective visual gas sensor using nickel oxide nanowires as chemiresistor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. Т. 255. С. 2785-2793.

2. Wang J., Wei L., Zhang L., и др. Preparation of high aspect ratio nickel oxide nanowires and their gas sensing devices with fast response and high sensitivity // *Journal of materials chemistry*. 2012. Т. 22. №. 17. С. 8327-8335.

3. Низамеева Г.Р., Низамеев И.Р., Гайнуллин Р.Р., Кадиров М.К. Разработка токосъемных носителей-подложек для активных элементов газовых сенсоров // *Вестник технологического университета*. 2022. Т. 25. №. 10. С. 51-55.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.*

## ФОРМИРОВАНИЕ Тi-СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ ТРУБЧАТОЙ МОРФОЛОГИИ

Гатина Э.Н., Уголков В.Л., Масленникова Т.П.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
gatina.en@isrcras.ru

Процесс получения и структура нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  хорошо исследованы. Показана возможность модифицирования, допирования и заполнения слоистой структуры нанотрубок различными соединениями [1-4].

Ранее установлено влияние температурного фактора на фазообразование в системе  $MgO-SiO_2-TiO_2-H_2O$  [5], однако большое значение имеют природа Ti-содержащей добавки, его количество, состав среды гидротермального синтеза и концентрация раствора.

В настоящей работе предлагается исследовать процесс формирования гидросиликатных нанотрубок хризотила в титансодержащих системах  $MgO-SiO_2-Ti^{4+}-H_2O$  (где  $Ti^{4+}$  - в виде добавок  $TiO_2$ ,  $TiF_4$ ,  $MgTiO_3$ ) при стехиометрии  $Met_3Si_2O_5(OH)_4$  и в избытке  $SiO_2$  в гидротермальных средах ( $H_2O$ ,  $NaOH$ ,  $NaOH+NaF$ ,  $NaF$ ).

При увеличении концентрации  $NaOH$  в гидротермальном растворе до 2 и 3 масс. % наблюдается заметный рост нанотрубок гидросиликатов как в радиальном, так и в осевом отношении. Средний диаметр нанотрубок достигает 70 нм, а в единичных случаях и 100 нм, длина 300-1000 нм.

По результатам ПЭМ обнаружено, что гидросиликаты с добавлением  $MgTiO_3$  в исходную суспензию (0.1 г) представляют собой нанотрубки с большими геометрическими размерами по сравнению с не модифицированными трубками и с заполненным внутренним каналом. Результаты ПЭМ показывают чередующееся заполнение канала.

Установлено, что добавка  $TiF_4$  при синтезе гидросиликатов приводит к увеличению удельной поверхности, что связано с формированием в продуктах синтеза пластинчатых изогнутых листов, значительно превосходящих по количеству нанотрубок. Однако, стоит отметить, что в водной среде выявлена закономерность, что с добавлением  $TiF_4$  образуется больше нанотрубок, чем с  $TiO_2$ . Образец с минимальным количеством фторида титана (0.1 г по массе) показал максимальную длину нанотрубок (более 3 мкм).

Исследование термического поведения нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  и Ti-содержащих наночастиц гидросиликата магния показало, что интервалы эффектов и потери массы для образцов каждой серии очень зависят от Ti-содержащего реагента. Отмечено, что и первый эндозффект при введении  $TiO_2$  и  $TiF_4$  сдвигается в более высокотемпературную область, по сравнению с нанотрубками  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  103 °С, от 112 °С (для образцов с  $TiO_2$ ) и 127 °С (для образцов с  $TiF_4$ ). Потеря массы существенна до 3.36 % для образцов с  $TiF_4$ , что говорит о большем количестве сорбированной воды на поверхности нанолитов и нанотрубок. С добавкой  $MgTiO_3$  в гидросиликатах уменьшается температурный диапазон (до 141 °С) и максимум уменьшается до 79 °С и 85 °С.

Для синтезированных образцов в системе  $MgO-SiO_2-TiO_2-H_2O$  появляется второй эндозффект в виде дополнительного максимума 593 °С и 650 °С, который также наблюдается и при введении в синтез гидросиликатов  $MgTiO_3$  и у не допированных нанотрубок.

Установлено, что для образцов гидросиликатов с добавлением в систему  $TiO_2$

экзотермический максимум приходится на 825°C, для образцов с TiF<sub>4</sub> – 831 °С. В то время как, для образцов с добавкой MgTiO<sub>3</sub> экзотермический максимум приходится в низкотемпературную область – 817 °С, как у чистых гидросиликатных нанотрубок 816°C.

Таким образом, модификация нанотрубок Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> путем введения в структуру ионов титана дает возможность улучшить некоторые свойства гидросиликатной трубчатой матрицы, что, возможно, приведет к расширению спектра использования гидросиликатных соединений в различных областях материаловедения.

1. Malkov A.A., Korytkova E.N. et al. Effect of Heat Treatment on Structural-Chemical Transformations in Magnesium Hydrosilicate Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> Nanotubes // Russ J Appl Chem. 2009. V. 82. P. 2079-2086.

2. Korytkova E.N., Pivovarova L.N. Hydrothermal synthesis of nanotubes on (Mg,Fe,Co,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> hydrosilicates // Glas. Phys. Chem. 2010. 36(1). P. 53-60.

3. Shaoming Y., Long Z. et al. Synthesis of magnetic chrysotile nanotubes for adsorption of Pb(II), Cd (II) and Cr(III) ions from aqueous solution // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2015. 3. P. 752-762.

4. Krasilin A.A., Gusarov V.V. Redistribution of Mg and Ni cations in crystal lattice of conical nanotube with chrysotile structure // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2017. V. 8(5). P. 620-627.

5. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н. и др. Влияние температуры на синтез наночастиц различной морфологии в системе MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, в гидротермальных условиях // ФХС. 2016. Т. 42. № 6. С. 815-818.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0081-2022-0008). Автор выражает благодарность Кириленко Д.А. (ФТИ РАН) за проведение ПЭМ, к.х.н. Хамовой Т.В. (ЛНС) и к.х.н. Бразовской Е.Ю. (ЛХСС) за проведение измерения удельной поверхности образцов.*

## **РАЗРАБОТКА ПОКРЫТИЙ С ГИДРОФОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-УРЕТАНО-СИЛОКСАНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ**

**Голубева Н.К.<sup>1,2</sup>, Кондратенко Ю.А.<sup>1</sup>, Кочина Т.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия  
Ngolubeva99@yandex.ru

Защита конструкционных материалов от воздействия коррозии является одной из важнейших задач современного материаловедения. В этом отношении эпоксидные композиционные материалы широко востребованы в качестве защитных покрытий, однако часто при отверждении эпоксидных смол по всемуобъему покрытия образуются различные дефекты, и, как следствие, существенно снижается их коррозионная устойчивость. Перспективным подходом к улучшению эксплуатационных и антикоррозионных свойств эпоксидных покрытий является химическая модификация исходной полимерной матрицы различными функциональными группами, а также введение в состав антикоррозионных добавок (наполнители, пигменты) [1].

Цель настоящего исследования заключалась в разработке новых гибридных антикоррозионных покрытий с гидрофобными свойствами на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, модифицированной полиуретановыми группами и диметилсилоксановым каучуком.

Двухстадийный подход был использован для синтеза ряда гибридных эпоксидно-уретано-силоксановых связующих. На первой стадии эпоксидную смолу модифицировали с помощью метилдифенилдиизоцианата (MDI) в количестве 5, 7 и 10 мас. %. Гидроксильные группы -ОН, присутствующие в эпоксидной матрице,

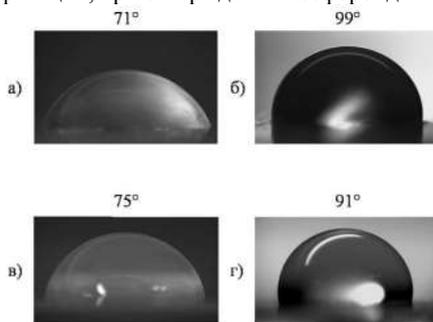
взаимодействуют с изоционатными группами  $-N=C=O$  MDI с образованием уретановой связи.

На следующем этапе полученную эпоксидно-уретановую смолу EP-MDI модифицировали с помощью низкомолекулярного диметилсилоксанового каучука (PDMS). Для образования единой сшитой структуры и повышения совместимости между эпоксидным олигомером и кремнийорганическим каучуком смолу предварительно модифицировали аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9). Реагируя с эпоксидной группой, АГМ-9 инициирует сшивку эпоксиуретановой смолы с PDMS. Катализатором реакции служил дикаприлат олова.

Взаимодействие эпоксидной смолы с MDI и PDMS было исследовано с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. Появление пиков  $1728\text{см}^{-1}$  и  $1595\text{см}^{-1}$  подтверждает наличие уретановых групп в модифицированной эпоксидной смоле. Максимум в области  $1593\text{см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям ароматического кольца, присутствующего в MDI. Пик в области  $1100\text{см}^{-1}$  становится более выраженным в связи с образованием связи Si-O-Si.

Синтезированные связующие EP-*n*MDI-*m*PDMS ( $n=5, 7, 10$ ;  $m=5, 10, 15$ ) отверждали с помощью изофорондиамин в течение трех часов при  $80^\circ\text{C}$ . Покрытия характеризовались скользящей и гладкой поверхностью. Модификация эпоксидной матрицы MDI и PDMS приводит к значительному увеличению значений краевого угла смачивания по сравнению с покрытием на основе немодифицированной эпоксидной смолы ( $71^\circ$ , рисунок 1а). Наиболее выраженный гидрофобный характер (угол смачивания  $>90^\circ$ ) имеют составы: EP-5MDI-10PDMS( $92^\circ$ ), EP-7MDI-5PDMS( $99^\circ$ , рисунок 1б), EP-7MDI-10PDMS( $96^\circ$ ), EP-7MDI-15PDMS( $96^\circ$ ), EP-10MDI-5PDMS( $97^\circ$ ) и EP-10MDI-10PDMS( $98^\circ$ ).

Для повышения физико-механических и антикоррозионных свойств в полученные составы были введены наполнители: слюда-мусковит и  $\text{TiO}_2$ . Наиболее выраженный гидрофобный характер показали составы ST-7MDI-5PDMS ( $91^\circ$ , рисунок 1г), ST-7MDI-10PDMS ( $93^\circ$ ), ST-7MDI-15PDMSST-10MDI-5PDMSST-10MDI-10PDMS( $96^\circ$ ), ST-10MDI-15PDMS ( $93^\circ$ ). Практически все покрытия характеризуются высокой адгезией к металлической подложке (1-2 балла, ГОСТ 31149–2014). Значения прочности при ударе покрытий с массовым соотношением, равным 5:15, 7:10, 7:15 и 10:10 варьировались от 35 до 45 см (ГОСТ 4765–73). Эластичность покрытий при изгибе (ГОСТ 6806–73), в независимости от модификации, при отверждении изофорондиамином составила 20 мм.



**Рис. 1.** Значения краевого угла смачивания образцов: а) EP б) EP-7MDI-5PDMS в) EP (с наполнителями) г) EP-7MDI-5PDMS (с наполнителями)

В данный момент проводятся испытания разработанных покрытий на биобрастание и атмосферную коррозию в условиях влажного тропического климата (СР Вьетнам).

1. Нгуен В.Н. Полисилоксаносодержащие эпоксиуретановые олигомеры и покрытия на их основе// Пластические массы. 2019. №3. С.38-42.

*Работа выполнена в рамках темы НИР ГС ИХС РАН № 0081-2022-0005.*

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПРОВОЛОКИ СПЛАВА Al-Y-Sc-Er

Горлов Л.Е., Барков Р.Ю.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия  
gorlov@edu.misis.ru*

Малое легирование алюминия редкоземельными металлами позволяют повысить прочностные свойства после отжига за счет выделения дисперсных включений  $L1_2$  фазы типа  $Al_3M$  ( $M=Sc, Y, Er$ , и др.) из твердого раствора алюминия [1, 2]. В данной работе исследованы механические свойства и изменение микроструктуры в процессе отжига проволоки сплава Al-0,3Er-0,2Sc-0,2Y.

Микроструктура сплава в литом состоянии представляет собой твердый раствор алюминия и помимо твердого раствора присутствует дисперсная эвтектика, в которой интерметаллидная фаза обогащена иттрием и эрбием. Также наблюдается равномерное распределение скандия во всем растворе алюминия.

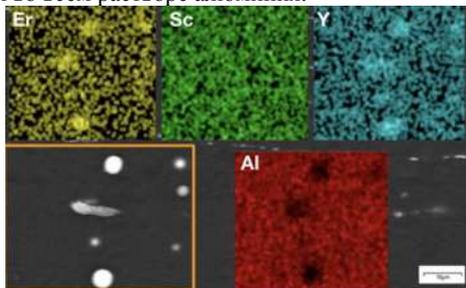


Рис. 1. Карты распределения элементов в выделенной области (СЭМ)

Проволока была получена методом волочения [3]. Предел прочности и относительное удлинение полученной проволоки из сплава Al-0,2Y-0,2Sc-0,3Er представлены в таблице 1.

Таблица 1. Механические свойства проволоки

Диаметр, мм	Состояние	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %
3,78	нагартованное	206,7	3
	300 1 ч	227,4	2
	300 7 ч	238,6	4
2,70	нагартованное	209,5	2
	300 1 ч	237,8	7
	300 7 ч	235,0	4
2,00	нагартованное	209,8	5
	300 1 ч	234,9	2
	300 7 ч	235,5	3

Максимальный предел прочности отожжённой проволоки больше на 20–30 МПа, чем предел прочности отожженных листов. Максимальное значение  $\sigma_b$  составляет 240,4, 237,8 и 241,7 МПа для проволоки диаметром 3,78, 2,70 и 2,00 мм соответственно после отжига при 300 °С в течение 1–4 ч.

В таблице 2 представлены измерения электропроводности проволоки из сплава Al-Y-Sc-Er в 4-х разных состояниях, а также электропроводность сплавов 1350 и 8176 в деформированном состоянии.

Таблица 2. Результаты измерения удельной электропроводности по международной системе на отожженную медь

Диаметр, мм	Состояние	IACS, %		
		Al-Y-Sc-Er	1350	8176
3,78	Деформированное	53,2	61	62
	300°С, 1 ч	60,6		
	300°С, 4 ч	60,7		
2,70	Деформированное	52,5	60,4	61,7
	300°С, 1 ч	58,8		
	300°С, 4 ч	59		
2,00	Деформированное	52,2	59,5	60,6
	300°С, 1 ч	58,0		
	300°С, 4 ч	58,3		

1. Gao H., Feng W., Gu J., Wang J., Sun B. Aging and recrystallization behavior of precipitation strengthened Al-0.25Zr-0.03Y alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 696. P. 1039-1045.

2. Peng G., Chen K., Fang H., Chen S. Effect of Cr and Yb additions on microstructure and properties of low copper Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy // Materials and Design. 2012. V. 36. P.279-283.

3. Ерманок М.З., Ватрушин Л.С., Волочение легких сплавов. 1999.

*Работа выполнена при поддержке Гранта Президента № МК-3457.2022.4.*

## СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА И СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ СТРУКТУР ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV), МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Гурьев Н.В.<sup>1</sup>, Исаева Е.И.<sup>1</sup>, Старицын М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,

Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» ЦНИИ КМ «Прометей»,

Санкт-Петербург, Россия

katiavolkova@yandex.ru

Наноматериалы на основе оксида церия (IV), модифицированного наночастицами золота, находят применение в качестве катализаторов низкотемпературного дожигания выхлопных газов, в частности СО и сажи, а также селективного окисления органических веществ, например, формальдегида и бензилового спирта. Кроме того, наночастицы на основе оксида церия (IV) и золота являются эффективными фотокатализаторами для деструкции загрязнителей [1].

Целью данной работы является синтез волокнистых структур оксида церия(IV) и их модификация наночастицами золота, а также исследование их фотокаталитической активности на примере реакций фотодеструкции метилоранжа и фенола.

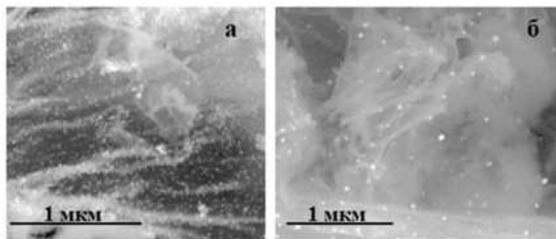
Модификацию оксида церия (IV) наночастицами золота проводили двумя способами: 1) фотохимическим восстановлением золота в присутствии волокнистого оксида церия (IV); 2) термолизом целлюлозы, обработанной растворами нитрата церия

(III) и тетрахлоороурата (III) водорода.

Фотолиз водно-этанольного раствора  $\text{HAuCl}_4$  монохроматическим светом ( $\lambda_{\text{возб}} 254 \text{ nm}$ ) в присутствии волокнистого оксида церия (IV), полученного темплатным методом [2] приводит к формированию моодисперсных наночастиц золота сферической формы с размерами в диапазоне 15-18 нм на поверхности  $\text{CeO}_2$ . Процент заполнения поверхности достигает 40%. По результатам рентгенодифракционного анализа в образце присутствует рефлексы характерные для кристаллической структуры  $\text{CeO}_2$  и Au.

Волокнистые структуры  $\text{CeO}_2/\text{Au}$ , полученные в результате прокаливания при  $700^\circ\text{C}$  целлюлозы, пропитанной растворами нитрата церия (III) и тетрахлоороурата (III) водорода характеризуются меньшей степенью моодисперсности наночастиц золота, большим размером (46–78 нм) и невысоким процентом заполнения поверхности оксида церия (не более 10%).

Кроме того, в рентгенограммах образцов, полученных термолизом, присутствуют рефлексы при  $56,2^\circ 2\theta$ , характеризующие наличие примесей, предположительно металлического церия.



**Рис. 1.** РЭМ-изображения структур, содержащих частицы  $\text{CeO}_2$  и наночастицы золота полученные а) фотолизом водно-этанольного раствора  $\text{HAuCl}_4$ , б) термолизом целлюлозы, обработанной растворами нитрата церия (III) и тетрахлоороурата (III) водорода.

По результатам низкотемпературной адсорбции азота выявлено, что фотохимический способ модификации оксида церия (IV) наночастицами золота позволяет получать порошки с большей удельной поверхностью ( $48,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) по сравнению с термическим методом ( $32,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) и меньшим диаметром пор. Изотермы адсорбции порошков волокнистого  $\text{CeO}_2$  и гетероструктур  $\text{CeO}_2/\text{Au}$  соответствуют V типу и характерны для мезопористых материалов, не зависимо от способа модификации.

Оценка каталитической активности волокнистого наноразмерного оксида церия (IV) и гибридных структур  $\text{CeO}_2/\text{Au}$ , полученных фотолизом водно-этанольных растворов, проводилась под действием ультрафиолетового ( $\lambda_{\text{возб.}} 254$  или  $365 \text{ nm}$ ) и полихроматического света в реакциях фотодеструкции метилоранжа и фенола в водных растворах. Установлено, что скорость фотодеградации как красителя, так и фенола зависит от морфологии  $\text{CeO}_2$ , наличия частиц золота в образцах фотокатализатора и длины волны облучения. При облучении метилоранжа ультрафиолетовым светом с длиной волны возбуждения  $254 \text{ nm}$  в присутствии структур  $\text{CeO}_2/\text{Au}$ , полученных фотохимической модификацией, начальная скорость фотодеструкции в 3,9 раза больше, чем при использовании немодифицированного диоксида церия. Тенденция к увеличению начальной скорости фотодеструкции фенола при облучении

ультрафиолетовым светом с длиной волны возбуждения 365 нм в присутствии гибридных структур сохраняется. Начальная скорость фотодеструкции фенола в присутствии структур  $\text{CeO}_2/\text{Au}$  в 1,6 раза выше, чем при использовании чистого диоксида церия. Эффективность катализаторов  $\text{CeO}_2/\text{Au}$ , полученных при термоллизе в реакциях фотодеструкции метилоранжа и фенола выше, чем чистого  $\text{CeO}_2$ , но меньше, чем у порошков  $\text{CeO}_2/\text{Au}$ , полученных фотоллизом.

Увеличение фотокаталитической активности нанокмозитов  $\text{CeO}_2/\text{Au}$  по сравнению с чистым  $\text{CeO}_2$  можно объяснить наличием границ между наночастицами золота и оксидом церия (IV), которые могут эффективно подавлять скорость рекомбинации пар электрон-дырка в  $\text{CeO}_2$ .

1. García-López E. I., Abbasi Z., Parrino F., La Parola V., Liotta L. F., Marci G. Au/CeO<sub>2</sub> Photocatalyst for the Selective Oxidation of Aromatic Alcohols in Water under UV, Visible and Solar Irradiation // Catalysts. 2021. V. 11. № 12. P. 1467.

2. Волков А.А., Бойцова Т.Б., Стожаров В.М., Исаева Е.И. Синтез и фотокаталитическая активность волокнистых наноструктур оксида церия (IV) // ЖОХ. 2020. Т. 90. В. 2. С. 308.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования – соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068). Уникальный идентификационный номер - RF----2296.61321X0014.*

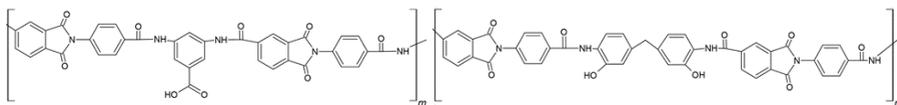
## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КАРБОКСИЛ- И ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОИМИДОВ**

Данилова К.В.<sup>1</sup>, Лебедева Г.К.<sup>2</sup>, Примаченко О.Н.<sup>2</sup>, Губанова Г.Н.<sup>2</sup>, Кононова С.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технологический университет), Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия  
kseniya8daniilova@mail.ru*

Для среднетемпературных топливных элементов полимерная мембрана должна обладать термостойкостью, но и подвижностью цепи, так как необходимо обеспечить перенос протонов между отрицательно заряженными группами иономера. Протонный транспорт в таких системах осуществляется по смешанному механизму, сочетающему массоперенос ионов гидроксония и других заряженных частиц при низких и средних температурах с массопереносом между заряженными группами в отсутствие воды. Поэтому синтезируемые полимеры должны обладать подвижной цепью, а точнее доступностью заряженных функциональных групп в зоне переноса и возможностью диссоциации при низких температурах с образованием ионов водорода в присутствии воды. При этом ионоселективными мембранами могут быть как полимеры с сильно диссоциирующими группами, так и слабо диссоциирующими (карбокисильными) группами. Диссоциация с иономерами с карбокисильными группами зависит от количества воды, удерживаемой полимерной матрицей. Введение ОН-групп в полимерную цепь должно способствовать увеличению как протонной проводимости, так и стабильности этого процесса во времени [1]. Был синтезирован ряд полимеров - ароматических полиамидоимидов, содержащих звенья с карбокисильными и гидроксильными группами (рис.1), и исследовано влияние количества звеньев с ОН-группами на ионную проводимость полимерной пленки.



$m = 1, n = 0$  (ПАИ-1);  $m = 0, n = 1$  (ПАИ-2);  $m = 0.7, n = 0.3$  (соПАИ-3);  $m = n = 0.5$  (соПАИ-4);  $m = 0.3, n = 0.7$  (соПАИ-5);

**Рис. 1.** ПАИ-ОН, ПАИ-СООН

Химическое строение полученных полимеров было подтверждено данными ИК и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПАИ (1–5) наблюдается пик в 174,2 м.д., характерный для углерода, связанного с карбоксильной группой (HOOC–CH=). Спектры всех полимеров содержат сигналы в области 122.9–135.0 м.д., характерные для ароматических углеродов (–CH=) имидного цикла кислотной составляющей и углеродов бензольных циклов аминной компоненты. Сигналы атомов, характерные для ароматического углерода, связанного с азотом аминной компоненты (–NH–CH=), локализованы в области 122.9 – 124.2 м.д. Спектры всех полимеров содержат сигналы атомов в диапазоне 164.2 – 167.5 м.д., характерные для четвертичного атома углерода карбонильного фрагмента (>C=O) амидной связи в виде синглетов и дуплетов имидного цикла, соответственно. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  соПАИ (3,4,5) и ПАИ – 2 присутствуют сигналы в диапазоне 150 – 150.8 м.д., характерные для углерода, связанного с гидроксильной группой (HO–CH=).

В ИК спектре образцов ПАИ имеются характерные для имидного цикла полосы поглощения  $1780\text{ см}^{-1}$  и  $1720\text{ см}^{-1}$ , а также полосы поглощения, относящиеся к амидной группе, а именно: с частотами  $3330\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания NH),  $1650\text{ см}^{-1}$  (поглощение C=O) и  $1550\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания NH). В спектрах сополимеров можно видеть полосы поглощения, характерные для ПАИ-СООН и ПАИ-ОН. Методом ИК-спектроскопии было показано, что введение -ОН и -СООН групп в макромолекулы приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия и образованию водородных связей (сдвиг полосы в области  $3400\text{ см}^{-1}$ ).

Изучена протонная проводимость при 100% влажности различных пленок, сформированных в одинаковых условиях при последующей термообработке в диапазоне температур от 150 до 300°C. Сополимеры устойчивы при кипячении в воде. Введение карбоксилсодержащих фрагментов в полимерную цепь приводит к повышению протонной проводимости, однако гомополимер с -СООН группами не является устойчивым в исследуемых средах. С другой стороны, его термическая дегидроциклизация при 300°C приводит к образованию стабильной пленки, протонная проводимость которой при комнатной температуре и 100% влажности составляет  $1,43 \pm 0,16 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$ .

1. Lebedeva G., Kononova S., Kruchinina E., Vlasova E., Gofman I., Bol'shakov M., Romashkova K. // J. Appl. Polym. Sci. 2022. V. 139. № 16. e51978.

**ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ МИНЕРАЛА  
ЛЕЙТОНИТА  $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$   
(ВУЛКАН ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА, РОССИЯ)**

Демина С.В.<sup>1,2</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>, Вергасова Л.П.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт вулканологии и сейсмологии, Камчатка, Россия

demina.sofiya@bk.ru

Лейтонит – редкий сульфатный минерал с химической формулой  $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$  был обнаружен на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого Толбачинского Трещинного извержения (БТТИ). Минерал лейтонит впервые был обнаружен в самом большом в мире медном руднике в Чили – Чикуймата [1], где его образование связывают с условиями пониженной кислотности. Также, в [2] связывают условия образования лейтонита с кислыми растворами при высоких температурах.

Проведено комплексное исследование минерала с привлечением методов энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (EDX), порошковой рентгенографии и инфракрасной спектроскопии. Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе  $C2/c$ ,  $a = 11.467$  (5),  $b = 7.454$  (2),  $c = 10.017$  (4) Å,  $\beta = 125.2$  (4),  $V = 700.8$  (4) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Эмпирическая формула лейтонита  $K_{2.23}Ca_{2.02}Cu_{0.87}Al_{0.03}S_{3.98}O_{16} \cdot 2H_2O$ .

Фундаментальным строительным блоком минерала является полиэдр  $CaO_8$ , связанный по вершинам и ребрам с шестью тетраэдрами  $SO_4$ . Такие структурные единицы, связываясь через ребра и вершины тетраэдров, образуют трехмерный каркас, в полостях которого находятся позиции меди с малой заселенностью, молекулы воды и атомы калия.

По интерпретации данных порошковой терморентгенографии в низкотемпературном интервале лейтонит испытывает отрицательное линейное термическое расширение, в т.ч. при температурах выше 0 °С, что может являться практически-значимым результатом в целях поиска и разработки перспективных минералоподобных аналогов магнетострикционных материалов для приложений спинтроники.

1. Palache C. Leightonite, a new sulfate of copper from Chile // American Mineralogist. 1938. V. 23. P. 34-37.

2. Keller P., Bartelke W. Tsumeb! New minerals and their associations // The Mineralogical Record. 1982. V. 12. P. 137-147.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-77-00069) и с использованием оборудования ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ.*

# НОВЫЕ КРАСНОИЗЛУЧАЮЩИЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$

Демина С.В.<sup>1,2</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Поволоцкий А.В.<sup>3</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

demina.sofiya@bk.ru

В данной работе исследованы новые красноизлучающие люминофоры.

Новые твердые растворы  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$ ) были получены кристаллизацией из стекла. Ранее впервые были расшифрована кристаллическая структура бората  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ , изучено его термическое поведение [1], была получена стеклокерамика на его основе [2], изучена фотолюминесценция стеклокерамики  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ , допированной ионами  $\text{Eu}^{3+}$  [3], исследованы новые настраиваемые красноизлучающие люминофоры, рассмотрена корреляция между кристаллической структурой и оптическими свойствами [4]. Ожидается, что бораты состава  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$  могут использоваться как перспективные красноизлучающие люминофоры в случае содопирования ионами  $\text{Sm}^{3+}$  [5]. Таким образом, передача энергии между  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  важна для регулирования свойств фотолюминесценции.

Борат  $\text{BaVi}_2\text{B}_2\text{O}_7$  кристаллизуется в гексагональной сингонии пространственной группе  $P6_3$ ,  $a = 5.3378(8)$ ,  $c = 13.583(2)$  Å,  $V = 335.15(9)$  Å<sup>3</sup>. Кристаллическая структура содержит изолированные треугольники  $\text{VO}_3$ , ориентированные в плоскости  $ab$ . Катионы Ba и Vi практически статистически распределены по трем независимым позициям, которые расщеплены на Ba и Vi подпозиции.

Образцы ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ ) гомогенны, после концентрации  $x = 0.3$  происходит достижение предела изоморфной емкости.

Зависимости параметров элементарной ячейки от концентрации  $\text{Sm}^{3+}$  показывают монотонное уменьшение параметров  $a$ ,  $c$ ,  $V$ , что связано с различием ионных радиусов Vi и Sm. Выдвинуто предположение о том, что ограниченная смесимость твердых растворов  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$  носит структурно-зависимый характер.

По результатам анализа спектров возбуждения люминесценции, возбуждение на длине волны 601 нм было выбрано оптимальным. Все полосы на спектрах люминесценции соответствуют излучательным переходам ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . Максимальная интенсивность люминесценции наблюдается у бората состава  $\text{BaVi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ .

1. Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н., Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Уголков В.Л. Кристаллические структуры и термическое расширение твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Vi}_2\text{B}_2\text{O}_7$  // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42, №4. С. 469-482.

2. Шаблинский А.П., Дроздова И.А., Волков С.Н., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С. Получение и исследование стеклокерамики в системе  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Vi}_2\text{B}_2\text{O}_7$  // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38, № 6. С. 886-889.

3. Шаблинский А.П., Поволоцкий А.В., Дроздова И.А., Колесников И.Е., Бубнова Р.С. Новые люминесцентные стекломатериалы  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$  // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45, № 1. С. 85-91.

4. Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Kolesnikov I. E., Birjukov Y.P., Bubnova R.S., Avdontseva M.S., Demina S.V., Filatov S.K. Novel red-emitting color-tunable phosphors  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$  ( $x = 0-0.40$ ): study of the crystal structure and luminescence // Journal of Solid State Chemistry. 2022. V. 307. 122837.

5. Wua L., Baia Y., Wua Li, Yia H., Konga Y., Zhangb Yi, Xua J.  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  codoped  $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ : a red-emitting phosphor with improved thermal stability // The Royal Society of Chemistry 20xx, 2017. P. 1-9.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00317) и с использованием оборудования ресурсного центра "Рентгенодифракционные методы исследования" Научного парка СПбГУ.*

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЕЙ, НАНОПОРОШКОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

Дюскина Д.А.<sup>1</sup>, Калинина М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов "Прометей" имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
randkald@mail.ru

Использование водорода и топливных элементов, являющихся основой так называемой водородно-ориентированной экономики, открывает совершенно уникальный путь получения «безопасной» энергии, выработка которой не влияет на климат и обеспечивает повышение эффективности использования энергии. В связи с этим, актуальными и своевременными являются разработки компонентов для среднетемпературных топливных элементов, которые могут быть использованы для генерации электроэнергии с применением в качестве топлива любых углеводородов, преобразованных в синтез-газ ( $\text{H}_2\text{-CO}$ ).

Жидкофазными методами синтеза: методом совместного осаждения гидроксидов и совместной кристаллизации азотнокислых солей синтезированы высокодисперсные мезопористые порошки состава:  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20, 0,25$ ), обладающие удельным объемом пор  $0,030 - 0,111 \text{ см}^3/\text{г}$  и площадью удельной поверхности  $7,40 - 119,26 \text{ м}^2/\text{г}$ . На их основе получены керамические наноматериалы заданного состава с ОКР  $\sim 69 - 88 \text{ нм}$  ( $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Керамика, полученная с использованием двух методов синтеза, является однофазной и обладает кубической структурой типа флюорита с параметром кристаллической решетки  $a = 5,4545$ .

В результате измерения удельной электропроводности было выявлено, что образцы с содержанием  $10\text{--}15\%$  оксида неодима обладают наиболее высокой проводимостью. При больших концентрациях оксида неодима проводимость уменьшается. Такой эффект может быть связан с тем, что подвижные кислородные вакансии могут образовывать «квазихимические комплексы» между ионом  $\text{Nd}^{3+}$  и кислородной вакансией  $\text{V}_\text{O}^\bullet$ . Это приводит к тому, что число подвижных вакансий уменьшается и, как следствие, снижается электропроводность образцов. Образцы, полученные методом соосаждения, имеют более высокие значения удельной электропроводности, наибольшей проводимостью  $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0,48 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$  с числами переноса  $t_i = 0,90\text{--}0,80$  обладает керамика состава  $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,15}$ .

По своим физико-химическим свойствам (плотность, пористость, электрофизические свойства) полученные керамические материалы перспективны в качестве твердооксидных электролитов среднетемпературных топливных элементов.

## ГИДРОФИЛЬНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ НАНОЧАСТИЦЫ $\text{SiO}_2$

Евдокимова Е.Н.<sup>1</sup>, Кондратенко Ю.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
Ekaterin4-evdokimova@yandex.ru

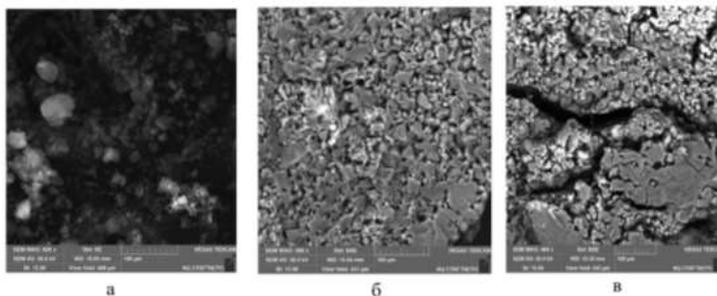
Одним из перспективных направлений решения проблемы биообращения является разработка защитных полимерных покрытий с гидрофильными добавками.

Тонкая водная пленка, которая образуется на поверхности таких материалов, препятствует прикреплению микро- и макроорганизмов [1]. Наночастицы  $\text{SiO}_2$  благодаря наличию множества поверхностных гидроксильных групп являются перспективной экологически безопасной добавкой для повышения гидрофильных свойств покрытий. Дополнительная модификация легкодоступного  $\text{SiO}_2$  полярными группами с последующим введением в составы полимерных покрытий является крайне актуальным подходом к получению гидрофильных и супергидрофильных покрытий. Одним из способов гидрофилизации поверхности  $\text{SiO}_2$  является введение полиэтиленгликоля (PEG). Молекулы PEG обладают высокой гидрофильностью благодаря наличию полярных гидроксильных групп и способности образовывать водородные связи с молекулами воды.

Цель данного исследования – изучить влияние модифицированных PEG наночастиц  $\text{SiO}_2$  на гидрофильные свойства эпоксидного покрытия.

На первом этапе были синтезированы  $\text{SiO}_2$ -PEG наночастицы с использованием двухстадийной методики [2]. Для модификации был использован PEG с молекулярной массой 2000, 6000 и 10000 г/моль. На первой стадии был получен связующий агент в результате взаимодействия PEG с 3-(Триэтоксисилил) пропилизотиоцианатом при мольном соотношении 1:1,5 соответственно. Вторая стадия заключалась во взаимодействии наночастиц  $\text{SiO}_2$  с полученным на первой стадии связующим агентом. Образование модифицированных наночастиц  $\text{SiO}_2$  было подтверждено методом ИК-Фурье спектроскопии. При переходе от  $\text{SiO}_2$  к  $\text{SiO}_2$ -PEG в ИК спектрах появляются новые полосы в области  $2900\text{-}2700\text{ см}^{-1}$ , связанные с валентными колебаниями  $\nu(\text{CH}_2)$  групп PEG. Слабая полоса в области  $1720\text{ см}^{-1}$  характерна для колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  уретанового фрагмента. Полосы в области  $1500\text{-}1250\text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям групп  $\delta(\text{NH})$ ,  $\delta(\text{OH})$ ,  $\delta(\text{CO})$  и  $\delta(\text{CH})$ .

Строение наночастиц  $\text{SiO}_2$ -PEG было исследовано с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 1). После модификации существенно изменяется морфология частиц, формируется более плотная структура по сравнению с исходными наночастицами  $\text{SiO}_2$ .



**Рис. 1.** СЭМ-изображения наночастиц  $\text{SiO}_2$ : а –  $\text{SiO}_2$  не модифицированный; б –  $\text{SiO}_2$ -PEG 6000; в –  $\text{SiO}_2$ -PEG 10000

На втором этапе модифицированные  $\text{SiO}_2$ -PEG наночастицы были введены в состав циклоалифатической эпоксидной матрицы в количестве 20-40 масс. %. Было обнаружено, что твердость полученных покрытий варьируется в диапазоне 0,12-0,64 усл.ед., значения краевого угла смачивания (КУС) изменяются в интервале  $26\text{-}55^\circ$ . Наименьший КУС ( $26^\circ$ ) показал состав с содержанием частиц  $\text{SiO}_2$ -PEG 10000 в

количестве 40 масс. %.

Для повышения устойчивости к коррозии и усиления физико-механических свойств в состав композиции были введены слюда-мусковит (15 масс. %) и  $\text{TiO}_2$  (5 масс. %). Содержание наночастиц  $\text{SiO}_2$ -PEG2000/6000/10000 составило 30 масс. %. Введение наполнителей не привело к существенному повышению значений КУС, которые варьировались в интервале 30-36°.

Для дальнейшего изучения устойчивости к атмосферной коррозии и биообрастанию в условиях влажного тропического климата был выбран состав с содержанием наночастиц  $\text{SiO}_2$ -PEG 6000 в количестве 30 масс.% и наполнителями: слюда-мусковит (15 масс.%) и  $\text{TiO}_2$  (5 масс.%).

1. Nurioglu A.G., Esteves A.C., de With G. Non-toxic, non-biocide-release antifouling coatings based on molecular structure design for marine applications // Journal of Materials Chemistry B. 2015. № 3(32). P. 6547-6570.

2. Lin B., Zhou S. Poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles for highly hydrophilic acrylic-based polyurethane coatings // Progress in Organic Coatings. 2017. № 106. P. 145-154.

*Работа выполнена в рамках темы НИР ГС ИХС РАН № 0081-2022-0005.*

## **ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ pH НА ФОРМИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ СО СТРУКТУРОЙ ВЕЙЛЕНДИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

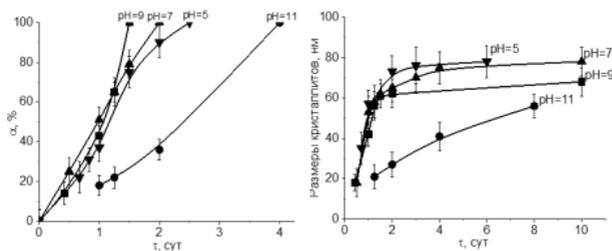
Еловигов Д.П.

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет имени В.И. Ленина,  
Санкт-Петербург, Россия  
syncdima@mail.ru*

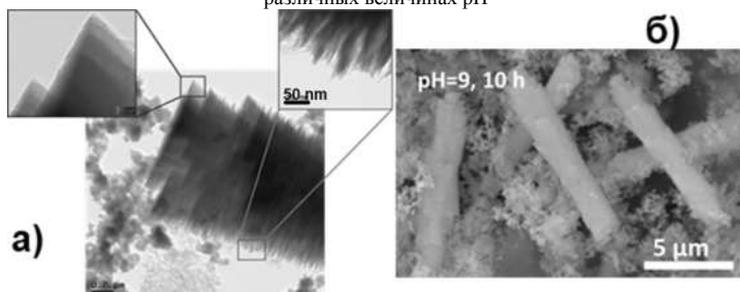
В последние годы наблюдается активное изучение природных минералов и разработка новых функциональных материалов и технологий на основе их синтетических индивидуальных соединений. Такой интерес, в первую очередь, обусловлен возможностью получения новых соединений с уникальными свойствами [1]. Фосфаты надгруппы алуниита представляют собой обширный класс неорганических соединений с химической формулой  $AB_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ , где  $A$  – Ce, La, Nb, Sm, Ca, Sr, Pb, Ba, Bi и  $B$  – Al, Fe, V, схожих по своим структурным параметрам кристаллической решетки, сингонии (тригональная/гексагональная), пространственной группе ( $R\bar{3}m$ ) и представляют собой кристаллы с геометрией тригонального скаленоэдра [2]. Актуальность получения и исследования таких фосфатов заключается в перспективе использования их в качестве матриц для токсичных и радиоактивных отходов, вследствие их гибкой кристаллохимии, термической устойчивости и высокой способности к ионным замещениям токсичных Hg, As, Tl, Sb, Cr, Ni, Ca, радиоактивных K, Sr, Th, U, Ra, Pb и редкоземельных элементов [3, 4].

Впервые в лабораторных условиях было получено соединение  $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  со структурой минерала вейлендита и методом Ритвельда уточнены параметры элементарной ячейки ( $a = 6.99608(5)$ ,  $c = 16.1495(4)$  Å) [5].

Представляет интерес исследования влияния величины pH на формирование соединения  $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ , рост кристаллитов и частиц, морфологию и состав, кинетику образования кристаллической фазы.



**Рис. 1.** Зависимость массовой доли фазы ( $\alpha$ ) соединения  $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  и размеров кристаллитов от продолжительности изотермической выдержки ( $\tau$ ) в гидротермальных условиях при различных величинах pH



**Рис. 2.** Изображения ПЭМ (а) и СЭМ (б) образца, полученного при pH 9 и 10 часах изотермической выдержки

Используя аналогичную методику при pH 5, 7, 9 и 11 были получены и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, СЭМ, ПЭМ, ИК – спектроскопии и пикнометрии микрокристаллические образцы соединения  $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  со структурой вейлендита. Проведен анализ кинетики образования соединения в гидротермальных условиях при различных pH. Установлено, что формирование соединения происходит через образование промежуточной кристаллической фазы - тригональной модификации  $\text{BiPO}_4$ , и аморфной фазы.

Зависимость размеров кристаллитов от продолжительности изотермической выдержки была рассчитана методом Холла для рефлексов 101, 113, 024 и 303.

1. Kotova O. New adsorbent materials on the base of minerals and industrial waste. // Materials Science and Engineering. 2019. V. 613.
2. Bayliss, P. et al. Alunite supergroup: recommended nomenclature. // Mineralogical Magazine. 2010. V. 5. P. 919.
3. Owen D.N. et al. REE-, Sr-, Ca-aluminum-phosphate-sulfate minerals of the alunite supergroup and their role as hosts for radionuclides. // J. Amer. Mineral. 2019. V. 104. №. 12. P. 1806-1819.
4. Kolitsch U., Pring A. Crystal chemistry of the crandallite, beudantite and alunite groups: a review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. // J. Mineralog. And Petrolog. Sci. 2001. V. 96. P. 67.
5. Еловиков Д.П. и др. Формирование соединения  $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  со структурой вейлендита в гидротермальных условиях. // ЖНХ. 2022. Т. 67. №. 6. С. 782-793.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-13-00260). Автор выражает благодарность О.В. Проскуриной и В.В. Гусарову за помощь в обсуждении полученных результатов.*

## СИНТЕЗ, ФОРМИРОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ ФАЗ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Еникеева М.О.<sup>1,2</sup>, Яковлева А.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
odin2tri45678@gmail.com

Минералоподобные материалы на основе ортофосфатов редкоземельных элементов обладают рядом преимуществ: высокой температурой плавления (до 2345К) [1], высокой изоморфной емкостью, устойчивостью к агрессивным средам и радиационным повреждениям. Наночастицы на основе ортофосфатов РЗЭ перспективны в качестве композитов, функциональных материалов, катализаторов, термобарьерных покрытий, гелей, сорбентов, матрицы для люминофоров.

Несмотря на зависимость кристаллической структуры ортофосфатов от величины ионного радиуса РЗЭ, существует ряд неопределенностей, требующих подробного исследования процесса формирования структур: монацита, ксенотима, рабдофана и черчита. Например, кристаллизация ортофосфата иттрия возможна (из «тяжелой» подгруппы РЗЭ), как в структурах ксенотима и черчита, так и рабдофана [2].

Исследование направлено на изучение особенностей формирования и свойства фаз в системах  $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$  и  $\text{YPO}_4\text{-GdPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ .

Для получения нанокристаллических минералоподобных материалов используется следующая группа методов: гидротермальный синтез, гидротермально-микроволновой синтез, осаждение и микрореакторный синтез.

В работе приводятся результаты исследования фаз переменного состава методами РФА, СЭМ, ПЭМ на основе ксенотима, монацита и рабдофана в низкотемпературной области синтеза, особенностей структуры рабдофана наночастиц  $\text{Y}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{PO}_4\cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$  и их термического поведения, получены термические и механические свойства керамики, полученной на основе твердого раствора со структурой монацита.

1. Галахов Ф.Ю. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: справочник. Вып. 5. Двойные системы. Часть 2. Л.: Наука, 1987. 287 с.

2. Mezentseva L., Osipov A., et al. Synthesis and Thermal Behavior of Nanopowders in  $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ ,  $\text{LaPO}_4\text{-LuPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$  and  $\text{YPO}_4\text{-ScPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$  // *Nanomed Res J.* 2017. V.6. № 1. 00145.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-13-00260). Автор выражает благодарность Проскуриной О.В. и Гусарову В.В. за помощь в интерпретации полученных результатов.*

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ GAGG:Ce СО СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Ермакова Л.В., Карпюк П.В., Дубов В.В., Соколов П.С., Кузнецова Д.Е.,  
Досовицкий Г.А.

НИИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, Москва, Россия  
ermakova@irea.org.ru

Керамика на основе гадолиний-алюминий-галлиевого граната ( $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ , GAGG), допированного церием, обладает высокой плотностью, химической и радиационной стойкостью, а также высоким световыходом и быстрой кинетикой сцинтилляции [1]. Такие свойства позволяют рассматривать GAGG:Ce как

перспективный материал для люминесцентных и сцинтилляционных приложений, в частности, в качестве детекторов или люминофоров для источников освещения [2].

Трехмерная печать методом стереолитографии позволяет получать керамические изделия сложной формы с высоким пространственным разрешением, что может быть важно в областях, которые требуют применения миниатюрных образцов с высокими требованиями к качеству поверхности. В основе метода лежит послойная полимеризация фоточувствительных керамических суспензий под действием УФ-излучения с последующим удалением из полученных сырцов органической основы и высокотемпературным спеканием [3]. Все эти процессы, в сумме с характеристиками исходного порошка, могут оказывать значительное влияние на сцинтилляционные и прочие характеристики конечной керамики.

В связи с этим целью работы являлось исследование возможности получения методом стереолитографии керамических образцов на основе порошков сложных оксидов со структурой граната с оптимальными сцинтилляционными характеристиками относительно керамики, полученной традиционными методами (например, прессованием).

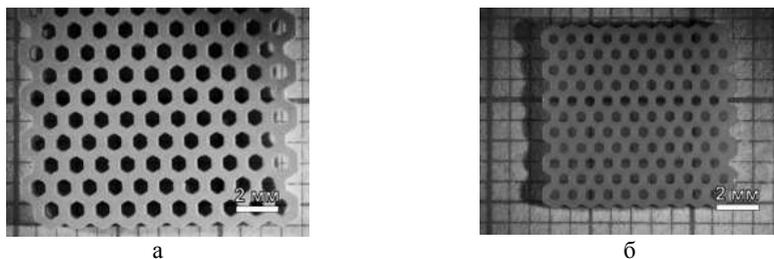
В качестве керамического наполнителя суспензий в работе использовали полученные методом обратного осаждения порошки  $Gd_{2,988}Ce_{0,012}Al_2Ga_3O_{12}$ , отожженные в интервале температур 1150 – 1300°C. Основным компонентом органической основы был выбран 1,6-гександиол диакрилат (Sigma Aldrich, США), для активации реакции радикальной полимеризации использовали этилфенил (2,4,6-триметилбензол) фосфинат. В качестве диспергирующей добавки применяли DISPERBYK 2152 (BYK, Германия). Полимеризацию суспензий проводили на настольном DLP 3D-принтере Autodesk Ember ( $\lambda = 405$  нм,  $W = 16,5$  мВт/см<sup>2</sup>) открытой архитектуры [3]. Удаление органического связующего производили на воздухе до 500°C со скоростью 0,5 °C/мин с последующим высокотемпературным спеканием в атмосфере кислорода.

За счет малой площади поверхности исходных порошков и оптимизированного количества дисперсанта, применение добавки DISPERBYK 2152 позволило получить суспензии с вязкостью менее 0,5 Па·с.

Условия печати сырцов определяли по зависимости толщины слоя от дозы энергии УФ-излучения, полученной путем полимеризации небольших дисков при различном времени засвечивания. Выбранная толщина слоя составила 50 мкм, что с учетом некоторого избытка для лучшей адгезии слоев между собой соответствовало дозе 82 мДж/см<sup>2</sup>.

Полученные керамические образцы (рис. 1) представляли собой периодическую структуру с гексагональными отверстиями размером около 500 мкм. Керамика обладала высокой (до 99%) плотностью относительно монокристалла, усадка после спекания составила 30 %. Каких-либо внешних дефектов или расслоений в образцах не наблюдалось.

Исследование сцинтилляционных свойств керамики проводили путем сопоставления амплитудных спектров напечатанных образцов со спектрами аналогичных по составу и условиям термообработки компактов, полученных методом одноосного прессования. Значительного влияния температуры обработки исходного порошка на сцинтилляционные характеристики выявлено не было, кроме того, величина световых выходов спрессованных образцов и образцов, полученных стереолитографией, сошлась в пределах погрешности и составила 16325 фотонов/МэВ.



**Рис. 1.** Микрофотографии сырца (а) и керамики (б) GAGG:Ce

1. Kamada K., Yanagida T., Pejchal J. et al. Crystal Growth and Scintillation Properties of Ce Doped  $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$  Single Crystals // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2012. Т. 59. № 5. С. 2112-2115.

2. Korjik M., Alenkov V., Borisevich A et al. Significant improvement of GAGG:Ce based scintillation detector performance with temperature decrease // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2017. Т. 871. С. 42-46.

3. Komissarenko D. A., Sokolov P. S., Evstigneeva A. D. et al. DLP 3D printing of scandia-stabilized zirconia ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2021. Т. 41. № 1. С. 684-690.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-13-00172) в НИЦ «Курчатовский институт-ИРЕА» <https://rscf.ru/project/22-13-00172/>*

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ И ГИДРОКСИАЛКИЛАМИНОВ

Завьялова Д.А.<sup>1,2</sup>, Кондратенко Ю.А.<sup>1</sup>, Кочина Т.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
starshova18@gmail.com

Металл-органические каркасные структуры (МОКС) представляют собой координационные полимеры, состоящие из ионов или кластеров металлов, связанных с органическими лигандами. На протяжении последних десятилетий МОКС вызывают все больший научный интерес за счет разнообразия областей применения: катализ, хранение/разделение газов, оптика, адсорбция и др.

Ведущей стратегией в разработке МОКС является выбор подходящих мультидентатных органических лигандов. В данной работе в качестве лигандов был выбран класс гидроксикалиламинов и пиромеллитовая кислота ( $H_4Pm$ ). Внутрикмплексные соединения гидроксикалиламинов с солями металлов получили название гидрометаллатраны. Выбор пиромеллитовой кислоты был обусловлен тем, что благодаря содержанию четырех карбоксильных групп данная кислота широко используется в синтезе координационных соединений полимерной структуры, обладающих адсорбционной, каталитической и противовирусной активностью [1].

Целью данной работы является синтез и исследование новых МОКС на основе полиидентатных гидроксикалиламинов и аниона пиромеллитовой кислоты. В качестве исходных гидроксикалиламинов были использованы трис(2-гидроксипропил)амин (ТРА), бис(2-гидроксиэтил)аминотрис (гидроксиметил)метан (BIS-TRIS) и трис (гидроксиметил)аминометан (TRIS).

На первом этапе работы взаимодействием водного раствора пиромеллитата натрия ( $\text{Na}_4\text{Prm}$ ) с неорганическими солями были синтезированы  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  пиромеллитаты общей формулы  $[\text{M}_2(\text{Prm})\cdot n\text{H}_2\text{O}]_n$ . Кристаллическая структура пиромеллитата кобальта (II)  $[\text{Co}_3(\mu\text{-ONa})_6(\text{Prm})_3(\text{H}_2\text{O})_{18}]_n$  была изучена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Синтезированный комплекс является полимерным гетероядерным и содержит три атома кобальта и шесть атомов натрия. Каждый атом кобальта гексакоординирован четырьмя карбоксилатными группами Prm лиганда и двумя молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Атомы Na также проявляют октаэдрическую геометрию. Карбоксилатные группы пиромеллитат аниона, образуя координационные связи с атомами кобальта, выступают мостиковыми лигандами, что приводит к формированию полимерной структуры.

На втором этапе было изучено взаимодействие синтезированных пиромеллитатов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  с гидроксиалкиламинами: TPA, TRIS и BIS-TRIS. Строение и свойства полученных комплексов были исследованы методами ИК, электронной спектроскопии, масс-спектрометрии, элементарным и термическим анализом. Методом РСА были установлены кристаллические структуры комплексов пиромеллитата  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  с лигандом BIS-TRIS. Согласно полученным данным эти соединения являются биядерными комплексами с общей формулой  $[\text{M}_2(\text{Prm})(\text{BIS-TRIS})_2](\text{H}_2\text{O})_n$ .

Адсорбция ионов тяжелых металлов была изучена на примере нерастворимого в воде комплекса  $[\text{Co}_3(\mu\text{-ONa})_6(\text{Prm})_3(\text{H}_2\text{O})_{18}]_n$ . В качестве модельного раствора был выбран водный раствор нитрата свинца (II) (конц. 200-800 мг/л). Известно, что ионы  $\text{Pb}^{2+}$  являются высокотоксичными и распространенными загрязнителями окружающей среды. Обнаружено, что в диапазоне концентраций 200-600 мг/л процент удаления  $\text{Pb}^{2+}$  достигал максимальных значений. Как известно, адсорбция ионов тяжелых металлов МОКС реализуется, в том числе за счет образования новых координационных связей с участием лигандов МОКС. Вероятно, атомы кислорода Prm лиганда способствуют хелатированию ионов свинца (II). При последующем увеличении концентрации до 800 мг/л степень извлечения  $\text{Pb}^{2+}$  резко снижалась, вероятно, ввиду заполнения всех активных центров адсорбции молекулы  $[\text{Co}_3(\mu\text{-ONa})_6(\text{Prm})_3(\text{H}_2\text{O})_{18}]_n$ .

Для определения потенциала адсорбции комплексов пиромеллитатов с гидроксиалкиламинами был использован DFT подход. В качестве модельного комплекса был выбран  $[\text{Ni}_2(\text{Prm})(\text{BIS-TRIS})_2](\text{H}_2\text{O})_3$ . Данный комплекс относится к органическим каркасным структурам, в которых полимерные цепи образуются за счет водородных связей, а молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  способствуют стабилизации структуры. Были рассмотрены две стратегии адсорбции свинца (II). Согласно первой,  $\text{Pb}^{2+}$  проникает в поры адсорбента и удерживается благодаря хелатированию двумя молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Вторая стратегия адсорбции подразумевает обмен молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{Pb}^{2+}$ . В данном случае ионы свинца координированы карбоксилатной группой Prm и двумя молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, были синтезированы комплексы  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  пиромеллитовой кислоты, относящиеся к представителям МОКС, и изучено их взаимодействие с гидроксиалкиламинами. Проведенные исследования продемонстрировали потенциальную способность синтезированных МОКС  $[\text{Co}_3(\mu\text{-ONa})_6(\text{Prm})_3(\text{H}_2\text{O})_{18}]_n$  и  $[\text{Ni}_2(\text{Prm})(\text{BIS-TRIS})_2](\text{H}_2\text{O})_3$  к адсорбции ионов тяжелых металлов.

1. Karabach Y.Y., Kirillov A.M., et al. Copper(II) coordination polymers derived from triethanolamine and pyromellitic acid for bioinspired mild peroxidative oxidation of cyclohexane // J. of Inorganic

Biochemistry. 2008. V. 102. P.1190-1194.

2. Kondratenko Y.A., Zavyalova D.A., Arseniev M.Y., et al. Pyromellitate Ligand as Building Blocks in the Synthesis of Metal–Organic Frameworks with Hydroxyalkylamines // Crystal Growth & Design. 2022.

*Работа выполнена в рамках темы НИР ГС ИХС РАН № 0081-2022-0005. Авторы выражают благодарность с.н.с. ЛИН ИХС РАН, к.х.н. Арсентьеву М.Ю. за проведение квантово-химических расчетов и помощь при интерпретации полученных результатов.*

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ ЖЕЛЕЗА (II)

Иванова А.А.<sup>1,2</sup>, Храпова Е.К.<sup>2</sup>, Красилин А.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия  
ivanova.anastasia.0411@mail.ru

Объектом исследования были выбраны слоистые гидросиликаты железа с общей химической формулой  $\text{Fe}^{2+}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  со структурой хризотила, которые благодаря размерному несоответствию октаэдрического (на основе  $\text{Fe}^{2+}$ ) и тетраэдрического (на основе  $\text{Si}^{4+}$ ) подслоёв обладают способностью к изгибу и сворачиванию в нанотрубки и наносвитки [1, 2].

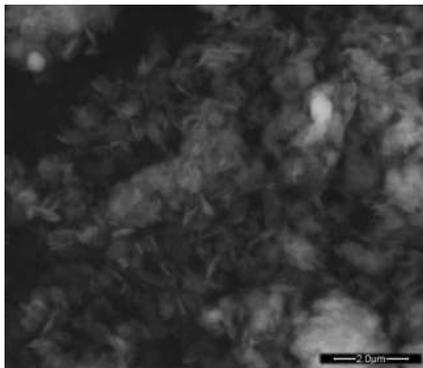
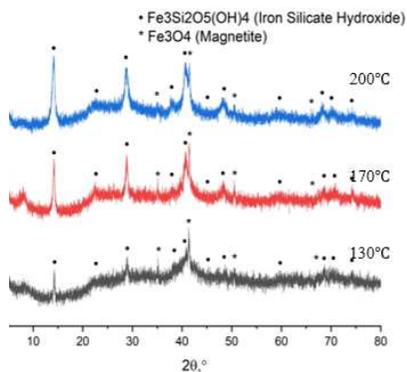
Синтез гидросиликатов железа производился в бескислородной среде – аргоновой или аргон-водородной атмосфере в перчаточном боксе и с использованием (на всех этапах синтеза) деаэрированной воды, получаемой в боксе путём перегонки 5 масс.% раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в токе аргона, с последующим вакуумированием. Содержание кислорода внутри бокса контролировалось газоанализатором ПКГ-4 В и составляло  $0,0\pm 0,4$  об.%. Содержание растворенного кислорода в приготовленной воде контролировалось с помощью оксиметра WaterLiner WDO-74 и составляло  $0,0\pm 0,2$  мг/л.

Для приготовления исходной композиции использовали сульфат железа (II) –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , аморфный диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  (аэросил марки А-300) и гидроксид натрия – NaOH. Аэросил диспергировали в растворе 0,1 М NaOH. Затем по каплям при постоянном перемешивании добавляли раствор сульфата железа до достижения расчётного стехиометрического соотношения  $\text{Fe}:\text{Si} = 3:2$ . Суспензию (исходную композицию) подвергали отмывке методом декантации.

Было опробовано два метода загрузки исходной композиции во фторопластовые тигли автоклава: в виде измельченного в агатовой ступке порошка после вакуумной сушки при 90°C и в виде свежесоаждённой суспензии. Аналогичным методом были синтезированы гидрогерманаты железа (II).

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

На рисунке 1 представлены результаты исследований образцов, в которых удалось получить фазу гидросиликата железа.



**Рис. 1.** а – Рентгеновские дифрактограммы образцов, синтезированных в аргон-водородной атмосфере; б – SEM-микрофотография гидросиликата железа в восстановительной аргон-водородной атмосфере, в гидротермальной среде состава (0,1 М NaOH + 0,3 М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) при 200°C в течение 72 часов

Присутствие примесной фазы (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) в образцах свидетельствует о частичном окислении железа (II).

На SEM-микрофотографии (рис. 1б) наблюдаются гексагональные пластинчатые частицы гидросиликата железа с линейным размером около 0,8 мкм.

На формирование гидросиликата железа (II) сильное влияние оказывала гидротермальная среда, а также температура гидротермальной обработки, повышение которой приводило к росту получаемых частиц.

1. Krasilin, A.A.; Khrapova, E.K.; Maslennikova T.P. Cation doping approach for nanotubular hydrosilicates curvature control and related applications // Crystals. 2020. V. 10. № 654. doi:10.3390/cryst10080654.

2. Корыткова Э.Н. и др. Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg-Fe-гидросиликатов // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52, № 3. С. 388-394.

## ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Каймонов М.Р.<sup>1</sup>, Сафронова Т.В.<sup>1</sup>, Тихомирова И.Н.<sup>2</sup>, Шаталова Т.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Факультет Наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

M.R.Kaimonov@yandex.ru

Существует необходимость в разработке функциональных материалов отечественного производства, особенно это важно в современном медицинском материаловедении. По литературным данным перспективно использовать композиционные материалы на основе биостекла марки Bioglass 45S5 совместно с широко известными фосфатами кальция – гидроксиапатита (ГАП) и трикальцийфосфата (ТКФ), т.к. такие материалы демонстрируют высокую эффективность в испытаниях *in vitro* и *in vivo*. Подходы получения данных композитов многостадийны и энергозатратны, тем не менее, их можно оптимизировать и упростить.

В данной работе был рассмотрен способ получения функциональной керамики в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  на основе неорганических полимеров с кальцийфосфатным наполнителем, и изучены свойства полученных керамических материалов.

Керамические материалы были получены в результате обжига отвержденных высококонцентрированных суспензий на основе водного раствора силиката натрия (ВРСН), с силикатным модулем  $n$  ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) = 2.87, и синтетических фосфатов кальция (ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) и ТКФ  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). ВРСН выступал в роли связующего и прекурсора неорганической полимерной матрицы, а также одного из прекурсора целевой керамической фазы.

Керамические материалы после термообработки в диапазоне температур 500–1100°C включали биосовместимые фазы, широко изученные в литературе.

Установлено, что увеличение температуры с 500°C до 1100°C приводит к увеличению прочности на сжатие керамических образцов с 7.2 МПа до 31.6 МПа (геометрическая плотность уменьшалась с 1,71 г/см<sup>3</sup> до 1,15 г/см<sup>3</sup>) и с 31.1 МПа до 43.5 МПа (геометрическая плотность находилась в диапазоне 1,44–1,46 г/см<sup>3</sup>) для составов с наполнителем ГАП и с наполнителем ТКФ соответственно, что связано с процессами фазообразования, которые заканчиваются при 1100°C.

Таким образом, керамика, полученная в настоящей работе на основе водного раствора силиката натрия и фосфатов кальция (ГАП, ТКФ), состоит из биосовместимых фаз, демонстрирует высокую прочность на сжатие и перспективность использования водного раствора силиката натрия в медицинском материаловедении.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-03-00550.*

## **1D ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ИРИДИЯ(III)**

**Киселева М.А.<sup>1,2</sup>, Беззубов С.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*marina.kiseleva@chemistry.msu.ru*

В настоящее время соединения, содержащие переходные металлы и иод, находят применение в качестве полу- и сверхпроводящих материалов, а также в фотовольтаике. Так, органонеорганические иодиды свинца демонстрируют наибольшую эффективность в перовскитных солнечных элементах. В таких устройствах поликристаллическая пленка  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{PbI}_3$  ответственна за поглощение света и разделение заряда. Недостатком таких материалов служит неустойчивость к влаге и температуре.

В нашей лаборатории были получены уникальные 1D циклометаллированные полимеры иридия(III) с мостиковыми трийодид-анионами. Предварительные результаты показали, что данные соединения характеризуются простотой получения, высокой термической устойчивостью, не разрушаются при длительном хранении на воздухе.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение новых координационных полимеров с перспективой их возможного применения в фотовольтаике. В качестве модельных объектов использовались соединения, содержащий 2-фенилпиридин и 2-арилбензимидазолы в составе циклометаллируемого остова. Образование полимеров в виде монокристаллов позволяет охарактеризовать их при помощи РСА и РФА. Использование этих методов в совокупности с ТГА/ДСК

предоставляет возможность выявить корреляции структура – термическая устойчивость. Анализ упаковок установил ключевую роль C–H...π и Cl...π взаимодействий на температуру разложения исследуемых веществ.

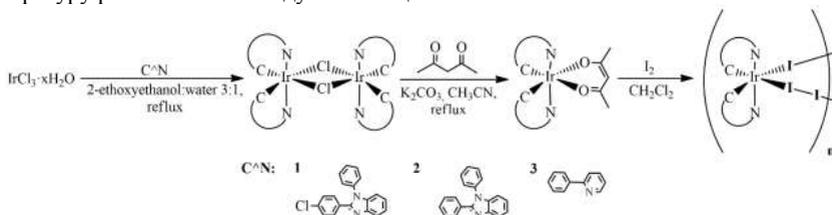


Рис 1. Схема синтеза 1D циклометаллируемых полимеров иридия(III)

## СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МЕМБРАНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ПОВТОРЯЮЩЕМСЯ ЗВЕНЕ N,N-ДИСУЛЬФОНИМИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

Козьякова Д.С.<sup>1</sup>, Сапегин Д.А.<sup>2</sup>, Кононова С.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия  
daryakozyakova5@yandex.uy

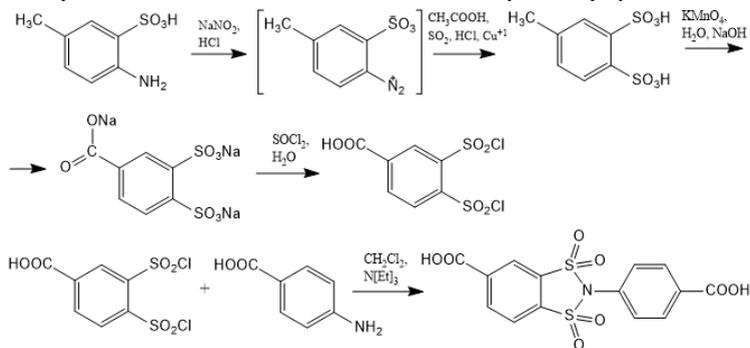
На сегодняшний день мембранология является одной из наиболее активно развивающихся областей химического материаловедения. Диффузионные разделительные процессы, в основе которых лежит использование селективно-проницаемых мембран, позволяют решить ряд технических задач, к которым можно отнести: обеспечение возможности получения и переработки технологических газов, эффективную очистку газовых смесей в технологии нефте- и газодобычи, а также во множестве биотехнологических задач. Производительность и селективно-транспортные свойства мембран являются ключевыми факторами, определяющими эффективность и применимость таких процессов к решению конкретных практических задач [1]. В связи с этим, является актуальной разработка новых отечественных материалов – высокоэффективных газоразделительных и первапорационных мембран.

Настоящее исследование нацелено на разработку методики получения нового мономера, содержащего N,N-дисульфонимидную группу. Введение данной группы в поликонденсационный полимер способствует изменению характерной надмолекулярной упаковки полимера в пленке, а также увеличению ее гидрофильности; и, предположительно, способствует увеличению свободного объема.

Из литературы известны синтезы, которые привели к получению стабильных соединений, содержащих сульфонимидный цикл [2, 3]. Исходя из литературных данных, есть основания предполагать, что синтезированный полиимид будет иметь не только сверхвысокое значение свободного объема, а значит, большую проницаемость, но и обладать большим значением селективности.

В рамках данной работы необходимо было предложить путь синтеза мономера, содержащего N,N-дисульфонимидный фрагмент, для хорошо известной реакции

низкотемпературной поликонденсации [4, 5]. Синтез такого мономера представляет собой сложную многоэтапную задачу. С учетом анализа литературных данных, был разработан новый путь синтеза, состоящий из четырех стадий (рис. 1). На первом этапе проводили реакцию диазотирования, в ходе которой было получено соединение – 4-метилбензол-1,2-дисульфонная кислота; на втором этапе – реакцию окисления с получением 3,4-дисульфобензоата натрия. На третьем этапе проводили реакцию хлорирования с получением 3,4-(хлорсульфонит) бензойной кислоты. На четвертом этапе проводили реакцию амидирования с получением конечного продукта – 4-карбокси-N-(п-карбоксифенил)-бензол-1,2-дисульфонимида. Методами спектрального анализа было доказано химическое строение промежуточных продуктов, которые были выделены с применением колоночной и тонкослойной хроматографии.



**Рис. 1.** Синтез 4-карбокси-N-(п-карбоксифенил)-бензол-1,2-дисульфонимида

Проведенное исследование показало, что целевой дихлорангидрид (мономер для получения полиамидодисульфонимидов реакцией поликонденсации) впервые синтезирован по разработанной многостадийной методике. Таким образом, предпринята попытка получения мономера для синтеза поликонденсационных полимеров нового класса ароматических полиамидодисульфонимидов, перспективных для формирования диффузионных мембран.

1. Baker R.W. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology/ Industrial & Engineering Chemistry Research. 2002, V. 41, № 6. P. 1393-1411.
2. Barbero M., Berto S., Cadamuro S. et al. Catalytic properties and acidity of 1,2-benzenedisulfonimide and some of its derivatives. An experimental and computational study // Tetrahedron. 2013. P. 3212-3217.
3. Sørbye K., Tautermann C., Carlsen P. et al. N,N-1,2-Benzenedisulfonylimide, a new cyclic leaving group for the stereoselective nucleophilic substitution of amines // Tetrahedron: Asymmetry. 1998. P. 681-689.
4. Lebedeva G., Kononova S., Kruchimina E. et al. Novel hydroxyl-containing and thermodehydrocyclizable polycondensation polymers for multifunctional materials: synthesis, properties, application // Applied Polymer Science. 2021.
5. Kononova S., Kuznetsov D., Gubanov G. et al. New membrane-forming aromatic co-poly(amide-imide)s: influence of the chemical structure on the morphological, thermal and transport properties // Membranes. 2022. P. 1-20.

# СИНТЕЗ ПОРОШКОВ И ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА И ГАФНОНА, СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ МИНЕРАЛОВ

Колесниченко Е.А., Ковальчук Н.А., Осипов А.В.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
ielizaveta@bk.ru

Керамические композиты на основе структурных типов циркона ( $ZrSiO_4$ ) и гафнона ( $HfSiO_4$ ) перспективны для использования в качестве иммобилизующих матриц для включения в них отдельных изотопов актинид-редкоземельной фракции (высокоактивных отходов, ВАО).

Работа посвящена синтезу порошков-прекурсоров для получения композитов  $(1-x)ZrSiO_4-xHfO_2$ , где  $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 1.0$ , и  $(1-x)ZrSiO_4-xHfSiO_4$ , где  $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ , и изучению их физико-химических свойств.

Для этой цели разработана оригинальная золь-гель методика синтеза нанопорошков-прекурсоров  $H_2SiO_3-ZrO(OH)_2$  и  $Hf(OH)_4$  или  $H_2SiO_3-ZrO(OH)_2$  и  $H_2SiO_3-Hf(OH)_4$  с использованием приема обратного осаждения. Методика близка описанной в работах [1, 2].

Исходными веществами служили  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , ТЭОС,  $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $NH_4OH$  и дистиллированная вода.

Синтезированные порошки-прекурсоры  $(1-x)ZrSiO_4-xHf(OH)_4$  подвергали предварительной термообработке, а затем спекали при температурах 1000 и 1200°C для получения керамических композитов  $(1-x)ZrSiO_4-xHfO_2$ .

Анализ продуктов синтеза и спекания проводили методом РФА; изучение термического поведения – методом ДСК/ТГ. Микротвердость керамических композитов измеряли по методу Виккерса.

При осаждении синтезированные порошки  $(1-x)ZrSiO_4-xHf(OH)_4$  и  $(1-x)ZrSiO_4-xHfSiO_4$  рентгеноаморфны (рис. 1, 2); дальнейшая термообработка композиций  $(1-x)ZrSiO_4-xHf(OH)_4$  приводит к образованию рентгеноаморфных порошков  $(1-x)ZrSiO_4-xHfO_2$  (рис. 3, 1–3) или слабо закристаллизованных (рис. 3, 4–7). После обжига при 1000°C 24 ч величины микротвердости керамических композитов  $(1-x)ZrSiO_4-xHfO_2$  растут в диапазоне от 7.5 для циркона до 13.2 ГПа для оксида гафния.

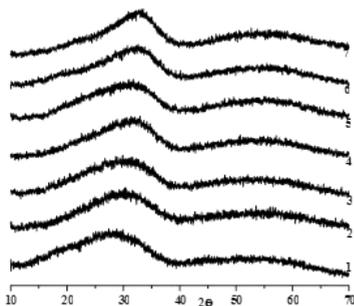


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков  $(1-x)ZrSiO_4-xHf(OH)_4$ , где  $x = 0.0(1); 0.2(2); 0.3(3); 0.5(4); 0.7(5); 0.8(6); 1.0(7)$

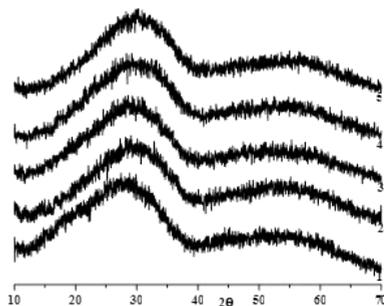
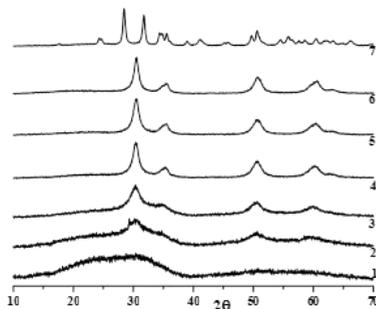
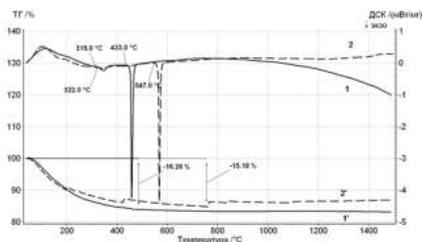


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков  $(1-x)ZrSiO_4-xHfSiO_4$ , где  $x = 0.0(1); 0.3(2); 0.5(3); 0.7(4); 1.0(5)$

В системе  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfSiO}_4$  ожидается серия непрерывных твердых растворов (тетрагональной сингонии), поскольку силикаты циркония и гафния изоструктурны. На рис. 4 показаны кривые ДСК/ТГ порошков  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и  $\text{Hf}(\text{OH})_4$ . Сильные экзотермические эффекты соответствуют, по-видимому, началу кристаллизации оксидов циркония и гафния после потери воды и разложения гидроксидов.



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы порошков  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ , где  $x = 0.0(1); 0.2(2); 0.3(3); 0.5(4); 0.7(5); 0.8(6); 1.0(7)$ , после обжига при  $850^\circ\text{C}$  2 ч.



**Рис. 4.** Кривые ДСК порошков  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  (1) и  $\text{Hf}(\text{OH})_4$  (2) и соответствующие им кривые ТГ (1' и 2')

1. Mezentseva L., Osipov A., Ugol'kov V. et al. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on  $\text{LaPO}_4$  with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  additions. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. № 2. P. 427-441.

2. Зайка А.П., Иванова П.И., Осипов А.В., Мезенцева Л.П. Золь-гель синтез наноразмерных порошков и получение керамических композитов на основе циркона и оксида циркония. // Сборник тез. докл., Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», СПб: ООО «Издательство «ЛЕМА». 2021. С. 80-82.

*Работа выполнена по бюджетной программе Института химии силикатов РАН при поддержке Министерства образования и науки РФ (Проект № 0081-2022-0008).*

## НАНОЧАСТИЦЫ $\text{Gd-SnO}_2$ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ: СИНТЕЗ И УПРАВЛЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Колоколов Д.С., Фомкина А.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
Kokolov.D@gmail.com*

Циклические органические соединения (ЦОС) представляет угрозу для жизни и здоровья человека и окружающей среды. Современные методы очистки не позволяют избежать попадания ЦОС в блоки очистных сооружений и сточные воды; проблема их загрязнения в данный момент стоит очень остро. Процесс очистки должен быть экологичным, дешевым и не требовать применения сложного оборудования, поэтому активное внимание исследователей направлено на изучение процессов утилизации ЦОС с использованием явления их фотокаталитического разложения в присутствии

наночастиц (не)допированных широкозонных полупроводников под действием УФ или видимого излучения.

Диоксид олова – это широкозонный полупроводник, имеет структуру типа рутила, которая толерантна к замещениям, что позволяет использовать ее в качестве матрицы для допирования. Проведенные нами работы показали [1-3], что для допированных Zн-элементами сферических наночастиц диоксида олова на эффективность фотодegradации ЦОС влияет количество кислородных вакансий и дефектов в структуре фотокатализаторов. Также было установлено [4, 5], что гидротермальная обработка приводит к изменению формы наночастиц, которая, в свою очередь, оказывает значительное влияние на фотокаталитическую активность материала за счет формирования активированного комплекса загрязнитель – поверхность наночастиц.

В связи с этим, данная работа посвящена синтезу наночастиц различной формы допированного гадолинием диоксида олова и изучению влияния их структурных параметров и формы на фотокаталитическую активность при разложении модельного красителя метиленового голубого. В данной работе в качестве допанта был выбран  $Gd^{3+}$ .

Получены две концентрационные серии (5, 15 и 25 мол.% допанта) наночастиц  $Gd-SnO_2$  различной морфологии: сферическая при помощи метода соосаждения и кубическая с использованием последующей гидротермальной обработки. По данным РФА дополнительных фаз не обнаружено, гадолиний полностью вошел в структуру матрицы, о чем свидетельствует отсутствие его следов в надосадочных жидкостях. Степень окисления допанта подтверждена методом РФЭС. Форма и размер частиц охарактеризованы методом ПЭМ и измерением удельной поверхности по методу БЭТ, состав поверхности изучен методом ИК-спектроскопии. Структурные параметры наночастиц – количество кислородных вакансий и дефектов – оценены из спектров РФЭС и комбинационного рассеяния, соответственно, с использованием разработанных нами методик. Количество вакансий и дефектов при одной и той же концентрации допанта ожидаемо меньше для образцов после гидротермальной обработки, а образцы с 15 мол.% допанта демонстрируют максимальные значения этих параметров. Определенные из спектров поглощения значения запрещенной зоны для всех образцов составляют около 3.8 эВ. С использованием оригинального подхода квантово-химически определено положение допанта в кристаллической структуре матрицы, рассчитаны зонная структура и плотность состояний для всех образцов; показано наличие в запрещенной зоне дополнительных энергетических уровней, обеспечивающих их фотокаталитическую активность под действием видимого излучения.

Фотокаталитическую активность полученных наночастиц изучали под действием видимого излучения (коммерчески доступная лампа Onlight). Установлено, что эффективность фотокатализа выше в случае сферических наночастиц и зависит от структурных параметров; оптимальный образец с 25 мол.% допанта позволяет за 60 минут провести разложение 86% красителя.

Таким образом, используя разработанные подходы к получению наночастиц допированных широкозонных полупроводников, возможно достижение максимально эффективного разложения органических загрязнителей с помощью доступных технических средств.

1. Podurets A.A., Beletskii E.V., et al. Vis-driven Cu-SnO<sub>2</sub> nanoparticles for water remediation – Enhancing of photocatalytic efficiency and other defect-related properties // Materials Chemistry and Physics. V. 290. 126589.

2. Podurets A., Khalidova M., et al. Experimental and Computational Study of Ni-doped SnO<sub>2</sub> as a Photocatalyst and Antibacterial Agent for Water Remediation: the Way for a Rational Design // Journal of Alloys and Compounds. V. 926, 166950.

3. Podurets A., Odegova V., et al. The strategy for organic dye and antibiotic photocatalytic removal for water remediation in an example of Co-SnO<sub>2</sub> nanoparticles // Journal of Hazardous Materials. V. 436. 129035.

4. Kolesnikov I.E., Kolokolov D.S., et al. Morphology and doping concentration effect on the luminescence properties of SnO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds. V. 822. 153640.

5. Kolokolov D.S., et al. SnO<sub>2</sub> nanoparticles with different aspect ratio and structural parameters: fabrication, photocatalytic efficiency dependences and fast organic dyes degradation // Applied Surface Science. V. 599. 153943.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00762 А «Разработка подходов к компьютерному моделированию процессов роста наночастиц из растворов: теоретическое и экспериментальное исследование на примере диоксида олова – материала с фотокаталитической активностью»). Исследования были проведены на базе ресурсных центров: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава и вещества», «Оптические и лазерные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ.*

## **БИОСОВМЕСТИМЫЕ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПИГМЕНТЫ ОРАНЖЕВО-КРАСНОЙ ОКРАСКИ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА**

**Колоколова Н.Д., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А.,  
Осмоловская О.М.**

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
dmdv.natalie@gmail.com*

Высокая популярность мультифункциональных средств, сочетающих в себе декоративные и уходовые функции, привлекает к себе пристальное внимание разработчиков косметических средств. Для разработки формулы, сочетающей в себе сразу две функции, мы предлагаем использовать гидроксипатит, обладающий антивозрастным действием и выступающего в качестве компонента, придающего продукту окраску (пигмента). Для получения богатой цветовой палитры маскирующих средств, гидроксипатит может быть допирован различными 3d-элементами.

Настоящая работа сфокусирована на получении оранжево-красной палитры для чего допирование проводилось с использованием железа в различных степенях окисления. Дополнительное допирование цвета достигалось путем изменения морфологии наночастиц гидроксипатита путем варьирования источника гидроксил-ионов.

По данным РФА все образцы, кроме образца, полученного в присутствии Fe<sup>2+</sup>, представляют собой монофазный продукт с количеством допанта около 15 мол.% по данным АЭС-ИСП. Согласно данным ПЭМ и БЭТ, образцы представляют собой вытянутые монокристаллические наночастицы стержнеобразной формы, размеры которых составляют 6-10 нм на 29-44 нм. Степени окисления железа в образцах подтверждены методом РФЭС. По данным ИК-спектроскопии, введение допанта не оказывает значительного влияния на поверхностный состав образцов.

Визуально все полученные образцы представляли собой цветовую гамму от светло-оранжевого до кирпично-красного цвета. Возможность использования наночастиц как пигментов была оценена путем анализа спектров поглощения и

отражения. Было показано, что запрещенная зона уменьшается до 2 эВ во всех образцах. Спектры демонстрируют выраженное поглощение от 250 до 400 (550) нм, что определяет цвет полученных образцов и позволяет рекомендовать их как блокаторы УФ-излучения.

Таким образом, показано, что путем изменения условий синтеза можно получить мультифункциональные пигменты широкого диапазона цветов с anti-age эффектом и УФ-защитой.

*Научные исследования проводились на оборудовании Научного парка СПбГУ: «РДМИ», «МАСВ», «ОЛМИВ», «ФМИП», РЦ «Нанотехнологии».*

## **ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})$ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ $\text{SiO}_2$**

**Конон М.Ю.<sup>1</sup>, Семенова Е.А.<sup>1</sup>, Бразовская Е.Ю.<sup>1</sup>, Полякова И.Г.<sup>1</sup>,  
Осипов А.А.<sup>2</sup>, Дикая Л.Ф.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Институт минералогии УрО РАН, Миасс, Россия*

*marina-konon@mail.ru*

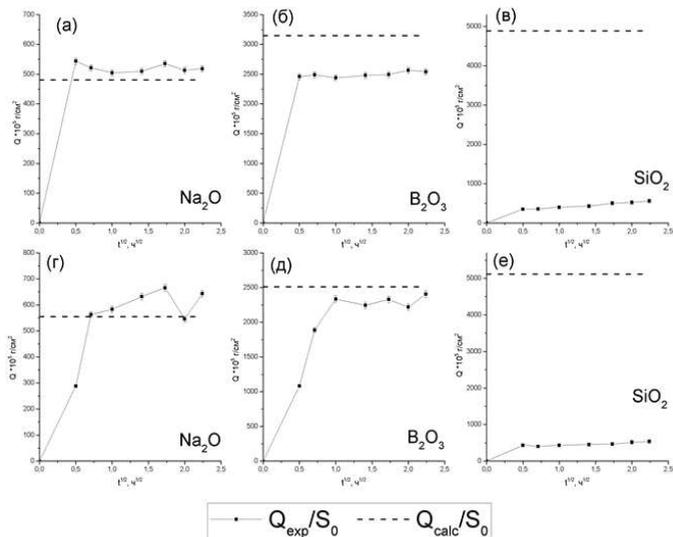
Данная работа является продолжением исследования фазового разделения и физико-химических свойств стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  с различным содержанием  $\text{SiO}_2$  (55-65 мол. %), начатого в [1, 2], и посвящена изучению их химической устойчивости к водным растворам соляной кислоты. В качестве объектов изучения были выбраны стекла с постоянным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  – 6 мол. % и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 8 мол. %. Последовательное увеличение концентрации кремнезема происходит взамен оксида бора.

Стекла были синтезированы методом варки из шихты в платиновых тиглях в силиковой печи с механическим перемешиванием расплава при температуре 1320–1500°C на воздухе в течение 2-3 ч в зависимости от концентрации  $\text{SiO}_2$ , после чего были отожжены в муфельной печи при температуре 510–550°C. После отжига стекла были термообработаны для инициации процесса фазового разделения при температуре 550°C в течение 24 ч. Двухфазные стекла были изучены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и Рамановской спектроскопии. Была изучена кинетика перехода компонентов двухфазного стекла (Na, B, Si, Fe) в кислотный раствор при выщелачивании в 3М водном растворе HCl при кипячении. В ходе кислотной проработки были получены пористые стекла (ПС), структурные характеристики и морфология пор которых исследовалась путем анализа равновесных изотерм адсорбции и десорбции азота при температуре жидкого азота (77 К), полученных с помощью прибора «Quantachrome NOVA 1200e» фирмы «Quantachrome Instruments, USA». Сравнение полученных результатов проводили с результатами, для натриевоборосиликатного (НБС) стекла без добавок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  состава (по анализу, мол. %)  $5.76\text{Na}_2\text{O} \cdot 33.69\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60.55\text{SiO}_2$  (обозначение 6/60), исследованного ранее в [3].

Установлено, что содержание кремнезема в стекле не влияет на эффективный коэффициент диффузии ( $D^*$ ) ионов Na, B и Fe ( $D^*_{\text{Na}} \sim 3.3 \cdot 10^{-7}$ ,  $D^*_{\text{B}}$  и  $D^*_{\text{Fe}} \sim 2.5 \cdot 10^{-7}$ ). Значения  $D^*_{\text{Na}}$  и  $D^*_{\text{B}}$  для железосодержащих стекол также не отличается от параметров стекла 6/60. При увеличении концентрации  $\text{SiO}_2$  в исходном стекле наблюдается слабое понижение процентного выхода  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в выщелачивающий раствор (со 100% для стекла 6/55-8 до 80% для стекла 6/65-8), также установлено уменьшение объема пор (от 0.45 до

0.30 см<sup>3</sup>/г), пористости (от 50 до 40%) и среднего диаметра пор (с 22 до 4 нм), но увеличение площади удельной поверхности ( $S_{уд.}$ , м<sup>2</sup>/г) ПС (с 51 до 132 м<sup>2</sup>/г).

Введение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в НБС стекло не сказывается на процентном выходе компонентов в выщелачивающий раствор (рис. 1), а также на объеме пор и пористости стекла, но приводит к увеличению  $S_{уд.}$  в 3 раза (28 м<sup>2</sup>/г для стекла 6/60 и 84 м<sup>2</sup>/г для стекла 6/60-8), а также к уменьшению среднего диаметра пор (40 нм для стекла 6/60 и 14 нм для стекла 6/60-8).



**Рис. 1.** Кинетические зависимости выхода компонентов стекла (Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) в выщелачивающий раствор для НБС стекла без добавок Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6/60 (а, б, в) и для железосодержащего НБС стекла 6/60-8 (г, д, е).

Показано, что после выщелачивания кристаллическая фаза магнетита остается в каркасе ПС только в стеклах с содержанием SiO<sub>2</sub> ≥ 65 мол. %. Менее этой концентрации кремнезема ПС практически рентгеноаморфны (наблюдаются лишь следовые количества магнетита).

1. Конон М.Ю., Полякова И.Г., Столяр С.В., Анфимова И.Н. Кристаллизация в стеклах системы Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием SiO<sub>2</sub> // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 1-5.

2. Konon M.Yu., Stolyar S.V., Semenova E.A., Dikaya L.F., Kurilenko L.N., Simonenko N.P., Simonenko T.L. Physicochemical properties of glasses of the Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system with a varying SiO<sub>2</sub> content // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. № 6. P. 702-707.

3. Столяр С.В., Конон М.Ю., Дроздова И.А., Анфимова И.Н. Критерий оценки двухфазности стекол системы Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> по данным дилатометрии // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 391-396.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)). Авторы выражают благодарность к.х.н. Куриленко Л. Н. и Анфимовой И. Н. за помощь в проведении исследований.*

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТИЛЛУЭЛЛИТА, $\text{CeBSiO}_5$

Копылова Ю.О.<sup>1,2</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1,2</sup>, Уголков В.Л.<sup>2</sup>, Обозова Е.Д.<sup>3</sup>, Залесский В.Г.<sup>3</sup>, Лушников С.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
yuliua.kopylova@gmail.com

Стиллуэллит является достаточно редким минералом, однако его открытие стимулировало разработку нового класса стиллуэллитоподобных материалов с полезными электрическими и оптическими свойствами [1–2]. В настоящей работе природный стиллуэллит (идеализированная формула –  $\text{CeBSiO}_5$ ) с месторождения Дара-и-Пиоз (Таджикистан) был изучен методами монокристалльной и порошковой рентгенографии в широком диапазоне температур, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, также были проанализированы его диэлектрические свойства. Исследованные фрагменты крупного монокристалла стиллуэллита относительно однородны по химическому составу, среди редкоземельных элементов преобладает церий. Усредненная формула минерала может быть записана как  $\text{Ce}_{0.51}\text{La}_{0.38}\text{Nd}_{0.08}\text{Pr}_{0.03}\text{BSiO}_5$ . Основными составляющими структуры стиллуэллита являются тетраэдры ( $\text{BO}_4$ ) и ( $\text{SiO}_4$ ), а также многогранники лантаноидов. Группировки ( $\text{SiO}_4$ ) и ( $\text{BO}_4$ ) образуют цепочки, параллельные оси  $c$ , которые связываются между собой ионами редких земель [3, 4].

Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры по данным монокристалльной дифрактометрии в целом совпадает с порошковыми данными, однако на монокристаллах менее проявлена область отрицательного расширения в интервале температур 500–750 °С, соответствующая перестройке структуры. По-видимому, это связано с процессами окисления церия, которые более активно происходят в порошке и менее заметны на кристалле, снятом в капилляре. Распад стиллуэллита начинается около 1000 °С с образованием  $(\text{RE})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и  $\text{CeO}_2$ , что подтверждает предположение об окислении церия. Следует отметить, что область отрицательного или близкого к нулевому теплового расширения в плоскости (001) характерна для стиллуэллитоподобных структур и обычно связана с полиморфным превращением из полярной пространственной группы  $P3_1$  в неполярную  $P3_12$  [3, 5].

Диэлектрические характеристики были измерены с использованием ориентированной перпендикулярно оси  $3_1$  монокристаллической пластины ( $3 \times 3 \times 1$  мм). Измерения показывают аномалию диэлектрических характеристик около 480 °С, аналогичную другим исследованным синтетическим соединениям типа стиллуэллита, хотя форма максимумов достаточно уширена, что не характерно для типа превращения «сегнетоэлектрик — диэлектрик». Более того, форма диэлектрических петель при комнатной температуре не позволяет предположить наличие полярности в исследованной нами пластине.

Преобразование кристаллической структуры стиллуэллита, включая позиции атомов и деформации координационных полиэдров катионов, было проанализировано в интервале от -180 до 1000 °С. По данным монокристалльной дифрактометрии в интервале температур от -180 до 400 °С позиция одного из атомов кислорода в тетраэдре  $\text{BO}_4$  расщепляется на две субпозиции с заселенностью 0,5 каждая. При

нагревании расщепление  $O_{1/2}-O_{1/2}$  значительно уменьшается с 0,91 до 0,61 Å. При 380 °С тепловые эллипсоиды расщепленных частей этого кислорода выглядят очень уплощенными в направлении связи  $O_{1/2}-O_{1/2}$ . Выше 400 °С расщепленные атомы О настолько сближены, что уже невозможно считать эту позицию расщепленной. Промежуточное состояние структуры характерно для области температур, где структура стиллуэллита сжимается в плоскости (001), перпендикулярной винтовой оси. Уточнение структуры стиллуэллита на монокристалле показало, что средние длины связей в полиэдрах  $TO_4$  ( $T = B, Si$ ) практически не изменяются при нагреве, в то время как координационный полиэдр РЗЭ увеличивается.

Таким образом, мы уточнили структуру как ЛТ неупорядоченной, так и НТ упорядоченной фазы в рамках неполярной пространственной группы  $P3_12$ . Высокотемпературное превращение стиллуэллита связано с некоторым отрицательным тепловым расширением вдоль оси, вызванным процессом порядок-беспорядок в кристалле. Поведение при высоких температурах и процесс разложения обусловлены частичным окислением церия.

1. Juwari H.K., White W.B. Luminescence of rare earth borosilicates with the stillwellite and related structures // Materials Letters. 2010. V. 64. № 15. P. 1751-1754.
2. Thao T.T., Hongwei Yu, Rondinelli J.M., et. al. Deep Ultraviolet Nonlinear Optical Materials // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 15. P. 5238-5258.
3. Burns P.C., Hawthorne F.C., MacDonald D.J., et. al. The crystal structure of stillwellite // Can. Mineral. 1993. V. 31. P. 147-152.
4. Voronkov A.A., Pyatenko Y.A. X-ray diffraction study of the atomic structure of stillwellite  $CeBO[SiO_4]$  // Sov. Phys. Crystallogr. 1967. V. 12. P. 214-220.
5. Ono Ya., Takayama K., Kajitani T. X-Ray Diffraction Study of  $LaBSiO_5$  // J. Phys. Soc. JPN. 1996. V. 65. P. 3224-3228.

*Авторы приносят благодарность профессору И.В. Пекову за образцы минералов и ресурсным центром «Рентгенодифракционных методов исследований», «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного университета за возможность осуществления исследований и вычислений. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (22-27-00430).*

## НАНОСВИТКИ ГИДРОСИЛИКАТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ

### **MgO-NiO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

**Котова М.Е.<sup>1,2</sup>, Масленникова Т.П.<sup>1,2</sup>, Гусаров В.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия

kotovamaria715@gmail.com

Благодаря особенностям строения, морфологии, размерам и наличию ряда уникальных свойств гидросиликатные нанотрубки со структурой хризотила вызывают существенный интерес у исследователей. Структурно нанотубулярные гидросиликаты магния и никеля состоят из двух несоразмерных слоев. Один из слоев представляет собой кремний-кислородные тетраэдры, на вершинах этих тетраэдров расположен второй слой, состоящий из гидроксильных групп и ионов металла [1]. Доказано, что гидросиликаты обладают хорошей адгезионной и адсорбционной способностью [2], высокой механической прочностью на разрыв по оси волокна [3] и способностью выдерживать повышенные температуры. Синтетический гидросиликат магния является

перспективным материалом в качестве добавки в композиционных мембранах первапорационного назначения. Такие мембраны обладают проницаемостью по отношению к полярным жидкостям и сниженную проницаемость к неполярным. Они механически прочные и подходят для тонкой очистки при повышенной температуре среды [4]. Добавление гидросиликата никеля в состав наноматериала приводит к улучшению его электропроводности и каталитической активности [5].

На данный момент многие аспекты остаются малоизученными, такие как, процесс формирования, строение и свойства наночастиц в системе  $\text{MgO-NiO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Поэтому синтез, изучение строения и морфологии магний-никелевых гидросиликатов стало актуальной темой для данной работы.

В работе были синтезированы нанотрубчатые силикаты  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  и  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , где  $x = 0.1; 0.2 \dots 0.9$ . Для синтеза использовали смеси  $\text{SiO}_2$  с  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{OH})_2$  (гидроксиды были получены методом химического осаждения и соосаждения из хлоридов соответствующих металлов). Условия проведения синтеза были следующие: температура составляла  $350^\circ\text{C}$ ; давление – 70 МПа, продолжительность гидротермальной обработки – 24 ч; концентрация щелочной среды 1.5 масс. % NaOH. По окончании синтеза продукты гидротермальной обработки отмывали от щелочных компонентов дистиллированной водой. После этого проводили их сушку в термостате при температуре  $100^\circ\text{C}$ .

Полученные образцы после сушки подвергали физико-химическим исследованиям: энергодисперсионному рентгеновскому анализу, рентгеновскому дифракционному анализу, электронно-микроскопическому анализу, комплексному термическому анализу и анализу удельной площади поверхности. С помощью данных исследований определяли химический состав, структуру и размеры синтезированных объектов, а также их термические свойства.

По данным элементного анализа образцов гидросиликатов выявлено превышение содержания никеля по сравнению с их номинальным составом и отсутствие примесей элементов, не значащихся в химической формуле гидросиликатов. Рентгеновский дифракционный анализ показал, что все образцы в системе  $\text{MgO-NiO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  являются однофазными и соответствуют фазе гидросиликата со структурой хризотила. С повышением содержания никеля в образцах все пики уширялись, что свидетельствовало об уменьшении размера частиц. По микроснимкам синтезированных образцов определена морфология частиц и их геометрические размеры. Гидросиликатные наночастицы представляли собой многослойные трубки, с полым каналом внутри. Длина нанотрубок варьировалась в широких пределах от 100 нм до 2000 нм. Среднее значение внешнего и внутреннего диаметра нанотрубок уменьшалось по мере увеличения содержания никеля в гидросиликате. Было исследовано термическое разложение образцов гидросиликатов при динамическом нагреве до  $1200^\circ\text{C}$ . Для образцов с повышенным содержанием магния выявлен выраженный экзотермический эффект, связанный с перекристаллизацией гидросиликата магния в форстерит, а эндотермические эффекты характерные для гидросиликата никеля имели меньшую интенсивность. По данным рентгеновского анализа после термических исследований, зафиксировано наличие в образцах таких фаз, как ортосиликат магния, ортосиликат никеля и оксид никеля. При этом с повышением содержания никеля в гидросиликатах образец становился более температуроустойчивым.

1. Evans Bernard W. The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable // International Geology Review. 2014. V. 46. № 6. P. 479-506.

2. Zhuang Y., Yang Y, Xiang G., Wang X. Magnesium silicate hollow nanostructures as highly efficient absorbents for toxic metal ions // The Journal of Physical Chemistry. 2009. V. 113. № 24. P. 10441-10445.

3. Liu K., Zhu B., Feng Q., Duan T. Novel transparent and flexible nanocomposite film prepared from chrysotile nanofibres // Materials Chemistry and Physics. 2013. V. 142. № 1. P. 412-419.

4. Кононова С. В., Э.Н. Корыткова, К.А. Ромашкова и др. Нанокompозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными наночастицами различной // Журнал прикладной химии. 2007. Т.80, № 12. С. 2064-2070.

5. Храпова Е.К., Ежов И.С., Румянцев А.М. и др. Нанотубулярный гидросиликат никеля и продукты его термического отжига в качестве анодных материалов литий-ионных аккумуляторов // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1317-1327.

*Работа выполнена при частичной поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0081-2022-0008).*

## **БЕНЗОДИТИОФЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОПРЯЖЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДОВО-ТРАНСПОРТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

Михеева А.Н.<sup>1</sup>, Теплякова М.М.<sup>1</sup>, Кузнецов И.Е.<sup>2</sup>, Сидельцев М.Е.<sup>2</sup>, Аккуратов А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черногловка, Россия

kusnetsovilja@gmail.com

Активные поиски альтернативных типов фотопреобразователей привело к созданию новых видов устройств - органические солнечные батареи (ОСБ) [1] и перовскитные солнечные батареи (ПСБ). Важным компонентом этих устройств являются сопряженные полимеры, выступающие в роли органических полупроводников п-типа, обеспечивающих преобразование света или экстракцию определенного типа зарядов из фотоактивного слоя [2]. Сопряженные полимеры на основе бензодитиофена обеспечивают одни из наиболее высоких характеристик в различных типах устройств [3]. Плоская и жесткая структура блока способствует получению планарных полимеров с высокой степенью сопряжения и высокими зарядово-транспортными характеристиками [4]. На основе этой молекулы нами была разработана группа сопряженных полимеров. Были исследованы оптоэлектронные свойства полимеров, а также они были использованы в качестве зарядово-транспортных материалов для перовскитных солнечных батарей. В оценочных экспериментах была достигнута эффективность более 15%, при этом есть уверенность, что дальнейшая оптимизация позволит существенно повысить эффективность.

1. Wei Y., Chen Z., Lu G., Yu N., et. al. Binary Organic Solar Cells Breaking 19% via Manipulating the Vertical Component Distribution // Advanced Materials. 2022. 2204718

2. Aryala U.K., Ahmadpour M., Turkovic V., Rubahn H.-G., et. al. 2D materials for organic and perovskite photovoltaics // Nano Energy. 2022. 106833.

3. Jing Y., Zhu X., Maier S., Heine T. 2D conjugated polymers: exploiting topological properties for the rational design of metal-free photocatalysts // Trends in Chemistry. 2022. 792.

4. Zheng B., Huo L., Li Y., Benzodithiophenedione-based polymers: recent advances in organic photovoltaics // NPG Asia Materials. 2020. V. 12. 3.

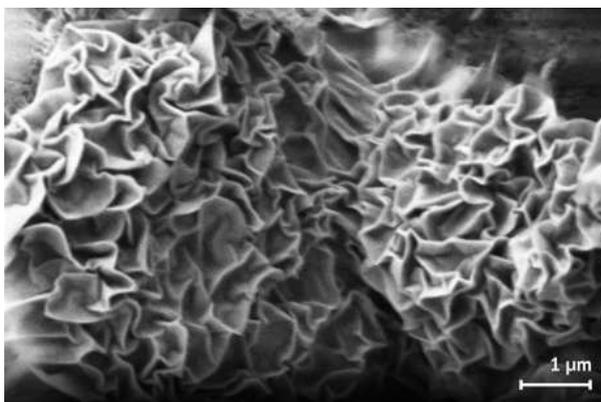
*Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект No. 20-03-00309), а также Министерством науки и высшего образования в рамках госзадания FFSG-2022-0004 (1022082200009-0-1.4.1;2.5.1)*

# РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧНОЙ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ СО СТРУКТУРОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Кузнецова А.А., Бразовская Е.Ю.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
nzuqa@mail.ru*

Монтмориллонит (ММТ) – глинистый минерал из группы смектитов подкласса слоистых силикатов с переменным химическим составом (рис. 1). Этот минерал обладает способностью к сильному набуханию благодаря своему строению и имеет ярко выраженные сорбционные и ионообменные свойства по сравнению с другими глинистыми минералами. Различные виды активации (ионный обмен, кислотная активация, пилларирование) улучшают и придают новые свойства ММТ глинам, что расширяет область их применения.



**Рис. 1.** Электронная микрофотография монтмориллонита

Монтмориллонит является эффективным сорбентом и может быть использован для извлечения загрязняющих веществ различной природы из водных сред, как сорбент медицинского назначения, как связующие в катализаторах крекинга, модельный катализатор для многих органических реакций, наполнитель для полимер-неорганических нанокомпозитов и др. При этом природный монтмориллонит до сих пор не используется в промышленности. Скорее всего, это связано с тем, что структура, свойства и состав природного монтмориллонита может значительно различаться и зависеть от производителя и исходного сырья. Таким образом, каталитические и сорбционные свойства этих материалов также могут отличаться от партии к партии. Поэтому получение и исследование синтетического монтмориллонита с заданными характеристиками (состав, размер частиц, сорбционные характеристики) является актуальной задачей и может способствовать развитию многих отраслей.

В литературе рассматривают три метода синтеза ММТ – гидротермальный синтез в нейтральной, щелочной и слабокислой среде. В работе [1] отмечено, что наиболее перспективным для разработки материалов с заданными характеристиками является метод синтеза в нейтральной среде, где в качестве прекурсоров использовали

высушенные гели соответствующих составов. Метод синтеза в кислой среде может быть использован как одностадийный способ получения ММТ. Кроме того, сорбционные свойства ММТ, полученного в кислой среде значительно уступают сорбционным свойствам ММТ, полученному в нейтральной среде. Указанный метод имел бы перспективы развития в случае его успешного проведения, так как по данным работы [2], позволяет осуществить снижение температуры синтеза до 220 °С. Поэтому целью работы является изучение влияния условий гидротермального синтеза, химического состава реакционной среды и исходных реагентов на качество и сорбционные характеристики монтмориллонитов, полученных в кислой среде.

В качестве объектов исследования были синтезированы ММТ следующих составов:

1.  $AlO - Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ;
2.  $Al_{1.0} - Na_{1.0}(Al_{1.0}Mg_{1.0})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ .

Использовано несколько подходов к проведению синтеза: гидротермальный синтез в нейтральной среде, синтез в слабокислой среде с варьированием температуры и продолжительности синтеза. Также для сравнения сорбционных свойств был использован коммерческий монтмориллонитом – К10.

Фазовый состав образцов исследован методом рентгенофазового анализа, пористые характеристики измерены методом низкотемпературной адсорбции, сорбционные свойства исследованы методом УФ-спектроскопии по отношению к модельному загрязнителю – метиленовому голубому (МГ). Синтез ММТ проводили в гидротермальных условиях в стальных автоклавах с платиновыми тиглями на 60 мл и тефлоновыми тиглями на 40 мл.

При синтезе ММТ в кислой среде в качестве реагентов используют смесь ацетатов натрия и магния, силикагель, растертый в порошок, оксид алюминия и воду. В работе исследуется возможность замены силикагеля на аморфный кремнезем марки Ultra C, который является отходом горнопромышленного производства. В случае успеха, данный подход позволит удешевить технологию синтеза ММТ и упростит перенос технологии на промышленные мощности.

1. Голубева О.Ю. Пористые алумосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа: дис. ... док. хим. наук: 02.00.04 – физическая химия, Санкт-Петербург, 2016 – 438 с.

2. Reinholdt M., Meihe-Brendle J., Delmotte L., Le Dred R., Tuilier M.H. Synthesis and characterization of montmorillonite-type phyllosilicates in a fluoride medium // Clay Minerals. 2005. V.40. P. 177-190.

## **ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЧАСТИЦ ПОРИСТЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЦИНКА**

Кузнецова А.С.<sup>1,2</sup>, Ермакова Л.Э.<sup>1</sup>, Коровина А.М.<sup>1</sup>, Гирсова М.А.<sup>2</sup>, Саратовский А.С.<sup>2</sup>,  
Куриленко Л.Н.<sup>2</sup>, Антропова Т.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
a\_kuznetsova95@mail.ru

Оксид цинка проявляет антисептические свойства и обладает фотокаталитической активностью. Использование в качестве матрицы макропористого стекла (МАП, размер пор 30-40 нм), которое обладает высокими значениями удельной поверхности и

адсорбционной способности, позволяет получить ZnO-содержащий композит, благоприятно сочетающий свойства макрообъекта ZnO и МАП. Такие композиты могут найти применение в специальных фотокаталитических приложениях, в частности, для очистки сточных вод, загрязненных органическими красителями, продуктами фармацевтической промышленности и пр.

Понимание механизма сорбционных процессов в водных растворах, определяющих степень модифицирования поверхности, основывается на информации о химическом составе, структурных и коллоидно-химических свойствах композитных материалов. В работе проведено исследование и сопоставление химического состава, структурных параметров и электрокинетического потенциала базовых МАП с характеристиками композита МАП+ZnO, а также зольей ZnO (промышленного и полученного в лабораторных условиях) на фоне 0.01 М раствора NaCl.

Композиты МАП+0.08ZnO и МАП+0.5ZnO получены путем пропитки силикатных МПС матриц растворами нитрата цинка различной концентрации и дальнейшей поэтапной термообработки для разложения соли до оксида цинка. Содержание цинка в композитах определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 1).

Таблица 1. Содержание цинка (мас. % в пересчете на ZnO) в композитах

	МАП+0.08ZnO	МАП+0.5ZnO
ААС	0.46	3.68
РФЛА	0.45	5.65

Формирование кристаллической фазы цинкита ZnO в образце МАП+0.5ZnO было подтверждено методом рентгенофазового анализа. Образец МАП+0.08ZnO рентгеноаморфный.

Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ ) рассчитывали из величин электрофоретической подвижности частиц  $U_e$  методом лазерного доплеровского электрофореза. Сопоставление зависимостей электрокинетического потенциала для промышленного ZnO и лабораторного образца ZnO (получен путем термолитиза нитрата цинка в соответствии с температурно-временным режимом, который использовался при изготовлении композитов) показало, что величины  $\zeta$ -потенциалов близки и изоэлектрическая точка лежит в интервале pH 9.2-9.5.

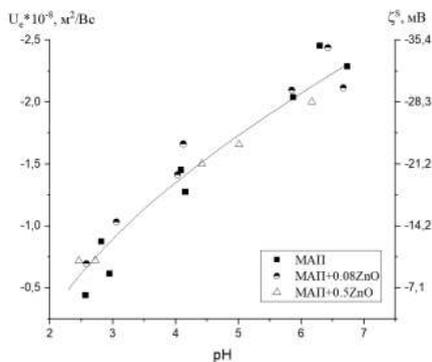


Рис. 1. Электрофоретическая подвижность и электрокинетический потенциал частиц исходных силикатных пористых МАП стекол и композитов МАП+0.08ZnO и МАП+0.5ZnO, содержащих различное количество оксида цинка

На рис. 1 видно, что введение небольшого количества (0.4-5.6 мас.%) положительно заряженного оксида цинка в силикатную пористую матрицу практически не сказывается на величинах электрокинетического потенциала на фоне 0.01 М растворов индифферентного электролита NaCl.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-03-00544а. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Физические методы исследования поверхности». Образцы исследуемых материалов синтезированы в ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).*

## НАНОПОРИСТЫЕ СТЕКЛА, СОДЕРЖАЩИЕ БРОМИД СЕРЕБРА: МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кузнецова А.С.<sup>1,2</sup>, Гирсова М.А.<sup>1</sup>, Ермакова Л.Э.<sup>2</sup>, Антропова Т.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

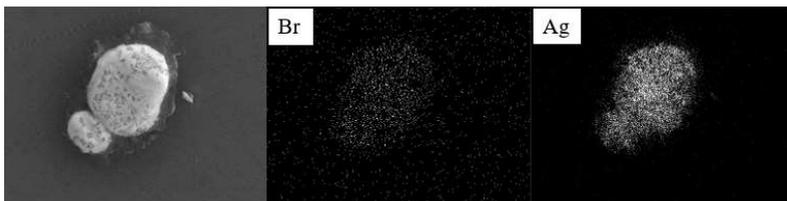
<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
a\_kuznetsova95@mail.ru

Изготовлены стеклообразные пористые материалы, легированные бромидом серебра, путем пропитки высококремнеземных нанопористых стекол (НПС) растворами нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  и бромида калия  $\text{KBr}$  [1].

Анализ изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К для НПС матрицы показал, что форма изотермы относится к IV типу по классификации Брунауэра. Распределение мезопор по размерам одномодален с максимумом 3 нм. Удельная поверхность составила 230 м<sup>2</sup>/г, общий объем пор – 0.136 см<sup>3</sup>/г.

Результаты химического анализа (атомно-абсорбционная спектроскопия) показали, что  $\text{AgBr}$ -НПС содержит 0.38 мас. % серебра (в пересчете на  $\text{Ag}^0$ ).

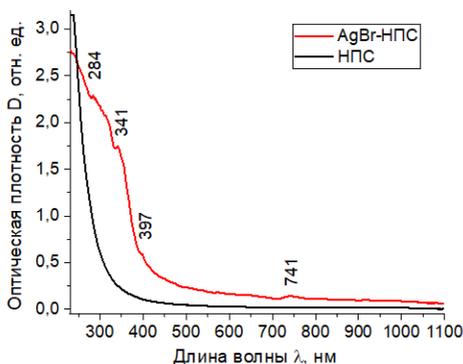
Методами сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) и рентгеновского энергодисперсионного анализа (ЭДС) обнаружено, что для композита  $\text{AgBr}$ -НПС характерно наличие на фронтальной поверхности и поверхности скола светлых областей, соответствующих агрегатам частиц более тяжелых элементов (бром, серебро, калий), чем каркас матрицы (кремний и кислород). Методом ЭДС выявлено, что легирующий компонент практически не попадает вглубь толщины мембраны (1 мм). На рис. 1 видно, что бром и серебро расположены в одной области, образуя кластер, что позволяет предположить формирование бромида серебра.



**Рис. 1.** СЭМ-изображение фронтальной поверхности образца  $\text{AgBr}$ -НПС и ЭДС распределение брома и серебра по данному участку поверхности

На рис. 2 представлены спектры оптической плотности (230–1100 нм) силикатной матрицы НПС и композита  $\text{AgBr}$ -НПС. Полоса при 284 нм соответствует  $\text{Ag}_3^+$ ,  $\text{Ag}_3^{2+}$ ,  $\text{Ag}_4^{2+}$ , а полоса при 341 нм может указывать на атомарное серебро  $\text{Ag}^0$  [2]. Полоса при

397 нм может относиться к молекулярным кластерам  $\text{Ag}_8$ ,  $\text{Ag}_4$  [3, 4]. Полоса при 741 нм, по-видимому, также связана с образованием кластеров серебра [5].



**Рис. 2.** Спектры оптической плотности НПС матрицы и композита AgBr-НПС на ее основе

1. Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // Journal of Luminescence. 2018. V. 193. P. 29-33.

2. Востоков А.В., Игнатьев А.И., Никоноров Н.В., Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Нашекин А.В., Соколов Р.В., Усов О.А., Цехомский В.А. Влияние электронного облучения на формирование нанокластеров серебра в фототермофрактивных стеклах // Письма в журнал технической физики. 2009. Т. 35. Вып. 17. С. 58-63.

3. Klyukin D.A., Dubrovin V.D., Pshenova A.S., Putilin S.E., Shakhverdov T.A., Tsympkin A.N., Nikonov N.V., Sidorov A.I. Formation of luminescent and nonluminescent silver nanoparticles in silicate glasses by near-infrared femtosecond laser pulses and subsequent thermal treatment: the role of halogenides // Optical Engineering. 2016. V. 55. P. 067101/1-067101/7.

4. Lecoultré S., Rydlo A., Buttet J., Félix C., Gilb S., Harbich W. Ultraviolet-visible absorption of small silver clusters in neon:  $\text{Ag}_n$  ( $n = 1-9$ ) // The Journal of Chemical Physics. 2011. V. 134. P. 184504/1-184504/6.

5. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбонатовых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 308-314.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (проект FFEM-2022-0004 (0081-2022-0004)). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии» и «Инновационные технологии композитных наноматериалов».*

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

Кузнецова В.А.<sup>1,2</sup>, Белоусова О.Л.<sup>1</sup>, Федоренко Н.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург Россия  
va-kuznetsovaa@yandex.ru

Керамика на основе кубической модификации диоксида циркония  $c\text{-ZrO}_2$  имеет широкий спектр применений благодаря сочетанию высокой прочности и твердости, трещиностойкости, устойчивости к износу и коррозии и т.д. Основным способом

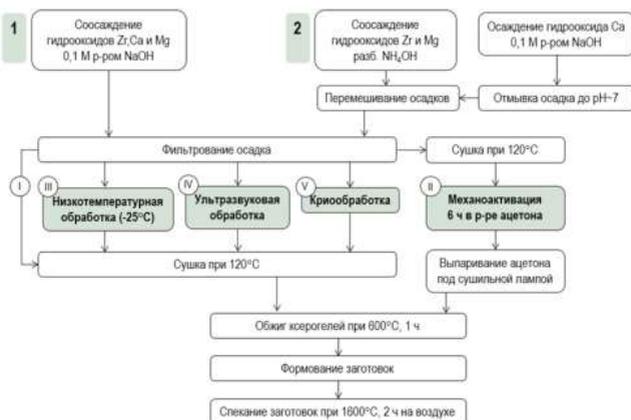
стабилизации неустойчивых высокотемпературных фаз  $ZrO_2$  является введение легирующих добавок, способных изоморфно замещать  $Zr^{4+}$  в структуре кристаллической решетки  $ZrO_2$ . В данной работе были выбраны оксиды кальция и магния, которые используют как стабилизирующие компоненты по-отдельности [1, 2]. Однако, для трёхкомпонентной системы в литературе практически отсутствуют данные о зависимости свойств керамики от состава, метода и условий синтеза. Поэтому целью данной работы являлся жидкофазный синтез порошков в системе  $ZrO_2$ – $CaO$ – $MgO$ , получение керамики, оценка влияния условий синтеза ксерогелей и порошков на фазовый состав и физико-химические свойства полученных материалов.

Получение ксерогелей и порошков осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов из растворов азотнокислых солей циркония ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ), кальция ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ), магния ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) водными растворами  $NaOH$  и  $NH_4OH$ . Полученные осадки подвергали механоактивации, УЗ-, крио- и низкотемпературной ( $-25^\circ C$ ) обработкам. Подробная схема синтеза представлена на рис. 1.

Сушку осадков осуществляли на воздухе в муфельной печи ПМФ-8/РТ-900 при температуре  $120^\circ C$  в корундовых чашках в течение 2 часов и затем обжигали в печи SNOL 6.7/1300 в воздушной среде при  $600^\circ C$  с изотермической выдержкой в течение 1 часа. Полученные порошки формовали методом одноосного сухого прессования в металлических пресс-формах и спекали при температуре  $1600^\circ C$  в течение 2 часов в воздушной среде.

Полученные в работе ксерогели, порошки и керамика были исследованы физико-химическими и механическими методами анализа.

Рентгенофазовый анализ показал, что во всех порошках при  $600^\circ C$  основной фазой является  $t'$ - $ZrO_2$  вне зависимости от метода обработки осадка. При  $1600^\circ C$  помимо  $c$ - $ZrO_2$  в керамических образцах увеличивается количество моноклинной фазы  $m$ - $ZrO_2$ .



**Рис. 1.** Схема получения ксерогелей, порошков и керамики в системе  $ZrO_2$ – $CaO$ – $MgO$

Установлено, что применение механо-, крио- и низкотемпературной обработки осадков позволило получить активные к спеканию порошки. Керамические образцы из порошков, имеющих в предыстории заморозку осадков при  $-25^\circ C$ , обладают значениями

кажушейся плотности меньшими, а открытой пористости и водопоглощения ббльшими, чем образцы, где была использована криообработка (табл.1).

Таблица 1. Свойства керамических образцов при различных схемах осаждения, после обжига при 1600 °С (2 ч)

Обработка	Схема осаждения	Водопоглощение W, %	Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	Открытая пористость P, %	Линейная усадка L, %
Без обработки	1	1,80	4,43	7,60	16,14
	2	3,27	4,78	15,58	17,99
Механообработка	1	1,80	5,00	8,85	19,12
	2	<b>0,59</b>	<b>5,72</b>	<b>4,36</b>	27,38
Низкотемпературная	1	4,39	4,42	20,2	15,96
	2	3,51	4,78	15,53	23,01
Ультразвуковая	2	0,97	5,17	5,03	22,43
Криообработка	1	0,93	5,18	4,7	19,20
	2	1,64	5,12	8,4	25,36

Наиболее плотноспеченная керамика была получена методом параллельного осаждения компонентов системы с последующей механообработкой осадка.

1. Liang Zhao, Shuang Yao, Jing Du Modification Effect of Nanometre Zirconia on Ca-PSZ Ceramics// Materials Science Forum. 2019. V. 953. P. 59-64.

2. Саблина Т.Ю., Мельников А.Г., Савченко Н.Л. Свойства спеченной керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного окисью магния // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2008. Т. 5. № 2. С. 92-96.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания ИХС РАН 0081-2022-0006.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСБОРАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ АЗОПРОИТА И ЛЮДВИГИТА КОМПЛЕКСОМ НИЗКО- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ *IN SITU* МЕТОДОВ

Левашова И.О.<sup>1,2</sup>, Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Зиннатуллин А.Л.<sup>3</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
st063699@student.spbu.ru

Ромбические оксобораты людовигит  $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$  и азопроит  $\text{Mg}_2[(\text{Ti},\text{Mg}),\text{Fe}^{3+}]\text{O}_2(\text{BO}_3)$  являются минералами месторождений магниезальных скарнов, которые могут рассматриваться как индикаторы температуры образования минеральных парагенезисов, а также использоваться в качестве руды на железо и бор [1]. В то же время синтетические аналоги боратов данной группы рассматриваются и как перспективные магнитные материалы [2].

В настоящей работе азопроит и людовигит были исследованы комплексом *in situ* методов: терморентгенографии, термического анализа, мёссбауэровской спектроскопии (в широком интервале температур). Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа были уточнены кристаллические структуры, а методом ЭДС – химический состав и формулы минералов.

Монокристалльные исследования показали, что в структуре обоих минералов

выделяются четыре независимые позиции  $M$  для катионов металлов, которые заселены  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ti}$  и  $\text{Al}$ . По данным мёссбауэровской спектроскопии было определено соотношение  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , а также установлено нахождение  $\text{Fe}^{2+}$  в позиции  $M(3)$  ( $4g$ ) и  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции  $M(4)$  ( $4h$ ). По результатам исследований было установлено, что азопроит плавится при температуре около  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ , людвицит – при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . По данным терморентгенографии выявлено анизотропное термическое расширение соединений, причем обогащенный титаном азопроит в диапазоне температур исследования не претерпевает твердофазного разложения. В свою очередь, это проявляется в обогащенном железом людвиците, что также было обнаружено ранее в обогащенных  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  вонсените и халсите [3, 4]. Рассчитаны коэффициенты термического расширения минералов.

1. Александров С.М. Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги // Труды Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана. 1976. Т. 25. С. 3-26.
2. Ivanova N.B., Kazak N.V., Knyazev Y.V., et al. Crystal structure and magnetic anisotropy of ludwigite  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2011. Т. 113. №6. С. 1015-1024.
3. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S., et al. Investigation of thermal behavior of mixed-valent iron borates vonsenite and hulsite containing  $[\text{OM}_4]^{n+}$  and  $[\text{OM}_5]^{n+}$  oxocentred polyhedra by *in situ* high-temperature Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis // Acta Crystallographica Section B. 2020. Т. 76. №. 4. С. 543-553.
4. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., et al. Low- temperature investigation of natural iron- rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions // Acta Crystallographica Section B. 2021. Т. 77. №. 6. С. 1021-1034.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-77-00038).  
Рентгеновские эксперименты проведены в РЦ «РДМИ» СПбГУ.*

## **СИНТЕЗ НОВЫХ ОКСОБОРАТОВ $\text{Sm}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$ И $\text{Gd}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$**

**Левашова И.О.<sup>1,2</sup>, Южно В.А.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
st063699@student.spbu.ru

В настоящее время существует потребность в замене традиционных источников света на более современные светодиодные (LED), так как они обладают лучшими оптическими свойствами и более длительным сроком службы. Бораты щелочноземельных и редкоземельных металлов характеризуются хорошими люминесцентными свойствами и являются перспективными матрицами для разработки RGB-люминофоров [1].

В ходе работы были получены новые оксобораты  $\text{Sm}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{Gd}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$ , соединения изоструктурны уже известному борату  $\text{Eu}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$  и кристаллизуются в тригональной сингонии в пространственной группе  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 18$  ( $a = 8.7764(9)$ ,  $c = 37.648(4)$  Å) [2]. В структуре бората выделяются две позиции для катионов металлов – одна из них полностью заселена атомами Eu (КЧ 8, координационный полиэдр – тетрагональная антипризма), вторая статистически заселена атомами Eu и Ca (КЧ 9, координационный полиэдр – сильно искаженный одношапочный додекаэдр). Полиэдры атомов металлов через общие ребра и вершины объединяются в трехмерный каркас. Атомы бора образуют плоские боратные группы  $\text{BO}_3$  [2].

Оксобораты  $\text{Sm}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{Gd}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$  были получены методом твердофазного синтеза. Реактивы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  предварительно просушивались в течение 1 и 3 часов при температуре 900 и 600 °С соответственно. Смесь компонентов помещалась в корундовые тигли и подвергалась предварительной термообработке в печи Nabertherm серии НТС при 600 °С, после чего осуществлялись перетирание порошков и прессование таблеток. Спрессованные таблетки шихты выдерживались в высокотемпературной печи Nabertherm в течение 20 часов при температуре 1100 °С, 20 часов при температуре 1200 °С и 15 часов при температуре 1250 °С. Перед сменой температуры выдержки производилось перетирание образцов.

1. Duan C.J., Wang X.J., Zhao J.T. Luminescent properties and electronic structures of rare earth and alkaline earth borates of  $\text{REBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$  (RE=Lu,Y) // Journal of applied physics. 2007. V. 101. No. 2. DOI: 10.1063/1.2409284.

2. Илюхин А.Б., Джуринский Б.Ф. Кристаллические структуры двойных оксоборатов  $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  (Ln=Gd,Tb,Lu) и  $\text{Eu}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$  // Журнал неорганической химии. 1993. Т. 38. № 6. С. 917-921.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-01133).  
Рентгеновские эксперименты проведены в РЦ «РДМИ» СПбГУ.*

## **АМИНОАЦИЛОКСИГЕРМАТРАНЫ НА ОСНОВЕ БИС-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)-АМИНО-ТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)-МЕТАНА**

**Лёзов Д.В., Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А.**

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
lyo-denis@yandex.ru*

Развитие химии германийорганических соединений в гипервалентном состоянии – герматранов, началось с 1965 года, когда впервые был сгенерирован атрановый фрагмент переалкоксилированием: взаимодействием трис- или тетраакисалкоксидов германия с триалканоламинами [1]. Однако изначальные алкоксипроизводные, имеют очень низкую гидролитическую устойчивость, что делает этот метод синтеза менее привлекательным. Реакция  $\text{GeO}_2$  с триэтаноломином в воде без участия катализаторов при 90 °С, которая приводит к образованию 1-герматранол-гидрату ( $\text{OHGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ), является наиболее востребованной из-за достаточно удобного способа синтеза и высокой гидролитической устойчивости веществ, участвующих в реакции. Полученное соединение обладает высокой активностью против клеток рака HT-1080, антибактериальной активностью, нейротропное действие, актопротекторное действие, противогипоксическая активность.

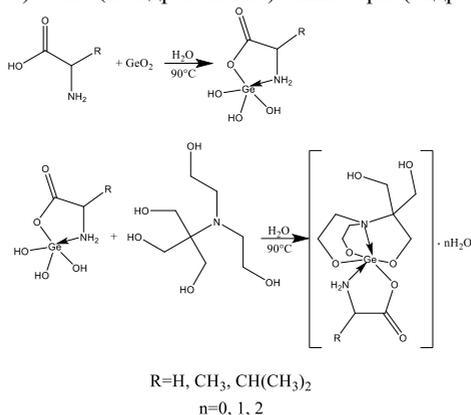
Поиск заместителей при атоме германия, которые бы повышали свойства конечных продуктов, является наиболее актуальным и перспективным. В работе [2] были получены комплексы 1-герматранол-гидрата с карбоновыми кислотами, что приводит к усилению фармакологического эффекта.

Показано, что совместное введение известных лекарственных препаратов (зидовудин, амидопирин, анальгин, ремантадин и т.д.) с 1-герматранол-гидратом, существенно повышает терапевтический эффект и одновременно снижает токсичность [3].

Однако внутрикомплексные соединения германия в гипервалентном состоянии с аминокислотами остаются практически неизученными. Поэтому пути к синтезу таких соединений остаются актуальной задачей, так как полученные соединения, за счет наличия аминокислоты в качестве заместителя у атома германия, могут увеличить

биологический эффект герматрановой «клетки», а так же разнообразить применение полученных аминокислотгерматранов. Хотелось бы отметить, что ранее нами были получены аминокислотгерматраны взаимодействием 1-герматранол гидрата с аминокислотами (глицин, L-α-аланин, β-аланин, L-валин) [4].

Цель настоящего исследования – изучить взаимодействие солей германия (глицинат, L-α-аланинат и L-валинат) с бис-(2-гидроксиэтил)-амино-трис(гидроксиметил)-метаном.



**Рис. 1.** Схема синтеза аминокислотгерматранов

Синтез аминокислотгерматранов состоял из 2-х этапов. На первом этапе получали комплексы диоксида германия с аминокислотами (глицин, L-α-аланин, L-валин) в водной среде при температуре 80°C. На втором этапе полученные комплексы вступали в реакцию с бис-(2-гидроксиэтил)-амино-трис(гидроксиметил)-метаном в водной среде при температуре 90°C, с последующим образованием аминокислотгерматранов. Общая схема синтеза представлена на рисунке 1. Полученные соединения были охарактеризованы методами ЯМР, ИК-спектроскопии, элементного анализа, термogravиметрического анализа, квантово-химическим методом.

Все полученные соединения представляют особый интерес в области медицины и сельского хозяйства.

1. Mehrotra R.C., Chandra G. Reactions of orthoesters of germanium. VII. Reaction of alkylgermanates with ethanolamines // Indian Journal of Chemistry. 1965. V. 3. P. 497-499.

2. Барышок В.П., Ле Н.Т.З. Взаимодействие гидрата 1-герматранола с карбоновыми кислотами // ЖОХ. 2015. Т. 85. В. 12. С. 2016-2021.

3. Пат. 2104033 Рос. Федерация № 2001107254/15. Биохимические комплексы германия с высокой терапевтической активностью и широким спектром использования / Соловьев Е.В., Щербинин В.В., Чернышев Е.А., Котрелев М.В., Павлов К.В., Хромова Н.Ю., Комаленкова Н.Г.; заявл. 20.01.03; опубл. 27.07.04, 19 с.

4. Ignatyev I.S., Lezov D.V., Kondratenko Y.A., Kochina T.A. Interaction of simple amino acids (glycine, α-alanine, β-alanine and L-valine) with germanatrol hydrate // Journal of Molecular Structure. 2022. V. 1253. 132245.

*Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета и Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).*

# ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ ИОНОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Лёзова О.С., Уголков В.Л., Шилова О.А., Иванова А.Г.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
os\_zar@mail.ru

В настоящее время мировым научным сообществом ведется разработка ионопроводящих гибридных мембран (ГМ) для водородно-воздушных твёрдополимерных топливных элементов (ВВ ТПТЭ) [1]. ГМ на основе органо-неорганических композитов обладают высокими ионопроводящими свойствами и характеризуются лучшей термической стабильностью (150 и более °С) по сравнению с коммерческой мембраной Nafion (до 60 °С), что позволяет рассматривать их в качестве перспективных мембранных материалов для ТПТЭ [2]. Эксплуатация ВВ ТПТЭ при более высоких температурах будет способствовать увеличению скорости электродных реакций, а также появится возможность использовать газообразный водород с чистотой менее 99.9 % (содержащий примеси CO, которые при температуре ниже 130 °С отравляют платиновый катализатор) [3]. Это означает, что ТПТЭ, работающий при более высоких температурах ( $\geq 80$  °С), будет иметь достаточно высокую производительность, а его габаритные размеры могут быть меньше, чем у ТПТЭ с рабочим диапазоном температур 40 – 60 С. Следовательно, разработка термически устойчивых, химически стабильных, влагоемких электролитических мембран, пригодных для применения в ВВ ТПТЭ, является актуальной задачей.

Таблица. 1. Термические свойства «ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС» и «ПВС/АСК/ФУР»

Т <sub>диапазон</sub> , °С	Мах на ДСК кривой, °С (1)	Мах на ДСК кривой, °С (2)	Потеря массы, Δm, %		
			1	2	Разница (2-1)
<b>1 стадия:</b> 25-230	82, 187	68, 176, 220	30,42%	24,42%	-6,0
<b>2 стадия:</b> 230-420	288, 356	288, 340,	20,42%	19,31%	-1,11
<b>3 стадия:</b> 420-800	439, 450, 534, 652, 677, 707, 730	539, 620-681	41,13%	13,07	-28,06
<b>Общая потеря массы</b>			91,97	56,72	-35,25
<b>Мах на масс-спектрометрических кривых</b>			<b>T, °С</b>		
Вода:					
I <sub>max</sub> на кривой ионного тока			~120	~120	0
II <sub>max</sub> на кривой ионного			~295	~295	0
III <sub>max</sub> на кривой ионного тока			~465	~620	+155
			~520		-
Образование оксидов серы:					
I <sub>max</sub> на кривой ионного тока			~265	~230	-35
II <sub>max</sub> на кривой ионного тока			~295	~265	-15
III <sub>max</sub> на кривой ионного тока				~280	-
IV <sub>max</sub> на кривой ионного тока				~330-360	-
Оксиды углерода:					
I <sub>max</sub> на кривой ионного тока			~430	~620	+190
II <sub>max</sub> на кривой ионного тока			~530	~680	+150

В качестве органической основы ГМ нами был выбран сшитый фурфуролом (ФУР) поливиниловый спирт ПВС, модифицированный аминсульфоновой кислотой (АСК), в качестве неорганической основы – тетраэтоксисилан (ТЭОС), реакция проводилась в органической среде – диметилсульфоксиде (ДМСО). Выявлено, что среди всех полученных ионопроводящих мембран на основе ПВС и эталонной мембраны Нафлон именно ГМ «ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС» имеет наиболее высокое значение удельной электропроводности ( $2.35 \cdot 10^{-2}$  См/см при температуре 95°C и предварительном увлажнении мембраны) и более широкий диапазон температурной устойчивости (20-160°C) [4]. Состав, структура, морфология поверхности и физические свойства ряда полученных мембран были исследованы в [5]. Однако, термическая устойчивость разработанных мембран до настоящего времени не была достаточно изучена. В настоящей работе исследованы термические свойства ионопроводящих мембран «ПВС/АСК/ФУР» – 1 и «ПВС/АСК/ФУР/ТЭОС» – 2 в температурном диапазоне ( $T_{\text{диапазон}}$ ) 25÷800 °С в динамическом потоке воздуха. Анализ данных (табл.) показал, что температура (Т) разрушения углеродного скелета при введении ТЭОС смещается в область больших Т. Отрыв сульфат групп от углеродного скелета ПВС происходит свыше 220 °С, тогда как Т кипения ДМСО 187 °С, а полная деструкция с выделением оксидов серы начинается при  $T=190^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, введение кремнийорганического каркаса в полимерную матрицу на основе ПВС позволяет значительно улучшить термическую стабильность ионопроводящих мембран.

1. Gabriele G., et al. // A Review Molecules. 2020. V. 25. P. 1712.

2. Bockkareva S.S. et al. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 289. P. 012005.

3. Zhang J., et al. // Science partner journals. 2020. V. 2020. P. 1-15.

4. Lezova O.S., et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 47. № 7. P. 4846-4853.

5. Lezova O.S., et al // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. P. 173-180.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 20-03-00938).*

## **СПОСОБ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ СЛОЖНОГО ОКСИДА СО СТРУКТУРОЙ ФАЗЫ ПИРОХЛОРА СОСТАВА $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42\pm 0.04}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.28\pm 0.02}(\text{WO}_3)$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОРЕАКТОРА И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ**

Ломакин М.С.<sup>1,2</sup>, Абиев Р.Ш.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
lomakinmakariy@gmail.com

Среди перспективных для исследования объектов в науке о материалах следует выделить сложные оксидные фазы переменного состава со структурой пирохлора. Наиболее активно в настоящее время изучаются тройные пирохлоры, содержащие висмут и *d*-элементы [1], поскольку проявляют широкий спектр интересных физико-химических свойств, изменять которые можно не только варьируя состав фаз, но и способ их синтеза.

В системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$  методом гидротермального синтеза были

получены и охарактеризованы материалы на основе сложной оксидной фазы со структурой кубического пирохлора. Получение суспензии аморфного прекурсора, подвергаемой в последствии гидротермальной обработке, было осуществлено двумя способами – (1) капельной подачей (традиционный лабораторный приём) и (2) интенсивным соосаждением в микрореакторе при непрерывной подаче закрученных потоков растворов реагентов (микрореакторная технология). Исследовано влияние способа получения суспензии аморфного прекурсора на состав, структуру, размерные параметры кристаллитов и частиц и оптические свойства формирующейся в гидротермальных условиях фазы пирохлора.

Показано, что смешение растворов реагентов в микрореакторе с закручивающимися потоками позволило избежать пространственного обособления компонентов при образовании аморфного прекурсора. Это обеспечило формирование кристаллов только фазы пирохлора с заданной стехиометрией при гидротермальной обработке суспензии аморфного прекурсора. Производительность микрореактора (при исследованных режимах работы) по суспензии аморфного прекурсора на порядки превышает производительность лабораторного метода соосаждения.

1. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Sergeev A.A. et al. Crystal structure and optical properties of the Bi–Fe–W–O pyrochlore phase synthesized via a hydrothermal method // J. Alloys Compd. 2021. V. 889. 161598.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-47016). Авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН В.В. Гусарову и к.х.н. О.В. Проскуриной за помощь в трактовке полученных результатов и постоянное внимание к работе.*

## **КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ И ИХ СВЯЗЬ С ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО**

Лопатина А.А.<sup>1,2</sup>, Морозов Н.А.<sup>1</sup>, Синельщикова О.Ю.<sup>1</sup>, Беспрозванных Н.В.<sup>1</sup>, Мякин С.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

nikita.andreevich.morozov@yandex.ru

Доступ к чистой и питьевой воде является одной из актуальных проблем человечества, так как вода используется абсолютно во всех аспектах нашей жизни. Так загрязнителями могут выступать как живые организмы, так и объекты неживой природы, а именно органические загрязнители, применяемые в различных производствах, и ионы тяжелых металлов, которые могут аккумулироваться в организме человека, вызывая различные заболевания.

Перспективным вариантом водоочистки является процесс сорбции, но более интересной является задача не только сорбировать, но и фотокаталитически разложить органические загрязнители на неопасные структурные единицы, такие как углекислый газ, вода и другие простые соединения.

Рассматривая процесс сорбции и фотокатализа, необходимо учитывать свойства поверхности, в первую очередь, площадь удельной поверхности и ее кислотно-основные свойства. Выявление закономерностей влияния различных факторов на данные параметры является ценной информацией для прогнозирования и разработки

новых и эффективных сорбентов.

Наноразмерные формы полититанатов щелочных металлов, в том числе калия, давно исследуются в качестве сорбентов и фотокатализаторов органических соединений. Несмотря на то, что основными подходами к улучшению эффективности сорбционных и фотокаталитических свойств данных сложных оксидов является модификация их поверхности или изоморфные замещения в структуре, однако до сих пор не проведены прямые корреляции этих параметров с кислотно-основными свойствами поверхности.

Целью данной работы является изучение влияния изоморфного замещения части титана на магний в структуре нанотрубок на основе полититаната калия на кислотно-основные свойства поверхности конечных образцов и их фотокаталитическая активность в реакции разложения модельного загрязнителя – метиленового голубого (МГ).

Аттестацию образцов выполняли методами рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной сорбции-десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), динамического светорассеяния, УФ-видимой спектроскопии для определения величины сорбции и фотокатализа в водном растворе. Определение кислотно-основных свойств поверхности выполнялось методом динамической рН-метрии и сорбции индикаторов Гаммета.

Синтез образцов выполняли гидротермальной обработкой в 10М растворе КОН совместноосажденных гидроксидов магния и титана, отвечающих соотношению:  $x \text{ Mg(OH)}_2 : 100-x \text{ TiO(OH)}_2$ , где  $x=0, 2,5, 4, 6, 8$  и  $10$ .

По результатам РФА показано, что увеличение степени замещения титана магнием не ведет к формированию примесных фаз – наночастицы сохраняют структурный тип гексатитаната калия, однако наблюдается изменение их площади удельной поверхности. При замещении 2,5 ат. % титана магнием происходит увеличение  $S_{уд}$  с  $284 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $302 \text{ м}^2/\text{г}$ , а затем постепенное уменьшение до  $191 \text{ м}^2/\text{г}$  относительно недопированного состава.

Динамическое измерение рН исследовалось при добавлении сорбентов в дистиллированную воду. Для проведения измерения индикаторным методом были приготовлены водные растворы кислотно-основных индикаторов с различными значениями рКа. Методика испытаний подробно описана в [1].

Образцы с замещением 4 и 6 ат.% характеризуются более выраженными льюисовскими основными свойствами (более быстрым и сильным ростом рН в первые 20-30 с), что может быть обусловлено преобладанием на поверхности кислорода за счет наиболее полной взаимной нейтрализации кислотных (Ti-OH) и основных (Mg-OH) гидроксильных групп ( $\text{Ti-OH} + \text{Mg-OH} = \text{Ti-O-Mg} + \text{H}_2\text{O}$ ). Остальные образцы отличаются относительно более плавным ростом рН, что свидетельствует о некотором повышении содержания основных центров Бренстеда (ОН-групп) за счет разупорядочения системы элемент-кислородных связей в поверхностном слое и образования групп Mg-OH.

Определение сорбционных и фотокаталитических характеристик исследуемых составов в отношении модельного загрязнителя – метиленового голубого (МГ) выполняли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ с использованием кварцевых кювет толщиной 10 мм. Результаты данных исследований представлены в таблице.

Таблица 1. Величина сорбционной емкости составов в зависимости от количества замещенного титана на магний

x Mg : 1-x Ti	2.5%	4%	6%	8%	10%
Q, мг/г (в темноте)	95,1±1,6	91,0±1,5	90,4±1,5	86,5±1,1	91,5±1,6
Q*, мг/г (при УФ облучении)	102,7±2,1	114,5±2,5	101,7±2,0	93,3±1,6	97,7±1,8

1. Сычев М.М., Минакова Т.С. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. – СПб.: Химиздат, 2022. – 288 с.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН № 0081-2022-0008. Автор выражает благодарность к.х.н. Бразовской Е.Ю. за помощь в проведении исследований низкотемпературной сорбции-десорбции азота.*

## **ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТА ЦИНКА L-ВАЛИНОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

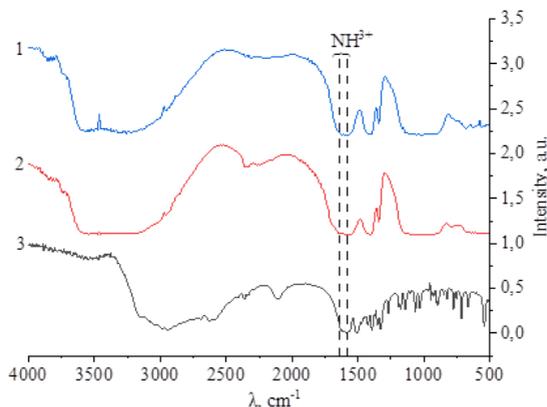
Маглакелидзе Д.Г., Блинова А.А., Блинов А.В., Тараванов М.А.

*Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия  
ogoniok2015@mail.ru*

Современными учеными установлено, что имплантация может сопровождаться длительным послеоперационным периодом, а также существует риск отторжения имплантата организмом. Для решения этих проблем предлагают методы поверхностной модификации имплантатов [1, 2]. В качестве таких веществ могут выступать биоактивные материалы: силикаты и фосфаты эссенциальных микроэлементов (Zn, Ca, Mg и др) с включением незаменимых аминокислот [3]. Во время процесса бионтеграции имплантата, функциональный поверхностный слой выступает в роли эффективного биомоста между организмом и имплантатом, что способствует ускоренному восстановительному эффекту. Так, наноразмерный силикат цинка, стабилизированный аминокислотами, ускорит бионтеграцию имплантата в организм, а, являясь источником незаменимых микроэлементов Zn и Si и аминокислот, сможет обогатить организм необходимыми питательными веществами. Целью данной работы стало исследование процесса стабилизации наночастиц силиката цинка аминокислотой L-валином методом ИК-спектроскопии

Наночастицы силиката цинка, стабилизированные L-валином получали методом химического осаждения в водной среде. Для изучения колебаний связей функциональных групп, образцы исследовали методом инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1201. Результаты исследования представлены на рисунке 1.

Анализ ИК-спектра L-валина показал, что в области от 500 до 1800 см<sup>-1</sup> наблюдается присутствие полос деформационных колебаний связей: на 544 см<sup>-1</sup> – связи CH<sub>2</sub>, на 666 см<sup>-1</sup> – связи OH, область от 718 до 754 см<sup>-1</sup> обусловлена скелетными колебаниями связи CH<sub>2</sub>, область от 775 до 899 см<sup>-1</sup> характерна для колебаний связи CH<sub>3</sub>, на 922 и 947 см<sup>-1</sup> – связи OH, на 1034 см<sup>-1</sup> – связи CH<sub>3</sub>, на 1067 и 1103 см<sup>-1</sup> – связи C-C, область от 1140 до 1192 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям ионизированной карбоксильной группы COO<sup>-</sup>, область от 1271 до 1352 см<sup>-1</sup> обусловлена валентными колебаниями связи C-N, область от 1397 до 1474 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям связи CH<sub>3</sub>, а полосы на 1514 и 1634 см<sup>-1</sup> симметричным колебаниям ионизированной аминогруппы NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.



**Рис. 1.** ИК-спектры: 1 – частиц  $\text{ZnSiO}_3$ ; 2 – частиц  $\text{ZnSiO}_3$ , стабилизированных *L*-валином; 3 – *L*-валина

На том же участке от 500 до 1800  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре  $\text{ZnSiO}_3$ , стабилизированного *L*-валином, присутствуют полосы, которые характерны для деформационных колебаний: на 570  $\text{cm}^{-1}$  – связи  $\text{Zn-O}$ , на 670  $\text{cm}^{-1}$  – симметричным колебаниям связи  $\text{O-Si-O}$ , область от 889 до 1140  $\text{cm}^{-1}$  соответствует асимметричным колебаниям связи  $\text{O-Si-O}$ , на 1343 и 1396  $\text{cm}^{-1}$  – связи  $\text{Si-O-Si}$ , на 1433  $\text{cm}^{-1}$  – связи  $\text{CH}_3$ , область от 1545 до 1658  $\text{cm}^{-1}$  соответствует колебаниям связи  $\text{Si-N}$ .

На участке от 500 до 1800  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре  $\text{ZnSiO}_3$  наблюдается присутствие полос деформационных колебаний связей: на 567  $\text{cm}^{-1}$  – связи  $\text{Zn-O}$ , на 683  $\text{cm}^{-1}$  – симметричным колебаниям связи  $\text{O-Si-O}$ , область от 889 до 1140  $\text{cm}^{-1}$  соответствует асимметричным колебаниям связи  $\text{Si-O-Si}$ , на 1568 и 1637  $\text{cm}^{-1}$  – связи  $\text{Si-O}$ .

В результате анализа ИК-спектров установлено, что в спектре *L*-валина в области от 1514 до 1634  $\text{cm}^{-1}$ , наблюдается падение интенсивности полос, которые соответствуют симметричным колебаниям ионизированной аминогруппы  $\text{NH}_3^+$ . В ИК-спектре  $\text{ZnSiO}_3$  в области от 1568 до 1637  $\text{cm}^{-1}$  также наблюдается падение интенсивности полос, которые, в свою очередь, характеризуют колебания  $\text{Si-O}$ . Исходя из представленных выше данных можно сделать вывод, что взаимодействие аминокислоты *L*-валина с поверхностью частицы силиката цинка происходит при связывании кремния с аминогруппами в молекуле *L*-валина, вследствие чего возникает связь  $\text{Si-N}$  в  $\text{ZnSiO}_3$ , стабилизированного *L*-валином.

В дальнейшем планируется исследование медико-биологических свойств наночастиц силиката цинка, с последующим внедрением их в парфюмерно-косметическую промышленность и медицину.

1. Förster Y., et al. Surface modification of implants in long bone // *Biomatter*. 2012. V. 2. N. 3. P. 149-157.

2. Burge T.A., et al. A computational design of experiments based method for evaluation of off-the-shelf total knee replacement implants // *Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering*. 2022. P. 1-10.

3. Blinov A.V., et al. Synthesis of nanosized manganese methahydroxide stabilized by cystine // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. V. 265. P. 124510.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-476.2022.4).*

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА МЕЗОПОРИСТЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША

Мазурова К.М., Мияссарова А.Ф., Ставицкая А.В.  
*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия*  
mazurovachris55@mail.ru

Процесс Фишера-Тропша является альтернативным способом получения ценных органических продуктов из природного газа, угля и биомассы.

На сегодняшний день не существует технологий получения высокоселективных и при этом активных в реакциях Фишера-Тропша наноструктурированных катализаторов с нанокластерами или наночастицами, синтезированными селективно внутри мезопористых носителей [1]. При этом до сих пор основным способом получения даже самых современных катализаторов является пропитка носителя солями металлов. Таким способом получить монодисперсные и стабильные наночастицы нужного размера практически невозможно. Использование пористых носителей и разработка новых методов синтеза наночастиц, в том числе селективно на внутренней поверхности пор может решить проблемы, связанные с быстрой потерей стабильности.

В данной работе на основе мезопористых материалов (алюмосиликатных нанотрубок галлуазита и оксида алюминия) были синтезированы моно- и биметаллические системы с использованием рутения и кобальт-рутения с помощью ультразвуковой обработки, микроволнового излучения, а также синтеза лигандов (этилендиаминтетрауксусной кислоты, мочевины и ацетоназина) селективно внутри мезопор. При этом ранее о нанесении металлов под действием микроволнового воздействия и исследовании комплексообразователей в качестве стабилизирующих агентов для наночастиц металлов Фишера-Тропша ничего не известно.

Каталитические системы охарактеризованы современными физико-химическими характеристиками и исследованы на лабораторной установке синтеза Фишера-Тропша со стационарным слоем катализатора.

Таким образом, нами были получены катализаторы с более однородным и узким распределением частиц по размеру, в отличие от традиционного метода пропитки, с высокой активностью и селективностью по отношению к ценным углеводородам C<sub>5+</sub>, содержащим мало олефинов и большое количество тяжелых фракций, с показателем роста цепи  $\alpha=0.87$ .

1. Zhai, P., Sun, G., Zhu, Q. Fischer-Tropsch synthesis nanostructured catalysts: understanding structural characteristics and catalytic reaction // Nano-technology Reviews. 2013. V. 2. № 5. P. 547-576.

*Работа выполнена в рамках государственного задания РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, номер проекта FSZE-2020-0007 (0768-2020-0007).*

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИКАТИОННЫХ ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ

### **N,N,N',N'-ТЕТРАКИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ЭТИЛЕНДИАМИНА**

Маковская О.Н.<sup>1,2</sup>, Кондратенко Ю.А.<sup>1</sup>, Кочина Т.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
makovskai\_olya@mail.ru

Протонные ионные жидкости (ПИЖ) в настоящее время привлекают повышенное внимание благодаря своим ценным физико-химическим свойствам. Структурные

особенности и межмолекулярные взаимодействия играют ключевую роль в определении физико-химических свойств ионных жидкостей, а также их стабильности. Среди ПИЖ следует особенно выделить протонные алканоламмониевые ионные жидкости (ПААИЖ), которые легко образуются в результате переноса протона от кислоты к гидроксилалкиламину. Наиболее широко изученными являются ПААИЖ на основе триэтанолamina (ТЕА) (протатраны) [1].

N,N,N',N'-тетраakis(2-гидроксиэтил)этилендиамин (THEED) представляет собой гидроксилалкиламин, содержащий две третичные аминогруппы, каждая из которых связана с двумя гидроксипропиловыми группами. Благодаря наличию двух аммонийных групп, соединенных этиленовым мостиком, соли могут быть включены в подкласс дикатионных ионных жидкостей (ДИЖ). Следует ожидать, что из-за сходной структуры ТЕА и THEED катионы  $[\text{THEEDH}_2]^{2+}$  будут характеризоваться протатрановой структурой, в которой каждый атом водорода аммонийной группы окружен двумя атомами кислорода гидроксипропиловых групп [2].

Цель настоящей работы состояла в получении новых протонных ДИЖ на основе THEED и биологически активных карбоновых кислот (бензойная, коричная, салициловая, 2-гидрокси-1-нафтоиная, 2-метилфеноксиуксусная, 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная, фталевая, терефталевая, пиромеллитовая, щавелевая, малоновая, янтарная и яблочная).

Взаимодействие THEED с карбоновыми кислотами было исследовано в среде спирта при молярном соотношении 1:2 (в случае одноосновных кислот) и 1:1 (в случае двухосновных кислот). Продукты реакции были выделены в виде вязких маслянистых жидкостей или порошков с температурой плавления  $< 100$  °С, что подтверждает их принадлежность к классу ДИЖ. Состав и строение продуктов реакции было подтверждено методами ИК, ЯМР ( $^1\text{H}$ ) спектроскопии и элементного анализа.

Методом рентгеноструктурного анализа удалось изучить кристаллическую структуру оксалата и 2-гидрокси-1-нафтоата THEED -  $[\text{THEEDH}_2]((\text{CO}_2)_2)$  и  $[\text{THEEDH}_2](\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})\text{CO}_2)$ . В катионах THEED две гидроксипропиловые группы каждого фрагмента  $\{\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\}_2$  направлены к аммонийному атому водорода с образованием двух внутримолекулярных водородных связей. Таким образом, катионы THEED характеризуются бициклическим протатрановым строением аналогично катионам трис(2-гидроксиэтил)аммония и трис(2-гидроксипропил)аммония. Анализ поверхности Хиршвелда был использован для количественной оценки вклада межмолекулярных контактов в кристаллическую упаковку.

ADME анализ *in silico* показал, что пять THEED солей (бензоат, фталат, оксалат, малонат, сукцинат) соответствуют всем критериям правила Липинского и обладают потенциальной пероральной биодоступностью.

Антимикробная активность некоторых THEED солей в сравнении с солями трис(2-гидроксиэтил)аммония, трис(2-гидроксипропил)аммония и трис(гидроксиэтил)метил аммония была изучена в отношении модельных штаммов микроорганизмов: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Mycobacterium tuberculosis* и *Candida albicans* из коллекции кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии ПСПбГМУ им. И. П. Павлова.

Буферная активность синтезированных THEED солей карбоновых кислот в реакциях  $^{68}\text{Ga}$ -радиомерчения была изучена в РИЦРХТ им. ак. А.М. Гранова на примере хелатирующего агента p-SCN-Bn-DOTA. В результате удалось достичь радиохимической конверсии (РХК)  $> 90$  % при использовании THEED бензоата,

цинната, 2-метилфеноксиацетата, 4-хлор-2-метилфеноксиацетата, фталата, терефталата и сукцината в качестве буферных агентов (конц. 1 М, 95 °С). В условиях низкотемпературного протокола только в случае THEED бензоата и сукцината эффективность составила около 35-40 %. Практически количественных значений РХК удалось достичь в условиях высокотемпературного <sup>68</sup>Ga-радиоименения для пептидов PSMA-617, DOTA-TATE, DOTA-NOC, DOTA-JR11 и DOTA-AMBA, что подтверждает возможность использования буферов THEED бензоата и сукцината для клинического синтеза радиофармпрепаратов.

1. Kondratenko Y.A., Makovskaya O.N., Antuganov D.O., Zolotarev A.A., Ugolkov V.L., Nadporojskii M.A., Kochina T.A. Dicationic protic ionic liquids based on N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine // Journal of Molecular Liquids. 2022. V. 363. P. 119891.

2. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С. Протонные алканоламмониевые ионные жидкости на основе триэтаноламмониевых солей карбоновых кислот // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 6. С. 807-814.

*Работа выполнена в рамках темы НИР ГС ИХС РАН № 0081-2022-0005. Авторы выражают благодарность сотрудникам РНЦРХТ им. ак. А.М. Гранова Антуганову Д.О. и Надпорожскому М.А. за исследование буферных свойств THEED солей.*

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МИКРОСМЕШЕНИЯ В ДВУХЪЯРУСНОМ МИКРОРЕАКТОРЕ С ИНТЕНСИВНО ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ

Макушева И.В.<sup>1,2</sup>, Абиев Р.Ш.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
rufat.abiev@gmail.com

В настоящее время всё больший интерес вызывает использование микрореакторных методов синтеза наноматериалов. В отличие от традиционного «капельного» метода (прямого или обратного соосаждения), в микрореакторном синтезе растворы солей и осадителя подаются с равными (или сопоставимыми) расходами [1]. Микросмешение обеспечивает контакт реагентов на молекулярном уровне и характеризуется удельной скоростью диссипации энергии  $\varepsilon$ .

Исследования проводили в двухступенчатом микрореакторе с закрученными потоками жидкости ( $\mu$ -BCA-2). Для ввода растворов в аппарат использованы три сочетания входных патрубков – тангенциальный верхний и центральный (ТВ1+Ц), два верхних тангенциальных (ТВ1+ТВ2), а также верхний и нижний тангенциальные (ТВ1+ТН2).

Зависимость удельной скорости диссипации энергии имеет вид:

$$\varepsilon = A_1 Q^{n_1}$$

Таблица 1. Коэффициенты аппроксимационных кривых для трёх способов подачи жидкости в  $\mu$ -BCA-2

Наименование параметра	(ТВ1+Ц)	(ТВ1+ТВ2)	(ТВ1+ТН2)
$A_1$	0.1644	0.207	0.074
$n_1$	2.973	2.732	2.846

Значение показателя  $n_1$  всегда приблизительно равно 3, что соответствует теоретическим представлениям.

Исследования с использованием йодид-иодатной методики показали, что наилучшее микросмещение наблюдается при подаче в верхний тангенциальный и центральный патрубки, а наихудшее – при подаче в верхний и нижний тангенциальные патрубки. При этом качество микросмещения в  $\mu$ -ВСА-2 оказалось от 50 до 250 раз выше, чем в реакторе с магнитной мешалкой. Именно этим можно объяснить получение более чистых продуктов.

1. Абиев Р.Ш., Макушева И.В. // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56. № 2. С. 137-147.

2. Абиев Р.Ш. Патент РФ №2748486. Микрореактор-смеситель многоступенчатый с закрученными потоками. 2021.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ НОВОГО ЛИГАНДА ГЕКСАЗАТРИНАФТИЛЕНГЕКСАКАРБОНИТРИЛА $\text{HATNA}(\text{CN})_6$**

Михайленко М.В., Иванов В.В., Шестаков А.Ф., Конарев Д.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
Черноголовка, Россия  
ivanovvladislav22@gmail.com*

Производные гексаазатрифенилена – это плоские высокосимметричные ароматические лиганды, способные координировать до трех атомов металлов и которые могут быть химическим путем восстановлены до анионного состояния. Они имеют большое значение для дизайна функциональных соединений с перспективными магнитными свойствами.

В данной работе нами был синтезирован один из представителей данного класса соединений – гексаазатринафтиленгексакарбонитрил ( $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ ) – исследована его дианионная соль, а также впервые получены и исследованы его дианионные координационные комплексы с лантаноидами (Gd, Tb и Dy).

Молекулярная структура комплексов определена методом РСА. Оптические свойства соединений полностью охарактеризованы при помощи ИК- и электронной спектроскопии. Обнаружено, что дианионные соли  $\text{HATNA}(\text{CN})_6$  поглощают во всем диапазоне УФ-вид-ближний ИК. Магнитные свойства соединений исследованы методами ЭПР и СКВИД-магнитометрии и подкреплены DFT-расчетами. Показано, что дианионный лиганд находится в основном синглетном состоянии с величиной расщепления синглет-триплет 139 мэВ, которая увеличивается до 210 мэВ при координации лантаноидов. На основе экспериментальных данных произведена симуляция ЭПР-сигнала комплекса с гадолинием и определены параметры расщепления в нулевом поле.

1. Mikhailenko M.V., Ivanov V.V., Kuzmin A.V., Faraonov M.A., Shestakov A.F., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. // Polyhedron. 2022. 228. 116186 (статья выбрана редакцией журнала для публикации на обложке выпуска 228).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ N 21-13-00221.*

# ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ АГЕНТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ФИШЕРА-ТРОПША НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ

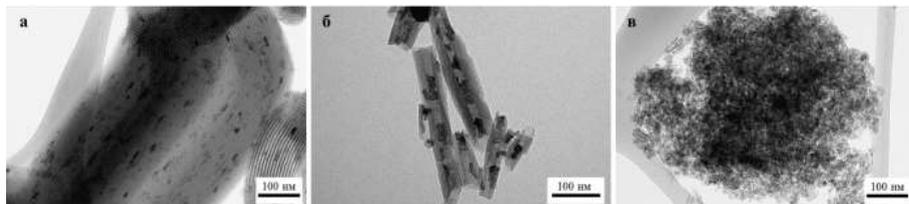
Мияссарова А.Ф., Мазурова К.М., Доржиев А.М., Ставицкая А.В.

*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия*  
miassarowa.albina@yandex.ru

Процесс Фишера-Тропша, представляющий собой синтез углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , рассматривается как один из наиболее перспективных методов получения синтетических топлив. Отсутствие в получаемых продуктах серо-, азотсодержащих соединений и ароматических углеводородов способствует снижению вредных выбросов, что является несомненным преимуществом. В настоящее время основным направлением совершенствования процесса является создание новых более эффективных и высокоактивных катализаторов. Для решения данной задачи на сегодняшний день активно изучаются катализаторы на основе упорядоченных мезопористых материалов. Одним из подходов повышения основных характеристик каталитических систем является добавление комплексообразующих агентов, позволяющие добиться эффективного формирования частиц активного металла в каркасе носителя.

Впервые в нашей работе были изучены мезопористые каталитические материалы, модифицированные различными комплексообразующими агентами (этилендиаминетрауксусной кислотой, мочевиной, ацетоназином), с содержанием активного металла кобальта 15% масс. Катализаторы на основе кобальта являются предпочтительными для синтеза углеводородов из-за их высокой активности в процессе Фишера-Тропша. В качестве носителей были использованы такие материалы, как SBA-15, алюмосиликатные нанотрубки галлуазита и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Внедрение комплексообразующих агентов в структуру перечисленных материалов осуществляли путем ультразвукового воздействия. Предложенная модификация носителей позволяет регулировать их кислотность и в дальнейшем получать эффективные каталитические системы, в которых наночастицы металлов сформированы преимущественно внутри мезопор.

Полученные катализаторы охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа, среди которых температурно-программируемая десорбция аммиака,  $\text{N}_2$ -адсорбция, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентные и рентгеноструктурный анализы. Оценка каталитической активности проведена на лабораторной установке синтеза Фишера-Тропша с интегральным реактором проточного типа при расходе сырья = 10 нл/(ч\*г<sub>кат</sub>), соотношении  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$ , температуре = 210–260°C, давлении = 1 МПа.



**Рис. 1.** ПЭМ-изображения кобальтовых катализаторов на основе носителей SBA-15 (а), алюмосиликатных нанотрубок галлуазита (б),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (в), модифицированных мочевиной

Таким образом, нами было изучено влияние комплексообразующих агентов на активность катализаторов на основе мезопористых носителей в синтезе Фишера-Тропша. Установлено, что образцы, модифицированные мочевиной, показали наибольшую эффективность в образовании жидких углеводов. В случае катализатора на основе алумосиликатных нанотрубок галлуазита, селективность по жидким углеводородам составила 87%, такая высокая селективность достигается за счет реадсорбции олефинов внутри трубки в следствие диффузионного ограничения, и за счет низкой кислотности носителя. Для образца на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , по сравнению с другими полученными каталитическими системами, наблюдается более высокая конверсия синтез-газа и достигает 46%, что связано с высокой удельной поверхностью  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Тогда как для катализатора на основе SBA-15 были получены средние показатели как для селективности по жидким углеводородам, так и по конверсии, которая составила 35%.

1. Mochizuki T., Hara T., Koizumi N., Yamada M. Surface structure and Fischer–Tropsch synthesis activity of highly active Co/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared from the impregnating solution modified with some chelating agents // Appl. Catal. Technol. 2014. V. 220-222, P. 327-336.

2. Koizumi N., Ibi Y., Hongo D., Hamabe Y., Suzuki S., Hayasaka Y., Shindo T., Yamada M. Mechanistic aspects of the role of chelating agents in enhancing Fischer–Tropsch synthesis activity of Co/SiO<sub>2</sub> catalyst: Importance of specific interaction of Co with chelate complex during calcination // J. Catal. 2012. V.289. P. 151-163.

3. Shia L., Li D., Hou B., Wang Y., Sun Y. The modification of SiO<sub>2</sub> by various organic groups and its influence on the properties of cobalt-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // FPT. 2010. V.91. P. 394-398.

4. dos Santos R.G., Alencar A.C. Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer–Tropsch synthesis: A review // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 36. P. 18114-18132.

## **ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АДСОРБЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Навроцкая А.Г., Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В.

*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия  
navrotskaya@scamt-itmo.ru*

Среди важных редкоземельных элементов (РЗЭ) неодим (Nd) считается «критическим и дефицитным материалом» [1], поскольку он необходим для использования в неодим-железо-борных (NdFeB) магнитах, при этом его естественное содержание в рудах РЗЭ невелико [2]. Известно, что более 90% всех РЗЭ производится в Китае, и коэффициенты переработки очень низкие, около 1 % [3]. Очевидно, для устойчивого рыночного развития и самодостаточности этих элементов в мире исключительный интерес представляют методы их восстановления и повторного использования.

Наиболее целесообразным методом извлечения РЗЭ является адсорбция, он не только прост и экономичен, но и позволяет адсорбировать вещества в следовых количествах. Углеродные нанотрубки (УНТ) активно изучаются в качестве адсорбентов, они, как и углеродные нановолокна (УНВ), привлекают внимание благодаря высокой удельной поверхности, термостойкости, гидрофобности, механической прочности. Особое внимание уделяется положительному влиянию модификации поверхности УНТ и УНВ на процесс адсорбции. При этом частицы металлического катализатора растворяются и удаляются из системы, а их поверхность одновременно модифицируется

с образованием гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп [2].

В данной работе исследуется влияние функционализации на процесс адсорбции неодима на углеродных нанотрубках (УНТ) и нановолокнах (УНВ). Оценивается влияние таких параметров, как масса сорбента, температура, pH, время.

1. Tu Y.J., You C.F., Lo S.C., et al. Recycling of neodymium enhanced by functionalized magnetic ferrite // Environmental technology. 2019. Т. 40. №. 12. С. 1592-1604.

2. Tunsu C., Petranikova M., Gergorić M., et al. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations // Hydrometallurgy. 2015. Т. 156. С. 239-258.

3. Riba J.R., López-Torres C., Romeral L., et al. Rare-earth-free propulsion motors for electric vehicles: A technology review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. Т. 57. С. 367-379.

*Работа выполнена при поддержке государственного задания № FSER-2022-0002 в рамках национального проекта «Наука и университеты».*

## ВОЗДЕЙСТВИЕ СВЕРХЗВУКОВОГО ПОТОКА АЗОТА НА ПОРИСТЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ $Ta_4HfC_5-30$ ОБ. % SiC

Нагорнов И.А.<sup>1</sup>, Чаплыгин А.В.<sup>2</sup>, Шичалин О.О.<sup>3</sup>

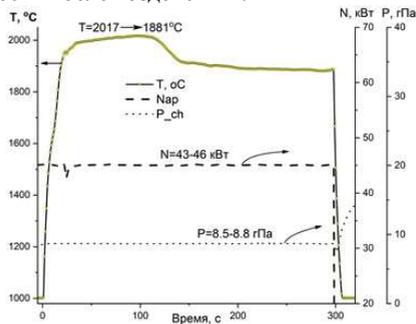
<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем механики им. А.Ю. Иилинского РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

il.nagornov.chem@gmail.com

В рамках работы изучены особенности поведения под воздействием сверхзвукового потока азота ультравысокотемпературного керамического материала состава  $Ta_4HfC_5-30$  об.% SiC, изготовленный методом реакционного искового плазменного спекания при умеренной температуре 1800°C [1] и обладающего пористостью 28%. Показано, что первоначально установившаяся температура поверхности >2000°C в течение 5-минутного воздействия снизилась до ~1880°C, что связано с химическими процессами, происходящими на поверхности керамики. Оценено изменение коэффициента излучения по мере протекания эксперимента. Показано, что не произошло разрушения образца в результате термического удара. Потеря массы составила менее 1%. Исследованы микроструктура, элементный и фазовый состав поверхности после воздействия.



**Рис. 1.** Изменение температуры поверхности (Т), мощности анодного питания (N) и давления в камере плазмотрона (P) ультравысокотемпературного материала  $Ta_4HfC_5-30$  об.% SiC под воздействием сверхзвукового потока азота

1. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papunov E.K., et al., The effect of nanocrystalline SiC addition

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00502). Автор выражает благодарность д.х.н. Симоненко Е.П. и к.х.н. Симоненко Н.П. (ИОНХ РАН), д.ф.-м.н. Колесникова А.Ф. (ИИМех РАН) и к.х.н. Папынова Е.К. (ДВФУ) за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.*

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ПОРФИРИНОВ

Назаров Д.И., Фараонов М.А., Конарев Д.В.

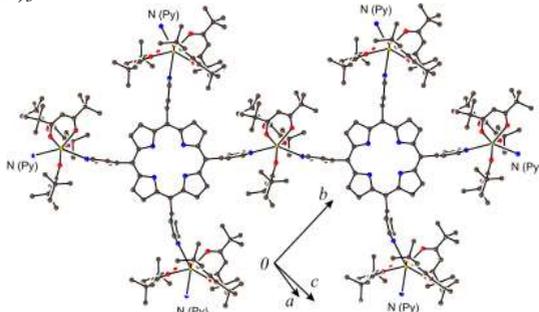
*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия  
dima10031997@mail.ru*

Благодаря уникальной электронной структуре порфирины используются в качестве красителей, катализаторов и перспективных материалов для электроники и солнечных элементов. Изучение их восстановления затруднено из-за их чувствительности к воздуху и высоких потенциалов восстановления ( $E_{red} < -1.2$  В). Нами разработаны методы восстановления порфиринов и получения соединения в виде монокристаллов. Это позволило установить их кристаллические структуры, а так же исследовать магнитные и оптические свойства.

Восстановлением тетрафенилпорфиринов меди (II) антраценидом цезия была получена кристаллическая соль {криптанд(Cs<sup>+</sup>)<sub>2</sub> {Cu<sup>II</sup>(TRP<sup>4-</sup>)}<sup>2-</sup> (1). Двухэлектронное восстановление {Cu<sup>II</sup>(TRP<sup>2-</sup>)}<sup>0</sup> происходит по макроциклу, что впервые позволило изучить структуру и свойства диамагнитных тетраанионов TRP<sup>4-</sup> в твердом состоянии.

Восстановление тетрафенилпорфиринов никеля(II) и железа(II) с использованием Cs<sup>+</sup>(Антрацен<sup>-</sup>) сопровождается восстановлением центральных атомов металлов с образованием солей {криптанд(Cs<sup>+</sup>){Ni<sup>I</sup>(TRP<sup>2-</sup>)}·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (2), (Bu<sub>3</sub>MeP<sup>+</sup>){Ni<sup>I</sup>(TRP<sup>2-</sup>)}·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (3) и (Bu<sub>3</sub>MeP<sup>+</sup>){Fe<sup>I</sup>(TRP<sup>2-</sup>)}·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (4). Для соединений с {Ni<sup>I</sup>(TRP<sup>2-</sup>)}<sup>-</sup> установлена возможность переноса заряда с металла на дианионный макроцикл и образование анионов {Ni<sup>I</sup>(TRP<sup>2-</sup>)}<sup>-</sup> с высокоспиновым Ni<sup>II</sup> (S = 1) и трианион-радикалами {Ni<sup>II</sup>(TRP<sup>3-</sup>)}<sup>-</sup>. Заселение этого возбужденного состояния приводит к увеличению магнитного момента соли 2 с щелью между уровнями 750 К.

Получен и исследован новый кристаллический гибридный органо-неорганический двумерный супрамолекулярный полимер тетра(4-пиридил)порфирина и комплекса тербия: Tb<sup>III</sup>(TMND)<sub>3</sub>.



*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФ (проект №21-13-00221).*

## АНИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ

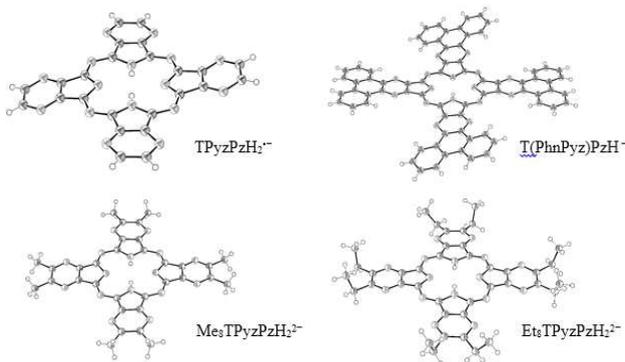
Осипов Н.Г., Фараонов М.А., Конарев Д.В.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
Черноголовка, Россия  
nikita.mr.osipov@mail.ru

Органические функциональные материалы обладают широким спектром физических свойств, обуславливающих их преимущества перед неорганическими материалами, и потому, находят все большее применение в современных технологиях.

Важными компонентами при создании таких функциональных материалов, как оптические, фотоэлектронные, фотовольтаические и сенсорные устройства могут являться тетрапиразинопорфирины, их аналоги и металлокомплексы. Необычные магнитные или проводящие свойства появляются в этих соединениях, когда макрогетероциклу при восстановлении передаются неспаренные электроны.

В данной работе получены свободный тетрапиразинопорфиразин, а также его аналоги с различными заместителями на периферии (октаметил-, октаэтил-, тетрафенантрен-). Полученные макрогетероциклы были восстановлены или депротонированы, что позволило растворить их в органических растворителях и затем выделить в виде монокристаллов. Впервые установлены кристаллические и молекулярные структуры (рис. 1) изучаемых соединений, а также исследованы их оптические и магнитные свойства.



**Рис. 1.** Молекулярные структуры полученных анионных соединений замещенных тетрапиразинопорфиразинов

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № N 21-73-10207).*

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3$

Парунова А.Н.<sup>1,2</sup>, Белоусова О.Л.<sup>1</sup>, Федоренко Н.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
ania.paranova@mail.ru

Керамика из тетрагональной модификации диоксида циркония  $t-ZrO_2$  является перспективным конструкционным материалом. Она обладает повышенными

трещиностойкостью, износо- и термостойкостью, коррозионной стойкостью, высокими значениями прочности и твердости, а также биосовместимостью, что позволяет использовать данный материал в эндопротезировании и в ортопедической стоматологии.

Для стабилизации диоксида циркония в тетрагональной модификации в данной работе был выбран оксид церия  $\text{CeO}_2$ . Для замедления низкотемпературной деградации материала, а также снижения среднего размера частиц использовали добавку оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1].

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

Синтез осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов из растворов азотнокислых солей водным раствором аммиака с последующим применением нескольких вариантов обработки осадков и ксерогелей, перечисленных в таблице 1 [2, 3]. Согласно полученным результатам, тип сорбционных кривых соответствует IV типу по классификации БДДТ и свидетельствует о мезопористой структуре образцов ксерогелей. Капиллярно-конденсационный гистерезис для изученных ксерогелей свидетельствует о наличии щелевидных пор (Н4 по IUPAC) (табл. 1).

Таблица 1. Текстуальные характеристики ксерогелей на основе диоксида циркония (погрешность измерений  $\pm 10\%$ )

Обработка	Тип изотермы	Тип петли гистерезиса и форма пор	Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм	Средний размер частиц*, нм
Сушка	IV	Н4 щелевидные	117.7	0.182	3.90	2.79
Механическая			218.1	0.412	4.27	1.50
Низкотемпературная			238.0	0.528	3.87	1.38
УЗ			264.4	0.287	3.62	1.24
Крио			363.1	0.437	3.60	0.90

\* Средний размер частиц определяли по формуле:  $d = 2/(S_{\text{уд}} \cdot \rho)$ , где  $\rho$  – плотность твердого тела,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $S_{\text{уд}}$  – площадь удельной поверхности,  $\text{м}^2/\text{г}$ .

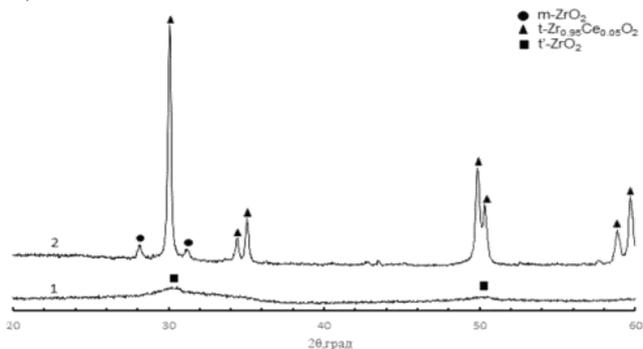


Рис. 1. Дифрактограммы порошка, полученного обжигом механообработанного ксерогеля при  $600^\circ\text{C}$  (1) и керамики, спеченной при  $1600^\circ\text{C}$  (2)

Ксерогели обжигали при температуре 600°C с выдержкой в течение 1 ч в корундовых тиглях. Из полученных порошков формовали компакты сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе в стальной пресс-форме и спекали их при 1600°C на воздухе в течение 2 часов.

После спекания при 1600°C в полученной керамике наблюдается образование тетрагонального твёрдого раствора  $t\text{-Zr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$  и незначительное количество моноклинной модификации диоксида циркония  $m\text{-ZrO}_2$ . Установлено, что метод совместного осаждения гидроксидов с последующей механообработкой ксерогеля позволил получить плотную керамику на основе  $t\text{-Zr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$  с открытой пористостью 0.30 % и минимальным водопоглощением 0.05 %. При этом применение низкотемпературной обработки осадков позволило получить керамику с открытой пористостью 8.01 % и водопоглощением 1.56 %.

1. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., и др. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония / Под общей редакцией Ю.И. Головина. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018. 358 с.

2. Fedorenko N.Yu. Myakin S.V., Frank V.M., Dolgin A.S., Khristyuk N.A. Kalinina M.V., Shilova O.A. Influence of Xerogel Synthesis Conditions in the  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  System on the Properties of Powders and Ceramics Based on Them // Glass Physics and Chemistry. 2020. V. 46. № 2. P. 176-180.

3. Федоренко Н.Ю. Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и биокерамики с различной пористой структурой в системах  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ : дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 – физическая химия / Федоренко Надежда Юрьевна. – СПб, 2020. – 150 с.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания ИХС РАН 0081-2022-0006.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Перов Б.Д.<sup>1</sup>, Шевченко Д.С.<sup>1</sup>, Цыганова Т.А.<sup>2</sup>, Рахимова О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
b.perov.d@gmail.com

Актуальность изучения токсичности высококремнеземных пористых стекол (ПС) обусловлена их востребованностью в экологии и медицине в качестве перспективного материала для изготовления фильтров обратного осмоса для водоподготовки, биоактивных композитов, биоселективных элементов, носителей катализаторов и т.д. [1]. В работе представлены результаты исследования токсичности ПС с использованием в качестве тест-объекта *Paramecium caudatum*. Исходное двухфазное стекло состава  $7.6\text{Na}_2\text{O} \cdot 20.4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 71.9\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3$  (мас. %) было подвергнуто сквозному кислотному травлению для получения ПС состава  $0.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4.2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 95.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Al}_2\text{O}_3$  (мас. %) [2]. Биотестирование осуществлялось согласно аккредитованной методике по определению токсичности суть, которой заключается в выявлении способности живых организмов реагировать на присутствие в одной среде веществ, представляющих опасность для их жизнедеятельности, и направленно перемещаться по градиенту концентраций (в направлении изменения концентраций) этих веществ (хемотаксическая реакция), избегая их вредного воздействия [3]. Биотестирование проводили на приборе «Биотестер – 2М».

Проведенные нами исследования ПС на токсичность показали допустимый уровень токсичности для всего диапазона изученных концентраций: 1:1, 1:10, 1:100, где

обозначения 1:1 соответствует 1 грамму измельченного стекла на литр дистиллированной воды. При проведении опытов для каждого образца ПС выполнялась серия независимых измерений, состоящая из 9 параллельных опытов на одно значение концентрации.

1. Tsyganova T. A. and Antropova T. V. Porous glass for ecology // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conference Series. 2018. V.1134. P. 012063.

2. Kreisberg V.A., Antropova T.V. Microporous and Mesoporous Materials. 2014. T. 190. № 1. С. 128–138.

3. Методика определения токсичности проб природных, питьевых, хозяйственно-питьевых, хозяйственно-бытовых сточных, очищенных сточных, сточных, талых, технологических вод экспресс-методом с применением прибора серии «Биотестер». ФР.1.39.2015.19242

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).*

## **ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ ЗД-ЭЛЕМЕНТАМИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ОЛОВА ПОД ВИДИМЫМ СВЕТОМ: ОСНОВНОЙ ВЛИЯЮЩИЙ ФАКТОР И ПУТИ ЕГО РЕГУЛИРОВАНИЯ**

Подурец А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А.,  
Осмоловская О.М.

*Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия  
anastasiia.podurets@gmail.com*

Актуальность проблемы загрязнения вод промышленными отходами и повторного использования сточных вод требует создания эффективных систем очистки, основанных на использовании видимого света, способных удалять органические загрязнители. Это обусловило активное развитие полупроводникового фотокатализа — передовой технологии очистки окружающей среды от циклических органических соединений под действием излучения видимого света. Однако вопросы улучшения фотокаталитической активности под видимым светом, а также ключевой фактор, определяющий ее эффективность, все еще остаются открытыми.

В данной работе 5 нм сферические наночастицы SnO<sub>2</sub> с кристаллической структурой типа рутил, толерантной к замещению, получали методом осаждения. Параметры наночастиц варьировали введением 11 и 33 мол. % допантов различного радиуса (Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>), а также регулированием скорости их образования при помощи изменения pH раствора. Образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Предложенные нами новые структурные параметры – количество кислородных вакансий и дефектов, а также положение допанта в кристаллической структуре SnO<sub>2</sub> – были найдены с использованием разработанного оригинального подхода.

Разработан протокол по комплексному изучению фотокаталитических характеристик наночастиц, который включает 5 стадий, в том числе оценку выраженности взаимодействий между поверхностью наночастиц и молекулами загрязнителя, а также исследование после фотокатализа самих фотокатализаторов и рабочих растворов. Установлено, что отношение кислородных вакансий к дефектам является основным фактором, определяющим фотокаталитическую активность изученных наночастиц. Для оптимального образца Co-SnO<sub>2</sub> 84% деградации красителя достигается через 60 минут под воздействием видимого света, а для образца Ni-SnO<sub>2</sub>,

который при облучении участвует в образовании супероксидных радикалов, был продемонстрирован антибактериальный эффект против E.Coli.

*Работа поддержана грантом РФФИ 20-03-00762 А. Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Культивирование микроорганизмов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Вычислительный центр» Научного парка СПбГУ.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ТЕМПЕРАТУРОУСТОЙЧИВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

Полетаев К.А.<sup>1,2</sup>, Вошиков В.И.<sup>1</sup>, Глебова И.Б.<sup>1</sup>, Соколов Г.С.<sup>1</sup>, Хорошавина Ю.В.<sup>1</sup>, Шилова О.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

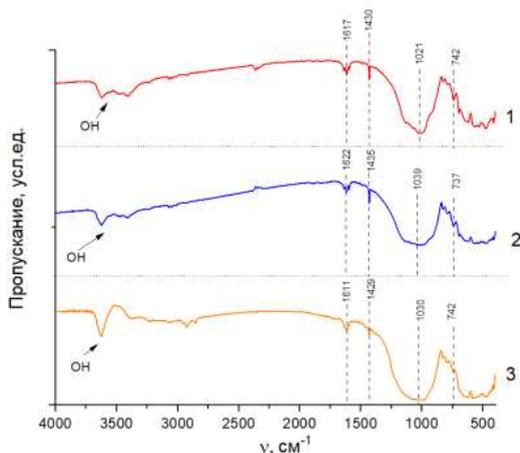
<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
konstantinpoletaev95@gmail.com

Одна из важных, но непростых, проблем является проблема создания покрытий, защищающих различные поверхности от коррозии, атмосферных воздействий, агрессивных сред, работающих в морской и пресной водах. Эта проблема значительно усложняется, когда покрытие при наличии этих свойств должно обладать температуроустойчивостью при температурах вплоть до 500°C. В последние годы в ИХС РАН был разработан и исследован ряд лакокрасочных покрытий на основе кремнийорганической смолы (раствора полифенилсилсесквиоксана (ПФССО) в толуоле) с добавлением силикатов и оксидов [1]. В дальнейшем растворитель толуол, который является одним из наиболее вредных, был заменен на менее вредный растворитель – ксилол. В работе [2] были проведены исследования физико-механических и электрофизических свойств покрытий на основе ПФССО в растворе ксилола. В данной работе было проведено исследование состава этих покрытий, методом ИК-спектроскопии в зависимости от температурной обработки.

Эти покрытия были исследованы методом ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр ФСМ 2202). Было проведено сравнение состава покрытий от температуры обработки 50-500 °С, с длительностью выдержки 2 часа. Все образцы были сняты в КВт в диапазоне от 4000-400 см<sup>-1</sup>.

Для сравнения были выбраны следующие температуры для сравнения графиков ИК-спектров: комнатная, 350°C и 500°C и построены кривые ИК-спектров (рисунок 1).

Как видно из рисунка 1, полоса колебания свободных ОН-групп 3680-3580 см<sup>-1</sup> становится немного меньше, но интенсивнее, это связано с высокой термообработкой покрытия при 500°C. Полосы поглощения валентных колебаний ароматического кольца фенильной группы наблюдаются при волновом числе ~1617 см<sup>-1</sup>. При термообработке в 500°C, наблюдается сглаживание колебаний фенильной группы. На волновых числах ~1430 см<sup>-1</sup> и ~740 см<sup>-1</sup> наблюдается колебание связи Si – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. С повышением температуры интенсивность колебаний уменьшается, что связано с выгоранием органической части ПФССО. Широкая полоса поглощения 1100 – 900 см<sup>-1</sup> включает в себя колебания силоксановой связи Si-O-Si и колебания связей неорганических наполнителей композита.



**Рис. 1.** ИК-спектры покрытий на основе ПФССО в растворе ксилола при различных температурах: комнатная – 1; 350 °С – 2; 500 °С – 3

Таким образом, покрытия на основе ПФССО в растворе ксилола, термообработанные при разной температуре, были исследованы методом ИК-спектроскопии. Результаты ИК-спектроскопии показали, что при температуре свыше 350 °С, колебания фенильных групп и связи Si – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> становятся менее интенсивными. Для сохранения целостности покрытия рекомендуется проводить термообработку этих органосиликатных не выше 350 °С. В дальнейшем, для полноты описания зависимости температурной обработки покрытий на основе ПФССО в растворе ксилола будет проведен термический анализ.

1. Воишков В.И., Глебова И.Б., Хорошавина Ю.В., Соколов Г.С., Уголков В.Л., Иванова А.Г., Шилова О.А. Температуроустойчивые электроизоляционные покрытия на основе ПФССО для эксплуатации в морской среде // Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства. Сборник тезисов докладов Второго международного симпозиума, посвященного 100-летию со дня рождения академика М.Г. Воронкова. СПб.: ИХС РАН, 2021, с 61-62.

2. Воишков В.И., Полетаев К.А., Глебова И.Б., Соколов Г.С., Хорошавина Ю.В., Шилова О.А. Влияние выбора органического растворителя на свойства органосиликатных покрытий на основе полимера лестничного строения // Научная школа-конференция с международным участием для молодых учёных «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» GlasSPSchool, СПб: ООО Издательство «ЛЕМА» 2022, с 131-133.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КРЕЙЗИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Поцелеев В.В.<sup>1,2</sup>, Трофимчук Е.С.<sup>1</sup>, Успенский С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов, Москва, Россия

vladislav.potselev@chemistry.msu.ru

Создание наполненных полимерных материалов всегда являлось важной задачей, поскольку такие композиты могут обладать замечательными свойствами, такими как прочность, термостойкость, гибкость, биоактивность и др. В частности, одной из основных проблем современной медицины является разработка материалов для

устранения дефектов в различных тканях организма. В том числе, для восстановления костной ткани. Кость, как известно, представляет собой органоминеральный композит. В связи с этим, важной задачей становится синтез материала, представляющего собой систему «органическая основа – минеральная составляющая», который должен быть нетоксичным, биосовместимым, биоразлагаемым и биоактивным, то есть способствовать нарастанию костной ткани. К органической матрице, удовлетворяющей перечисленным требованиям, можно отнести биоразлагаемый полимер полилактид (ПЛ).

Неорганическая составляющая кости в основном представлена различными фосфатами кальция и магния. Поскольку химические свойства кальция и магния довольно схожи, то возможно совместное получение их соединений в порах полимерной матрицы.

Деформация полимеров по механизму крейзинга позволяет получать нанопористые материалы, которые можно заполнять различными добавками, такими как фосфаты кальция и магния, антибактериальные вещества (бриллиантовый зеленый и другие) или иными низкомолекулярными соединениями. Метод крейзинга заключается в одноосной деформации полимерного материала в адсорбционно-активной среде (водно-этанольные растворы в случае полилактида [1]) и образованием высокопористой (около 40 об%) структуры с размерами пор около 15-20 нм.

Целью данной работы являлось разработка методики для получения нанокompозитных материалов на основе полилактида, а также различных добавок (фосфаты кальция и магния, бриллиантовый зеленый, соединения золота) и изучение полученных композитов методами электронной микроскопии, спектроскопии и др.

1. Trofimchuk E. Porous polylactide prepared by the delocalized crazing as a template for nanocomposite materials. // Mend Comm. — 2020. — № 30. — p. 171-173

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования науки России (грант № FFSM-2022-0003).*

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ АНИОН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ**

**Рашитова К.И., Осмоловская О.М., Кирсанов Д.О.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
rashitovaki@gmail.com*

Определение таких гидрофильных анионов, как карбонаты, фосфаты и сульфаты, имеет важное значение в биомедицине и экологических исследованиях [1]. В настоящее время для решения данной задачи используются такие дорогостоящие приборные методы, как ионообменная хроматография, капиллярный электрофорез и т.п.

Привлекательной альтернативой этим методам являются химические сенсоры – ионоселективные электроды (ИСЭ) с пластифицированными полимерными мембранами. Они обладают такими преимуществами как дешевизна, экспрессность и точность анализа химических веществ. Также их достоинством является возможность управления сенсорными свойствами в широких пределах за счёт модификации мембраны электрода. Несмотря на большое количество подобных ИСЭ для определения неорганических катионов и анионов, разработка сенсоров, обладающих селективностью к гидрофильным анионам, остается проблемой, поскольку такие ионы обладают низким

сродством к неполярным мембранам.

Данная работа посвящена изучению возможности создания потенциометрических сенсоров на основе неорганических модификаторов – наночастиц магнетита  $Fe_3O_4$ , и их сравнению с используемыми в настоящее время сенсорами на основе органических модификаторов.

Наночастицы магнетита с диаметром 12 нм и положительным в среде аналитических измерений дзета-потенциалом были получены методом осаждения. Далее были изучены аналитические характеристики в водных растворах неорганических анионов ( $SO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ) мембран шести различных составов, включающих нейтральный ионофор селективный к сульфату, ионный обменник, а также наночастицы магнетита. Установлено, что мембраны с неорганическим модификатором показывают лучшую селективность и чувствительность к гидрокарбонату ( $K_{sel}=0,020$ ) и дигидрофосфату ( $K_{sel}=0,016$ ).

Полученные данные указывают на перспективность использования более дешевых и доступных неорганических модификаторов для значительного улучшения чувствительности и селективности анион-селективных сенсоров.

1. He X., et al. Determination of inorganic anions in the whole blood by ion chromatography // J. Pharm. Biomed. Anal. Elsevier. 2019. Т. 163. P. 58-63.

*Автор выражает благодарность Ресурсным центрам СПбГУ «РДМИ», «ИТКН», «ФМИП», «НФМ», «ОЛМИВ».*

## **ТРЕХЪЯДЕРНЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ГЕКСАДЕКАХЛОРФАЛОЦИАНИНА ОЛОВА (II)**

Романенко Н.Р., Фараонов М.А., Конарев Д.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
Черноголовка, Россия  
Nikita.romanov796@mail.ru*

Металлофталоцианины (МРС) давно известны человечеству и находят свое основное применение в виде красителей. Однако, обладая рядом перспективных свойств, данные соединения все чаще интересуют исследователей в качестве компонентов для создания различных наукоемких объектов. Молекулярная структура МРС может быть модифицирована различными способами, начиная с введения различных периферийных заместителей, и заканчивая заменой атома металла в центре макроцикла, а также координацией различных аксиальных лигандов на этот атом металла. Помимо этого, восстановленные формы подобных макроциклов способны образовывать комплексы с несколькими парамагнитными центрами за счет введения катионов, содержащих парамагнитные металлы.

В ходе данной работы был получен координационный комплекс  $(Cr^{*2}Cr^{III})^+ \{CrFe^{II}(CO)_2(Sn^{II}[PcCl_{16}]^{4-})\}^-$  путем восстановления гексадекахлорфталоцианина дихлоида олова ( $Sn^{IV}Cl_2PcCl_{16}$ ) при помощи декаметилхромоцена ( $Cr^{*2}Cr$ ) в присутствии димера циклопентадиенила-дикарбонила железа ( $\{CrFe^I(CO)_2\}_2$ ). Полученное соединение было исследовано методами электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, а также SQUID магнитометрии.

Установлено, что комплекс  $(Cr^{*2}Cr^{III})^+ \{CrFe^{II}(CO)_2(Sn^{II}[PcCl_{16}]^{4-})\}^-$  содержит

диамагнитный анион вида  $\{CrFe^{II}(CO)_2(Sn^{II}[PcCl_{16}]^{4-})\}^-$  и катион  $(Cr^*_2Cr^{III})^+$ , содержащий парамагнитный центр  $Cr^{III}$  со спином  $S=3/2$ . Между парамагнитными центрами наблюдается слабое антиферромагнитное взаимодействие.

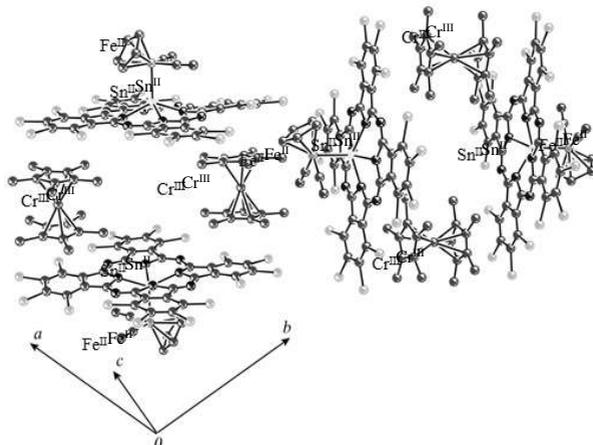


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры  $(Cr^*_2Cr^{III})^+\{CrFe^{II}(CO)_2(Sn^{II}[PcCl_{16}]^{4-})\}^-$

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № N 21-73-10207).*

## СТАБИЛИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА В МАКРОПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ

Саратовский А.С.<sup>1,2,3</sup>, Булыга Д.В.<sup>3,4</sup>, Антропова Т.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>НПО «ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия  
saratovskija@inbox.ru

Известно, что пористые стекла обладают развитой пористой структурой [1], что позволяет использовать их в качестве матриц для создания на их основе различных функциональных композитов. Молекулярные кластеры серебра, состоящие из небольшого количества атомов и ионов, являются промежуточным продуктом при образовании наночастиц Ag из атомов и ионов серебра. Структура и оптические свойства молекулярных кластеров серебра существенно отличаются от структуры и свойств наночастиц Ag. Молекулярные кластеры небольших размеров поглощают свет в УФ диапазоне и проявляют высокие люминесцентные свойства, что позволяет их использовать в различных сенсорных приложениях. Поскольку молекулярные кластеры серебра взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой, актуальной становится задача по их стабилизации [2]. Одним из возможных вариантов решения этой задачи может стать формирование молекулярных кластеров серебра внутри нанопористых стекол, играющих роль матрицы, с использованием полимерно-солевого метода.

В качестве основы для композита использовалось пористое стекло типа МАП,

характеризующееся общей пористостью 59 %, удельной поверхностью пор 73 м<sup>2</sup>/г и имеющее средний размер пор 25 нм, а также покровные стекла. Для синтеза ZnO-Ag нанопорошков, использованных для модификации пористого стекла, применялся полимерно-солевой метод. Пористое стекло (образцы в виде пластин толщиной 1 мм) пропитывали раствором, содержащим нитраты металлов и высокомолекулярный поливинилпирролидон, в течение 48 ч при 20 °С, также раствор был нанесен на покровное стекло и высушен при комнатной температуре. После извлечения из раствора пористое и покровное стекло подвергали термообработке в электрической печи. До измерения спектров люминесценции образцы хранились без доступа света 365 дней. Для исследования спектров фотолюминесценции применялся флуоресцентный спектрофотометр Perkin Elmer LS-50B.

В спектрах люминесценции макропористого стекла наблюдается несколько полос люминесценции в диапазоне от 370 до 500 нм и полоса люминесценции с максимумом 555 нм. Наличие различных полос люминесценции на спектре объясняется формированием различных форм серебра. Полоса люминесценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 250$  нм с максимумом на  $\lambda = 400$  нм связана, в основном, с ионами  $\text{Ag}^+$ , также люминесценция в этой области, при увеличении длины волны возбуждения до 300 нм, может быть отнесена к тем же ионам и люминесценции атомарного серебра ( $\text{Ag}^0$ ). Полосы люминесценции с максимумами 480 нм могут быть отнесены к молекулярным кластерам серебра  $\text{Ag}^{2+}$  и  $\text{Ag}^{3+}$ . В спектрах люминесценции оксидного покрытия на покровном стекле полос люминесценции не наблюдалось.

Полимерно-солевой метод позволяет сформировать в матрице из нанопористого стекла и сохранить после термообработки молекулярные кластеры серебра  $\text{Ag}_n$  ( $n < 5$ ) в течение продолжительного времени.

1. 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. № 1. P. 128-138.

2. Евстропьев Е.К., Никоноров Н.В., Саратовский А.С., Данилович Д.П. Влияние УФ облучения на формирование молекулярных кластеров серебра и их стабилизация в растворах, композиционных и оксидных покрытиях // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. В. 6. С. 701-706.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).*

## **ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ЩЕЛОЧНО-ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ**

**Серкина К.С., Трофимова А.А., Степанова И.В.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
serkina24@gmail.com*

Стекла, легированные висмутом, обладают уникальной сверхширокополосной люминесценцией в ближней ИК-области, что делает их потенциальными средами для оптического усиления. Однако, оптически активные висмутовые центры крайне чувствительны к составу матрицы и условиям термического воздействия [1]. Данный факт сильно усложняет применение висмутовых материалов, поскольку необходим контроль зарядового состояния частиц висмута и их равномерного распределения по объему стекла. Добавляя оксиды щелочных металлов в качестве флюсов, можно



Стекла *рубидиевой* и *цезиевой* серий имели удовлетворительное качество, но при этом для обеих серий характерно наличие сильных напряжений в стеклах, связанных с большим ионным радиусом ионов-модификаторов (Rb, Cs).

В ходе проведенной работы было выявлено, что лучшим щелочным модификатором для висмутгерманатных стекол является  $\text{Na}_2\text{O}$ , поскольку при различном содержании  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (от 1 до 5 мол.%) стекла не имеют дефектов и обладают хорошим качеством.

1. Sanz O. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption / Sanz O., Haro-Poniatowski E., Gonzalo J., Fernandez Navarro J.M. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2006. V. 352. P. 761-768.

2. Zhao Y. Homogeneity of bismuth-distribution in bismuth-doped alkali germanate laser glasses towards superbroad fiber amplifiers // Optics Express. 2015. V. 23. № 9. P. 12423-12433.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Госзадание FSSM-2020-0003.*

## **РАЗРАБОТКА НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ АНОЛИТОВ ДЛЯ ПРОТОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И БЕНЗОКСАДИАЗОЛА**

Сидельцев М.Е.<sup>1</sup>, Ромадина Е.И.<sup>2</sup>, Макарова М.В.<sup>2</sup>, Аккуратов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия  
Sideltsev.max@yandex.ru

Колоссальные объемы энергопотребления в современном мире придают особую актуальность вопросам по разработке мощных возобновляемых источников энергии. Однако устойчивое функционирование многих существующих источников значительно ограничено сферой и условиями их использования. Сократить разницу между производством и потреблением электроэнергии можно с помощью разработки новых, мощных и стабильно работающих накопителей [1]. Роль таковых могут выполнять проточные аккумуляторы (ПА). Коммерчески доступные ПА на основе ванадийсодержащих соединений достаточно дорогие, имеют низкую удельную энергию (<25 Вт·ч/л) и выходное напряжение (1,4 В) [2]. Перспективной альтернативой являются полностью органические проточные аккумуляторы.

В данной работе были разработаны два новых производных на основе бензоксадиазола –  $\text{BOD-R}_2$  и бензотиадиазола –  $\text{BTD-R}_2$  с полярными солюбилизирующими триэтиленгликолевыми заместителями (рисунок 1а).

Полученные соединения обладают большим средством к электрону, высокой растворимостью в ацетонитриле и демонстрируют стабильное и обратимое электрохимическое поведение с окислительно-восстановительным потенциалом 2,13 В относительно  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  для  $\text{BOD-R}_2$  и 2,08 В относительно  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  для  $\text{BTD-R}_2$ .

Циклирование новых материалов в Н-ячейках и проточных аккумуляторах в сочетании с ТЕМПО (в качестве католита) показало, что  $\text{BOD-R}_2$  и  $\text{BTD-R}_2$  обладают повышенной стабильностью работы в течение 50 циклов (Рисунок 1б).

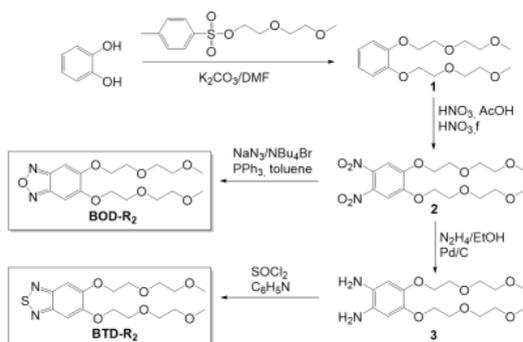


Рис. 1. Синтез BOD-R<sub>2</sub> и BTD-R<sub>2</sub>

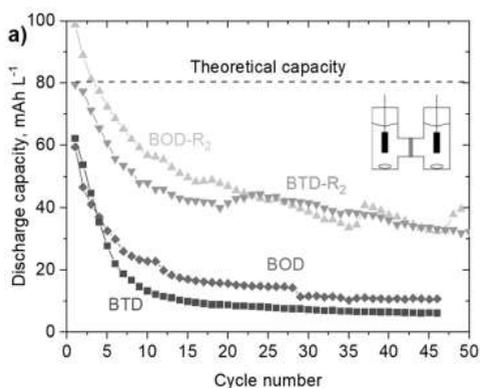


Рис. 2. Зависимость разрядной емкости Н-ячеек от количества циклов

1. Frate G. F., Ferrari L., Desideri U., Energy storage for grid-scale applications: Technology review and economic feasibility analysis // *Renew. Energy*. 2021. V. 163(C), 1754-1772.

2. Lourenssen K., Williams J., Ahmadpour F., Clemmer R., Tasnim S. Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review // *J. Energy Storage*. 2019. V. 25. 100844.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ FFSG-2022-0004 (1022082200009-0).*

## ПРИМЕНЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ОЛОВА В ЭФФЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ АНТИБИОТИКОВ

Скрипкин Е.В., Черезова П.Ю., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*  
skripkin.053@gmail.com

Проблема загрязнения водных ресурсов антибиотиками становится всё более актуальной из-за их активного применения как профилактических препаратов в сельскохозяйственной деятельности. Одними из наиболее используемых ветеринарных антибиотиков являются достаточно стабильные в окружающей среде антибиотики

сульфаниламидного ряда. Их длительный контакт в очистных сооружениях с различными бактериями может приводить к возникновению антибиотикорезистентных возбудителей заболеваний.

Энергоэффективные системы для очистки сточных вод должны отвечать требованиям дешевизны, нетоксичности материалов и простоты конструкции, что приводит к активному внедрению процессов фотокатализа с применением полупроводниковых материалов в схемы удаления циклических органических соединений (ЦОС). Фотокатализ представляет собой ускоренную деградацию ЦОС, обусловленную присутствием в среде активных форм кислорода, формирующихся под воздействием света на наночастицы широкозонных полупроводников.

Процесс фотокатализа является достаточно изученным, но для его использования в технологической практике и для достижения наилучшей эффективности необходимо понимать, какие факторы и особенности материалов влияют на этот процесс. Однако работ, направленных на решение этого вопроса, в литературе представлено недостаточно. Особенностью полупроводниковых наночастиц является большой набор параметров, оказывающих влияние на их свойства. Для установления определяющего фотокаталитические характеристики фактора целесообразно начинать работу с изучения наночастиц схожей морфологии (одинакового размера и формы).

Одним из перспективных фотокатализаторов является  $\text{SnO}_2$  (полупроводник  $n$ -типа с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ), наночастицы которого могут быть получены методом осаждения. Настоящая работа посвящена разработке подходов к регулированию структурных параметров наночастиц и изучению их взаимосвязи с фотокаталитической активностью, в том числе против антибиотиков сульфаниламидного ряда.

Для регулирования структурных параметров образцов синтез проводился при трех разных температурах и с использованием двух процедур добавления реагентов, исходя из предположения о влиянии этих факторов на количество дефектов и кислородных вакансий. Согласно данным РФА, все полученные образцы представляли собой  $\text{SnO}_2$ . Данные ПЭМ высокого разрешения, SAED и значения удельной поверхности показали, что наночастицы являются поликристаллическими, обладают сферической формой, их размер не превышает 5 нм. Определение количества структурных дефектов и кислородных вакансий проводилось с использованием разработанного нами оригинального подхода [1] к обработке данных КР-спектроскопии и РФЭС, соответственно. Значение запрещенной зоны определяли из спектров поглощения; была зарегистрированы ИК спектры наночастиц, определены значения дзета-потенциала и гидродинамических размеров.

Установлено уменьшение количества кислородных вакансий и дефектов с ростом температуры для обеих процедур синтеза, а также их изменение в зависимости от использованной процедуры синтеза, что дало возможность получить шесть образцов с различным соотношением этих структурных параметров.

Проведено тестирование фотокаталитической активности образцов путем разложения модельного ЦОС – красителя метиленового голубого (МВ), определены проценты деградации, темной адсорбции, квантово-химическими методами изучено взаимодействие красителя с поверхностью наночастиц, исследован состав поверхности фотокатализатора до и после темной адсорбции. Проведенное комплексное исследование позволило заключить, что основным фактором, определяющим фотокаталитические характеристики образцов, является соотношение вакансий и

дефектов.

Для образца с оптимальными характеристиками изучены кинетические зависимости деградации под действием коммерчески доступной УФ-лампы смеси таких широко используемых в животноводстве представителей сульфаниламидов, как сульфацидидин, сульфадимезин, сульфаметоксазол с концентрацией 10 мг/л. С помощью метода ВЭЖХ-УФ установлено, что более 90% разложения всех трех компонентов смеси достигается через 35 минут, скорость деградации зависит от выраженности взаимодействия антибиотик – поверхность фотокатализатора, что доказывает перспективность предложенного нами подхода.

1. Kolokolov D.S., Podurets A.A., Nikonova V.D., Vorontsov-Velyaminov P.N., Bobrysheva N.P., Osmolowsky M.G., Osmolovskaya O.M., Voznesenskiy M.A. SnO<sub>2</sub> nanoparticles with different aspect ratio and structural parameters: fabrication, photocatalytic efficiency dependences and fast organic dyes degradation // Applied Surface Science. 2022. V. 599. 153943.

*Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 20-03-00762-а). Автор выражает благодарность ресурсным центрам «Оптические и Лазерные методы исследования», «Нанотехнологии», «Методы анализа состава и вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования» Научного парка СПбГУ.*

## **МНОГОФАЗНЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Смирнов И.В., Смирнова П.В., Тетерина А.Ю., Калита В.И., Комлев В.С.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия  
baldyriz@gmail.com*

Основные свойства имплантов на основе титана и его сплавов, благодаря которым такие материалы получили широкий спектр применения в медицине, это высокие прочностные характеристики и биологическая инертность. Использование такого типа имплантов в условиях живого организма не приводит к возникновению реакций отторжения, но возможные коррозионные реакции могут являться причиной вторичных операций. Технологии комбинирования разных материалов в одном изделии, а именно титана и фосфатов кальция (ФК), являются актуальной задачей для исследователей. Такие материалы суммируют положительные свойства друг друга и минимизируют недостатки. Применение фосфатов кальция в виде покрытия на титановый имплант значительно повышает биологические свойства конечного изделия, а именно биосовместимость и остеоинтеграцию.

В работе был предложен метод формирования многофазных покрытий на основе различных модификаций фосфатов кальция. Был предложен способ плазменного нанесения покрытий на основе высокотемпературных модификаций ФК гидроксипатита (ГА) на титановую подложку с промежуточным слоем состава TiCaO с последующей трансформацией поверхностного слоя в низкотемпературный ФК октакальцийфосфат (ОКФ).

Необходимость создания многофазных покрытий заключается в различных свойствах промежуточных слоев. Первый слой на основе TiCaO способствует прочному скреплению титановой подложки с покрытиями ГА. Плотнospеченое покрытие на основе слаборезорбируемого материала препятствует реакциям коррозии титанового импланта. Формирование конечного слоя на основе ОКФ повышает биоактивность, так

как ОКФ обладает высокой степенью резорбируемости, является прекурсором биологического ГА и способствует образованию новой костной ткани в областях с низким регенеративным потенциалом, что способствует быстрому образованию прочной связи между имплантом и костной тканью пациента.

В данном исследовании разработана методика создания биоактивных покрытий в системах ГА/ОКФ и ТКФ/ОКФ, способных значительно изменить конечные свойства титанового имплантата. Данные покрытия способствуют увеличению остеоинтеграции имплантата с костной тканью пациента, уменьшению рисков возникновения реакций отторжения, а также уменьшению количества повторных операций ввиду повышенного срока службы имплантата.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00671 «Структура, фазовый состав и механические свойства плазменных композиционных покрытий с новым типом пористой структуры»). Автор выражает благодарность чл.-корр. РАН, д.т.н. Комлеву В.С. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.*

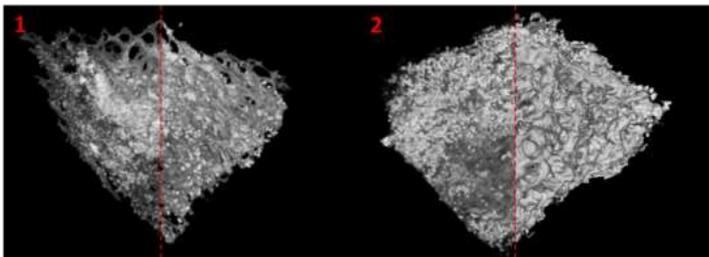
## **КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКООЧИЩЕННОГО КОСТНОГО МАТРИКСА С КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫМ ПОКРЫТИЕМ**

Смирнова П.В., Смирнов И.В., Тетерина А.Ю., Комлев В.С.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия  
smirnova-imet@mail.ru*

Замещение и восстановление дефектов костной ткани является необходимой процедурой в травматологии, стоматологии и хирургии. На данный момент специалисты из разных областей наук занимаются разработкой и получением различных видов материалов для данной области. «Золотым стандартом» таких материалов может считаться композиционный материал полностью подобный костной ткани, то есть состоящий из органической и неорганической составляющей, а так же остеоиндуктивный и остеоиндуктивный [1, 2]. В данной работе был разработан композиционный материал на основе высокоочищенного костного матрикса (полученного по запатентованной технологии) с кальций фосфатным покрытием, полученным методом осаждения фосфатов кальция с регулируемым фазовым составом при физиологической температуре. Проанализировано влияние условий получения на структуру и свойства полученных материалов. Изучены характеристики покрытий на основе дикальцийфосфат дигидрата (ДКФД) и октакальций фосфата (ОКФ) и подобран оптимальный метод получения. Разработанные подходы позволяют получить высокоэффективный материал для замещения дефектов костной ткани с выраженными биологическими свойствами.

Покрытия на основе ДКФД получали в ацетатном буферном растворе, матриксы 1×1×0,5 см помещали в раствор ацетата натрия объемом 0,5 л, с добавлением хлорида кальция на 2 суток, при температуре 35±1 °С и рН=5,5 (для получения необходимого рН использовали L-глутаминовую кислоту). Однофазный состав покрытия ДКФД был подтвержден рентгенофазовым анализом и инфракрасной спектроскопией. Покрытие на основе ОКФ получали методом химической трансформации [3]. Полученные материалы представлены на рис.1.



**Рис. 1.** Микро-КТ изображения образцов 1) коллаген/ДКФД слева покрытие ДКФД в объеме, справа - по поверхности, 2) коллаген/ОКФ покрытие ОКФ в объеме, справа - по поверхности

1. Vaccaro A.R. The role of the osteoconductive scaffold in synthetic bone graft // Orthopedics. 2002. Т. 25. №. 5. P. S571-S578.
2. Barradas A.M., et al. Osteoinductive biomaterials: current knowledge of properties, experimental models and biological mechanisms // Eur Cell Mater. 2011. Т. 21. 407. P. 29.
3. Teterina A.Y. et al. Octacalcium Phosphate for Bone Tissue Engineering: Synthesis, Modification, and In Vitro Biocompatibility Assessment // International Journal of Molecular Sciences. 2021. Т. 22. №. 23. P. 12747.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00215). Автор выражает благодарность чл.-корр. РАН, д.т.н. Коллеву В.С. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.*

## **НОВЫЕ САМОЗАЖИВЛЯЮЩИЕСЯ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТНЫХ МОНОМЕРОВ АКРИЛАТА: ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Сорин Е.С.<sup>1,2</sup>, Баймуратова Р.К.<sup>2</sup>, Джардималиева Г.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия <sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

sorin\_es@mail.ru

Самозаживление – это способность материала восстанавливаться после полученных повреждений. В ранних работах многие исследователи сосредотачивались на разработке материалов с внешними механизмами самовосстановления. Например, использовались специальные агенты, как правило микрокапсулы мономера или полые волокна, совместно с диспергированными внутри полимерной матрицы катализаторами, контролирующими будущую сшивку в месте повреждения. Но как показывает практика, лишь с помощью использования полимеров с внутренним механизмом заживления за счет обратимо-разрушающихся связей различных типов [1] можно достичь наиболее значительных улучшений как в расширении функциональных возможностей, так и надежности, включающей эффективность восстановления с возможностью поддерживать несколько циклов заживления. Внутреннее самовосстановление, основанное на супрамолекулярных взаимодействиях, способно обеспечить автономное протекание данного процесса. В общем случае эти надмолекулярные взаимодействия относятся к обратимым нековалентным связям, таким как водородные связи, ионные взаимодействия, координационные металл–лигандные взаимодействия, взаимодействия типа хозяин–гость,  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг и гидрофобные взаимодействия. При этом наиболее эффективными автономными самовосстанавливающимися полимерами на сегодняшний

день считаются полимеры, в которых используются координационные комплексы металлов с различной силой связи, которые действуют как обратимые поперечные связи между полимерными цепями [1].

В большинстве исследований [2, 3], опубликованных за последние 5 лет, подобные системы получают пропиткой солями различных переходных металлов полимеров, содержащих в концевых участках хелатирующие лиганды с донорными фрагментами типа фенола, карбоновой кислоты, пиридина. В данной работе для достижения автономного самовосстановления разработан одностадийный способ получения новых типов самозаживляющихся сополимеров акриловой кислоты, акриламида и новых типов смешанно-лигандных металлохелатных мономеров.

Для этого на первом этапе были впервые получены и охарактеризованы новые металлохелатные мономеры (МХМ) акрилата [M = Co(II), Ni(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), Mn(II)] и 4-фенилтерпиридина.

На основе полученных МХМ свободнорадикальной полимеризацией водного раствора предшественника был получен ряд тройных сополимеров, содержащих различное соотношение акриловой кислоты (ААс), акриламида (ААм) и предсинтезированных сомономеров с терпиридиновым составляющим.

В работе показано, что включение металлохелатного мономера непосредственно в полимерную цепь не только значительно улучшает физико-механические свойства тройных сополимеров (так, для образцов сополимера, содержащего металлохелатный мономер акрилата кобальта, прочность на разрыв достигает 130 МПа), но и позволяет процессу самозаживления проходить на воздухе во влажной среде без введения дополнительных инициаторов. Эффективность восстановления места полного разрыва пленки (при ускорении процесса добавлением соляной кислоты) может достигать 80%.

В результате исследований установлено, что в полученных системах самовосстанавливающихся полимеров скорость самовосстановления и механические свойства могут быть отрегулированы путем варьирования типа и соотношения МХМ в сополимере. Кроме того, преимуществом таких эффективных динамических взаимодействий внутри мягко химически сшитых полученных сополимерных систем является возможность формирования пленок материала с высокой механической прочностью.

Эффективность восстановления физико-механических свойств и высокие значения прочности на разрыв свидетельствуют о перспективности использования таких материалов в качестве основы для создания высокопрочных покрытий из самозаживляющихся материалов.

1. Dzhardimalieva G. I., Yadav B.C., et al. Self-healing and shape memory metallopolymers: state-of-the-art and future perspectives // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 3042-3087.
2. Yang J, Zhang Z, Yan Y, et al. Highly stretchable and fast self-healing luminescent materials // ACS Appl Mater Interfaces. 2020. V. 12. P. 13239-13247.
3. Schulze B., Winter A., Friebe Ch., et al. Soluble Pt<sup>II</sup>-Containing Polymers Based on a 2,6-Bis(1H-1,2,3-triazol-4-yl)-4-ethynylpyridine Ligand // ACS Macro Lett. 2017. V 6. № 2. P. 181-184.

*Авторы выражают благодарность к.х.н. Лесничей В.А. за помощь в проведении и интерпретации результатов. Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0.*

## **ВЛИЯНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ТУГОПЛАВКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОЛИДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗНЫХ МАТРИЦ**

Степичев Е.С.<sup>1,2</sup>, Долгин А.С.<sup>1</sup>, Богданов С.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
stepichevgor@gmail.com*

Алмаз-карбид кремниевая композиционная керамика, может применяться в качестве бронематериалов, в производстве оптики и изделий, способных длительно выдерживать высокие термические, механические и эрозионные нагрузки. Синтезировать композит можно различными способами, например: методом спекания при высокой температуре и высоком давлении (НТНР), методом инфильтрации алмаза жидким и газообразным кремнием. При массовом производстве таких материалов одним из решающих факторов будет оптимальное сочетание свойств и себестоимости изделий. Наше исследование направлено на поиск компонентов исходного сырья для замены части алмазного порошка на SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, В4С, детонационный наноалмаз.

Ранее в работе [1] нами было исследовано влияние фракционного состава алмазных порошков на физико-механические свойства алмаз-карбид кремниевый композита. Наилучшие свойства наблюдались у образцов, полученных из полидисперсных смесей, состоящих из трёх фракций АС160 250/200, АС6 50/40, АСМ 10/7 в соотношении 50/20/30 масс.%. В данной работе мелкая фракция алмаза заменена на порошки: В4С М10, SiC F600 (~10 мкм), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (~10 мкм) и ДНА.

У образцов изучены качественный и количественный фазовый состав, микроструктура, пористость, плотность, скорость звука и модуль Юнга. Добавки SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и ДНА позволили добиться плотности 3,11-3,28 г/см<sup>3</sup>. Удалось получить практически беспористые изделия, с пористостью 0,15-0,25%, и, как следствие, высокие скорость звука (13700 м/с) и модуль Юнга (580 МПа). Введение в композицию карбида бора препятствовало образованию химической связи наполнителя с матрицей, в результате керамика не имеет необходимой прочности.

1. Лейбгам В., Богданов С.П., Долгин А.С., Христюк Н.А. Силицирование пористой алмазной матрицы // Сборник тезисов докладов XII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2022»: Санкт-Петербург: Изд-во СПбГТИ(ТУ). 2022. С. 39.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00054).*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БОРА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КВАЗИ-ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ**

Строчко И.В., Базлов А.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
istrochko@icloud.com*

Развитие современной техники неразлучно связано с развитием электронных компонентов и миниатюризацией устройств. В последние годы все чаще электронные компоненты стали заменяться микро электромеханическими системами (МЭМС) – устройствами, сочетающими в себе микроэлектронные и микромеханические компоненты. Применение кристаллических материалов для данных задач

затруднительно, как по причине относительно низкого предела текучести обусловленного движением дислокаций, так и по причине неомогенности структуры на микроуровне. Решением данной проблемы, являются металлические стекла – быстрозакаленные сложнелегированные сплавы с отсутствием кристаллической структуры и соответственно ее дефектов. Данный класс материалов является крайне перспективным для изготовления деталей МЭМС и микромеханических изделий, благодаря их высокой прочности, упругой деформации, уникальным магнитным свойствам, а так же относительной простотой изготовления путем штамповки при температурах вязкого течения.

Целью данной работы является изучение аморфных материалов на основе квази-высокоэнтропийных сплавов легких переходных металлов с добавкой бора в качестве стеклообразующего элемента. Применение многокомпонентного легирования аморфных сплавов позволит увеличить их стеклообразующую способность, улучшить термическую стабильность, получить ультравысокую прочность материала без формирования вторичных выделений.

В работе методом аргонодуговой плавки, получены сплавы системы Fe-Co-Ni-Cr-(Mo,V)-B. Методом литья на вращающийся медный диск, были получены образцы в форме ленты с толщиной 15-20 мкм. Структура сплавов в литом состоянии была исследована методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Характеристические температуры сплавов определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Микровердость была исследована методом Виккерса.

Установлено, что сплавы с добавлением Mo после литья имеют аморфную структуру, а с добавлением V имеют аморфно-кристаллическую структуру. Установлено влияние бора на структуру, термические и механические свойства. Показано, что микротвердость достигает максимальных значений при содержании бора 22 ат% в сплавах с Mo (1207 HV) и 20 ат% в сплавах с V (1121 HV).

*Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ № 22-79-10055.*

## **ТЕХНОЛОГИЯ ВВЕДЕНИЯ НАНОПОЛНИТЕЛЯ В МАТРИЦУ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА**

**Тимошенко М.В.<sup>1</sup>, Балабанов С.В.<sup>1</sup>, Сычев М.М.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),*

*Санкт-Петербург, Россия*

*timoshe-mikhail@mail.ru*

Термоэластопласт (ТЭП) – полимер, состоящий из жесткого термопластичного блока, чаще всего полиолефинового, и мягкого эластомерного блока.

Введение нанополнителя в матрицу термоэластопласта благотворно влияет на структуру полимера, а также повышает физико-механические характеристики, такие как прочность и остаточную деформацию при растяжении и сжатии, сопротивление раздиру, истираемость, твердость и другие [1].

Графен – двумерная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом. Графен имеет гексагональную двумерную кристаллическую решетку, а также обладает большой механической жесткостью.

Прочные связи углерод-углерод можно использовать для создания

высокопрочных волокон, а также соединений включающих в себя такую структурную единицу [2].

В данной работе проведено исследование различных методик ввода графена в состав термоэластопласта:

1) Механическое смешение масла с нанонаполнителем, с дальнейшим введением в термоэластопласт.

2) Повторное проведение смешения после получения нанонаполненного ТЭП.

3) Опудривание эластомера графеном с дальнейшим смешением.

4) Отдельное введение графена в матрицу термопласта.

5) Отдельное введение нанонаполнителя в эластомерный блок ТЭП.

6) Ультразвуковое смешение графена с маслом и дальнейшее распределение его по полимерной матрице.

В ходе выполнения работы осуществлена митигация риска образования агломератов наполнителя, осуществлена более глубокая пенетрация нанонаполнителя в объем эластомера, а также за счет повышения сдвиговых нагрузок в полимере реализована технология гомогенного распределения графена по матрице термоэластопласта.

Испытания физико-механических характеристик шести этапов показало, что введение посредством распределения нанонаполнителя в масле, а также компаундирование материала с высокими сдвиговыми нагрузками и низкой температуры благотворно влияет на распределении наночастиц по полимерной матрице.

1. Liu M., Papageorgiou D.G., Li S., et al. Micromechanics of reinforcement of a graphene-based thermoplastic elastomer nanocomposite // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2018. V 110. P. 84-92.

2. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., et al. Graphene-based composite materials // Nature. 2006. V. 442. P. 282-286.

*Технология получения композиционных материалов выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10171). Физико-механические испытания выполнены за счет исследовательского проекта "Химия, физика и биология наносостояния" (государственный регистрационный номер: 0081-2022-0001).*

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАХ-ФАЗ С РАСПЛАВОМ КОРИУМА**

Тимчук А.В.<sup>1,2</sup>, Арлашкин И.Е.<sup>3</sup>, Шуваева Е.Б.<sup>1,2</sup>, Кириллова С.А.<sup>2,4</sup>, Перевислов С.Н.<sup>3,4</sup>, Альмяшев В.И.<sup>1,2,4</sup>, Столярова В.Л.<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова, Сосновый Бор, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
avtimchuk@etu.ru

МАХ-фазы представляют собой семейство соединений, отвечающих формуле  $M_{n+1}AX_n$ , где М – переходный *d*-металл; А – *p*-элемент; X – углерод или азот [1]. В работе представлены результаты экспериментальных исследований взаимодействия композитных карбидных (МАХ) и оксикарбидных ( $МАХ + ZrO_2$ ) образцов, содержащих МАХ-фазы ( $Ti_2SiC$ ,  $Ti_2AlC$ ,  $Zr_2AlC$ ,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Zr_3AlC_2$ ) и продукты их разложения

с химически прототипным высокотемпературным расплавом активной зоны водородных энергетических реакторов.

Эксперименты выполнены на установке «Расплав-3» комплекса экспериментальных установок «Расплав» во ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова». В основе работы комплекса лежит метод индукционной плавки в холодном тигле [2].

Проведена серия экспериментов по исследованию взаимодействия образцов с химически и теплофизически прототипным расплавом металлической (U-Zr-Fe-Cr-Ni) и оксидной (U-Zr-O) составляющих кориума в температурном диапазоне от 1700 до 2400 °С в атмосфере аргона. Обнаружена пропитка образцов расплавом без деградации их формы и изменения размеров вплоть до 2400 °С в инертной среде. Выполнен физико-химический анализ продуктов взаимодействия.

1. Zhang Z., Duan X., Jia D. et al. On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review // Journal of the European Ceramic Society. 2021. V. 41. № 7. P. 3851-3878.

2. Петров Ю.Б., Ратников Д.Г. Холодные тигли. М.: Металлургия, 1972. 112 с.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ-Росатом № 20-21-00056). Авторы выражают глубокую благодарность коллективу отдела исследований тяжелых аварий ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова» за помощь в подготовке и проведении экспериментальных исследований и куратору инженерингового центра СПбГТИ(ТУ) к.т.н. Д.П. Даниловичу за помощь в организации и проведении физико-химического анализа.*

## **ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ КАК ОСНОВА БЕЗОПАСНОСТИ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК С ТЯЖЕЛЫМ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ, НИТРИДНЫМ ТОПЛИВОМ И СТАЛЬНЫМИ ОБОЛОЧКАМИ ТВЭЛОВ**

Тимчук А.В.<sup>1,2</sup>, Шуваева Е.Б.<sup>1,2</sup>, Котова М.Е.<sup>2,3</sup>, Альмяшев В.И.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова, Сосновый Бор, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
avtimchuk@etu.ru

Фазовые равновесия в системах, отвечающих взаимодействию материалов активной зоны ядерного реактора, дают возможность ответить на вопрос о температурных пределах устойчивости конструкционных материалов и спрогнозировать сценарии гипотетической тяжелой аварии с необходимой точностью. Изучение фазовых равновесий дает ключ и к пониманию неравновесных процессов, проходящих в динамических условиях штатной работы реакторной установки, а также в условиях нештатных процессов, в том числе запроектных аварий. Чем меньше неопределенностей и противоречий в данных по фазовым равновесиям, тем точнее прогнозирование процессов критически важных для обоснования безопасности реакторной установки.

В связи с этим, в работе освещены актуальные проблемы описания высокотемпературных фазовых равновесий в системе на основе компонентов активной зоны ядерных энергетических установок с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем и твэлами со стальными оболочками и нитридным топливом – наиболее перспективных и принципиально важных для перевода атомной энергетики на

замкнутый ядерный топливный цикл.

Термохимическая стабильность UN зависит от состава атмосферы и давления в системе. Она исследована вне рамок взаимодействия с другими компонентами реакторной установки. Совместимости нитридного топлива со сталью оболочки твэлов (система Fe-Cr-Ni-U-N) показана только до 1000 °C [1]. Для более высоких температур систематические исследования не проводились, а существующие данные о фазовых равновесиях требуют значительных уточнений. Отсутствует экспериментальная информация о пороге активного взаимодействия UN со сталью оболочки твэлов. Показано, что пределы устойчивости обнаруженных в системе соединений ( $U_2CrN_3$ ,  $Cr_2N$ ,  $UNi_5$  и др.) зависят от парциального давления азота в газовой фазе, но как именно, не установлено. Для подсистем Cr-U-N и Ni-U-N построены изотермические разрезы, но только при 1600 °C. По другим тройным подсистемам комплексная информация отсутствует. Авторы [2] отмечают эвтектический характер взаимодействия компонентов в подсистеме UN-Fe (49 масс. % Fe, 1395 °C) и отсутствие их взаимной растворимости. В то же время, взаимодействие Fe с UN при 1400 °C в вакууме приводит к образованию соединения  $UFe_2$  [3], что дает основание сомневаться в том, что подсистема UN-Fe истинно бинарная. Неизвестно влияние легирующих добавок на фазовые равновесия. В связи с этими обстоятельствами становится очевидным, что система Fe-Cr-Ni-U-N требует комплексного экспериментального исследования.

Несмотря на то, что бинарные системы Pb-Fe и Bi-Fe тщательно исследованы и построены температурные зависимости растворимости Fe, Cr и Ni в Pb, Bi и свинцово-висмутовой эвтектике вплоть до 1400 °C, тройная фазовая диаграмма Pb-Bi-Fe к настоящему времени не построена. Большинство исследований коррозии различных сталей в свинце и свинцово-висмутовой эвтектике ограничиваются температурой 800 °C. Единичные результаты высокотемпературных исследований взаимодействия ферритно-мартенситной стали с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями в инертной атмосфере представлены в работах [4, 5]. В [4] обнаружено начало межзеренной диффузии свинца в сталь в интервале температур 1370–1425 °C. В [5] показано, что взаимодействие стали твэла с расплавом свинцово-висмутовой эвтектики начинается при температуре 1200 °C, а при 1320 °C образец стали практически полностью растворяется. Эти результаты существенно расходятся с консервативно принятыми в расчетных обоснованиях безопасности границами устойчивости материала оболочек твэлов.

Таким образом, пробелы в экспериментальных данных по высокотемпературному взаимодействию материалов перспективных ядерных энергетических установок требуют дальнейшего комплексного исследования фазовых равновесий в системе Pb-Bi-Fe-Cr-Ni-U-N и ее подсистемах. В работе предложена и обоснована матрица составов, позволяющая уточнить необходимые данные и снять имеющиеся противоречия в них. Проведена подготовка выбранных композиций к комплексному физико-химическому анализу. Получены первичные данные, уточняющие фазовые равновесия.

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013. 240 с.

2. Guha J. P. Phase equilibrium relationships in the system UN-UC-Fe // Journal of Nuclear Materials. 1971. V. 41. №. 2. P. 187-194.

3. Shosuke I., Shingo N. Thermodynamics applied to compatibility of UN with Ni, Cr and Fe // Journal of Nuclear Materials. 1974. V. 51. №. 1. P. 106-111.

4. Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Крушинов Е.В., и др. Экспериментальное исследование высокотемпературного взаимодействия стали со свинцовым теплоносителем // Теплофизика высоких

температур. 2021. Т. 59. № 5. С. 762-769.

5. Альмяшев В.И., Сулацкий А.А., Витоль С.А., и др. Экспериментальное исследование взаимодействия свинцово-висмутового теплоносителя со сталью оболочек твэлов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. 2022. № 2. С. 89-101.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-29-01493).  
Авторы выражают глубокую благодарность куратору инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ)  
к.т.н. Д.П. Даниловичу за помощь в организации и проведении физико-химического анализа.*

## **ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ 3D-ЭЛЕМЕНТАМИ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА**

Ткаченко Д.С., Кочнев Н.Д., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г.,  
Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
dmitry.tka12@gmail.com*

Благодаря своим уникальным диэлектрическим, оптическим, каталитическим свойствам, проявляющимся на наноуровне, наночастицы оксида цинка активно изучаются и находят применение в различных областях — от оптоэлектроники и до фотокатализируемого разложения циклических органических соединений. Введение в структуру ZnO 3d-элементов не только позволяет обеспечить его взаимодействие с видимым светом за счёт появления в запрещённой зоне дополнительных уровней, но также и оказывает значительное влияние на процесс формирования наночастиц. В то время как рассмотрению первой проблемы посвящено множество работ, вторая до сих пор мало изучена, что и определило направление данной работы.

Синтез наночастиц ZnO и ZnO, допированных  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , был проведён методом осаждения. Для исследования влияния допантов на морфологические и структурные параметры, а также функциональные свойства наночастиц, образцы были охарактеризованы комплексом методов. Отсутствие примесных фаз подтвердил рентгенофазовый анализ (РФА); на микрофотографиях СЭМ было видно, что образцы имеют форму нанопластин и наностержней, а удельная поверхность была определена методом БЭТ. ИК-спектроскопия показала наличие адсорбированных на поверхности молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , а при помощи АЭС-ИСП было определено количество допанта в ZnO, которое составило 2,08, 1,68 и 2,34 ат. % для Cu-, Co- и Ni-ZnO соответственно.

Количество дефектов и кислородных вакансий в полученных наночастицах оценивалось из спектров КРС и РФЭС с использованием оригинального подхода; была установлена их связь с толщиной пластин и размерами кристаллитов. Для Cu- и Co-ZnO ширина запрещённой зоны уменьшается по сравнению с недопированным ZnO. Диэлектрические свойства были исследованы методом импедансной спектроскопии; обнаружена взаимосвязь между электрическим сопротивлением и соотношением кислородных вакансий и дефектов в наночастицах.

Результаты проведённого комплексного исследования синтезированных образцов показали возможность регулирования путём изменения химической природы допанта как морфологии наночастиц оксида цинка, так и количества кислородных вакансий и дефектов, что открывает широкие перспективы разработки наноматериалов с заданными свойствами.

*Авторы работы благодарят Ресурсные центры Научного парка СПбГУ «РДМИ», «МАСВ», «ОЛМИВ», «ФМИП» и «Нанотехнологии».*

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 4-АМИНОФУРАЗАН-3-КАРБОКСИАМИДОКСИМА, ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ U ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

Прокудина В.А.<sup>1</sup>, Чуракова Д.Д.<sup>1</sup>, Маслов К.В.<sup>1</sup>, Токарёв Э.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

tokar\_yea@dvfu.ru

Активное развитие ядерной индустрии с середины прошлого столетия способствует повышению спроса на урановую руду, как ценного компонента ядерного топлива. Несмотря на большие залежи природного компонента на территории России, как и в других странах, запасы урана ограничены. Скорость истощения урановых рудников определяется как его использованием внутри страны, так и экспортом за границу, в котором Россия, среди прочих стран экспортёров, занимает ведущую роль. В связи с активным строительством энергоблоков, в ближайшие десятилетия значительно увеличатся объёмы потребления урана, что будет способствовать поиску и разработке альтернативных методов и источников добычи, для обеспечения потребности страны. Таким источником может стать мировой океан. Однако, использование существующих подходов извлечения урана из морской воды является экономически нецелесообразным по причине низкой эффективности. Помимо этого, в результате добычи урана и его использования в атомной промышленности, происходит постепенное загрязнение биосферы радионуклидами естественных радиоактивных рядов. Опасность таких элементов в случае повышенной концентрации заключается как в их токсическом воздействии на живые организмы (ПДК для урана в питьевой воде 1,7 мг/л), так и радиотоксическом, при пероральном пути поступления с последующим депонированием в мягких органах и тканях. В связи с чем существует технологическая задача извлечения урана и тория из природной, технологической и питьевой воды.

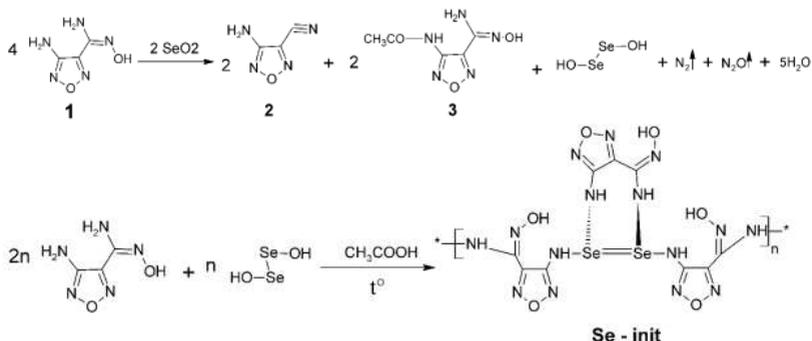
Технологически доступными, по сравнению с другими, являются сорбционные методы извлечения, которые, в настоящий момент, имеют ряд ограничений. Это связано с тем, что известные сорбционные материалы эффективны лишь в строго определенном диапазоне pH и имеют ряд недостатков таких как низкая химическая стабильность, ёмкость, селективность и т.д. В связи с чем, создание новых материалов, позволяющих извлекать уран из нейтральных и слабощелочных (морская вода) сред с высокой минерализацией, является важной научной и технологической целью.

В работе были получены новые сорбционные материалы в результате реакции поликонденсации 4-аминофуразан-3-карбоксамидоксим в присутствии диоксида селена, путём образования прочной двойной связи  $\text{>Se=Se<}$ , связанной функциональными, амидоксимными радикалами (Se-init, рис. 1).

С помощью различных физико-химических методов, таких как, ИК-, РФЭ-, масс-, ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  спектроскопия, была установлена полимерная природа полученного материала, а также молекулярная структура элементарного звена. Установлено, что полимер обладает повышенной механической прочностью и химической устойчивостью в большинстве распространённых органических и минеральных растворителях.

Проведены исследования сорбционно-селективных свойств полимера в статических условиях извлечения урана. Установлено, что адсорбент обладает повышенной избирательностью к U(VI) в нейтральных и слабощелочных средах, в частности к его различным ионным формам образующиеся в растворах с различным pH. В диапазоне pH 6–9, максимальное значение коэффициентов распределения достигают

порядка  $10^4 - 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Однако, при получении, размер единичного зерна составляет не более 0,1 мкм, что осложняет процесс использования Se-init в динамических условиях извлечения урана.



**Рис. 1.** Механизм получения Se-init

Ввиду этого, в работе были получены композитные материалы, путём поликонденсации Se-init, в виде плёнки на поверхности неорганической высокопористой матрицы, в качестве которой выступал  $\text{SiO}_2$ . Был получен ряд композитов, с различным соотношением Se-init/ $\text{SiO}_2$ . В статических условиях сорбции U (VI) была установлена зависимость сорбционно-селективных свойств, а также основных параметров извлечения радионуклида (статическая обменная ёмкость, коэффициент распределения урана, скорость диффузии, время полуобмена), от физико-химических свойств и методов получения композитов. Исследована возможность использования разработанных адсорбентов, в многократно повторяющихся циклах сорбция-десорбция-регенерация. В динамических условиях, проведена количественная оценка сорбции U (VI) из растворов имитаторов природного и техногенного происхождения, которая позволяет рекомендовать полученные материалы, для использования в целях извлечения и концентрирования элемента из слабощелочных вод с высокой минерализацией.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, Государственный заказ № 0265-2019-0002 Института химии ДВО РАН.*

## **МНОГОЯДЕРНЫЕ ВЫСОКОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ АНИОНОВ ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ**

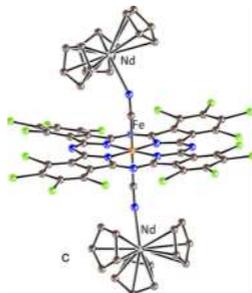
Фараонов М.А., Конарев Д.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
Черноголовка, Россия  
maksimfaraonov@yandex.ru*

Металлофталоцианины (МРС) – синтетические аналоги природных порфиринов – повсеместно используются в самых разнообразных областях науки. Благодаря своей уникальной структуре фталоцианины обладают интересными и полезными физико-химическими свойствами. Причем свойства макроцикла могут быть изменены как за счет введения заместителей по периферии макроцикла, так и при варьировании центрального атома металла. Кроме того, МРС могут выступать в качестве платформы

для создания более сложных многоядерных магнитных систем: за счет координации различных металлокомплексов на центральный атом металла-комплексобразователя или на аксиальные лиганды этого металла.

В данной работе мы исследовали цинирование  $\text{FePcCl}_{16}$ . При взаимодействии фталоцианина с KCN в присутствии крипганда получена соль  $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{PcCl}_{16}\}^{2-} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Наблюдается координация двух циано-групп к центральному атому, то есть центральный атом железа имеет октаэдрическое окружение.



Бидентантный лиганд имеет сильное сродство к металлам, поэтому далее мы исследовали взаимодействие  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{PcCl}_{16}\}^{2-}$  анионов с соединениями различных металлов: ацетилацетонат марганца(II), трис(циклопентадиенилы) гадолиния(III) и неодима(III). В результате получена серия координационных соединений, установлена их структура, исследованы оптические и магнитные свойства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10207).*

## **СИНТЕЗ И АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШАМПУНЯ С АЛЬТЕРНАТИВНЫМ ПАВ**

**Фрейнкман О.В., Назарова Е.А.**

*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия  
freinkmano@gmail.com*

В настоящее время в большинстве шампуней в качестве очищающих агентов используются синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ). Широко распространенным является лаурилсульфат натрия (SLS), что связано с эффективностью применения данного вещества вне зависимости от условий среды, а также с его дешевой себестоимостью. Однако его раздражающее действие на кожу головы, в особенности в сочетании со свойствами жесткой воды, вынуждает искать альтернативные составы, обладающие такой же эффективностью [1].

Исследованием свойств сульфированных метиловых эфиров (SME) жирных кислот как возможных альтернативных ПАВ начали заниматься всего несколько лет назад, однако уже было выявлено, что данные соединения являются более биоразлагаемыми, чем используемые в шампунях на данный момент соединения [2]. Также SME обладают способностью усиливать вспениваемость и устойчивость некоторых ПАВ в условиях жесткой воды, что делает такие композиции наиболее эффективными.

Целью данной работы является подбор оптимальной по очищающим и физико-

химическим свойствам композиции шампуня с частичной заменой SLS на SME. В соответствии с ГОСТ 31696–2012 «Продукция косметическая моющая» был проведен анализ свойств подобранных составов по параметрам пенообразования, массовой доли хлоридов и водородному показателю pH, а также были оценены некоторые реологические характеристики композиций. По значению pH и по смачиваемости различных типов поверхностей были проведены сравнения составов с используемыми коммерческими шампунями.

Так как один из вариантов SME является одобренным для использования в косметической промышленности, это дало возможность протестировать полученные составы на практике. Так, образцы шампуня были проверены на моющие характеристики на базе Лаборатории ESTEL. Применение шампуня для мытья головы моделям показало хорошие очищающие свойства композиции, что позволяет использовать синтезированный состав как базу для создания полноценного шампуня для потребителя.

1. Danby S., Brown K., Wigley A., et al. The Effect of Water Hardness on Surfactant Deposition Following Washing and Subsequent Skin Irritation in Atopic Dermatitis Patients and Healthy Controls // The Journal of Investigative Dermatology. 2018. V. 138(1). P. 68-77.

2. Danov K., Stanimirova R., Kralchevskiy P., et al. Sulfonated methyl esters of fatty acids in aqueous solutions: Interfacial and micellar properties // Journal of Colloid and Interface Science. 2015. V. 457. P. 307-318.

## **РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНОСИЛИКАТНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В УСЛОВИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА**

Хамидулин Я.А.<sup>1,2</sup>, Красильникова Л.Н.<sup>2</sup>, Шилова О.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
yarikh2001@mail.ru*

Чтобы защитить различные изделия от агрессивного воздействия окружающей среды, в том числе воды, в различных отраслях промышленности применяются защитные органосиликатные покрытия (ОСП). Для улучшения характеристик получаемого материала, и, как следствие, расширение области его применения, используют различные добавки-модификаторы.

Матрица любого ОСП представляет собой трехкомпонентную систему, состоящую из кремнийорганического полимера в качестве пленкообразователя, слоистых гидросиликатов пластинчатого строения в качестве наполнителя, а также оксидов переходных металлов, выполняющих роль пигментов.

В общем виде ОСП обладают комплексом очень важных свойств – повышенной термостойкостью, атмосферостойкостью в разных климатических зонах, высокими диэлектрическими показателями, достаточным уровнем физико-механических характеристик [1].

Было проведено исследование по модификации ОСП с целью снижения его водопоглощения и повышения краевого угла смачивания, и, как следствие, повышения антиадгезионных свойств (то есть снижения адгезии ко льду и создание антиобледенительного покрытия) при этом сохранив высокие показатели адгезии материала к подложке. Работа проводилась с ранее исследованными ОСП, содержащими полидиметилфенилсилоксановый полимер, силикатный наполнитель

талк и оксидный компонент – диоксид титана. В качестве модифицирующих добавок были введены термодинамически несовместимый с основным связующим линейный полисилоксановый полимер (покрытие 1), диеновая эпоксидная смола (покрытие 2). Вновь разработанные покрытия показали хорошие результаты по водопоглощению и краевому углу смачивания [2]. Поэтому было принято решение продолжить работу с ними.

Было синтезировано ОСП с улучшенными антиадгезионными свойствами и пониженным водопоглощением, за счет совместного введения в органосилоклатную композицию (ОСК) линейного низкомолекулярного полисилоксана и диеновой эпоксидной смолы для снижения водопоглощения (покрытие 3) с целью последующего нанесения его на подложки из стекло- и углепластика. Разработанная рецептура была построена так, чтобы линейный полимер мигрировал в поверхностный слой покрытия, для образования на поверхности гидрофобной антиадгезионной пленки, в результате чего снижается смачиваемость поверхности, вода собирается в капли, и при замерзании образующийся лед имеет контакт не по всей поверхности, а только в отдельных точках. Общая адгезия льда к поверхности снижается. Введение диеновой эпоксидной смолы способствовало уплотнению структуры покрытия и снижению водопоглощения.

Для исследования свойств полученного покрытия 3, в качестве подложки были использованы образцы-свидетели: алюминиевые пластины (при определении водопоглощения по ГОСТу 21513), а также образцы, состоящие из стеклопластика и углепластика. Кроме того были получены данные по водопоглощению и краевому углу смачивания для образцов из неокрашенных стекло- и углепластиков. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства подложек из стекло- и углепластиков.

Свойство	Подложка из стеклопластика	Подложка из углепластика
Краевой угол смачивания, °	72	76
Водопоглощение, %	0,6	0,6

Для полученного покрытия 3 после нанесения на стекло- углепластиковые подложки, были проведены испытания на водопоглощение, краевой угол смачивания и определена адгезия к подложкам по ГОСТу 15144. Полученные результаты, а также, в качестве сравнения, результаты тех же испытаний для покрытий 1 и 2 приведены в таблице 2 [2].

Таблица 2. Свойства покрытий на подложках из алюминия, стеклопластика и углепластика.

Свойства	Алюминиевая подложка			Подложка из стеклопластика	Подложка из углепластика
	1	2	3		
№ покрытия	1	2	3	3	3
Адгезия к подложке, баллы	2	2	2	1	1
Краевой угол смачивания, °	106	96	101	103	105
Водопоглощение, %	0,8	0,6	0,55	0,4	0,4

Таким образом было получено ОСП для стеклопластиков и углепластиков, которое позволило улучшить показатели по водопоглощению, обладающее антиобледенительными свойствами и хорошей адгезией к подложкам. Испытания показывают снижение водопоглощения подложки при нанесении на нее покрытия. То

есть можно сделать вывод, что полученное ОСП может быть пригодно для эксплуатации в холодном климате, демонстрируя низкое водопоглощение и сохраняя антиобледенительные свойства.

1. Степин С.Н., Зиганшина М.Р. Функциональные добавки для лакокрасочных материалов. Казань, 2021. 103 с.

2. Хамидулин Я.А., Красильникова Л.Н., Шилова О.А. Влияние функциональных добавок на свойства органосиликатных покрытий // Сборник тезисов докладов научной школы-конференции с международным участием для молодых ученых «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» GlassSPSchool, СПб: ООО Издательство «ЛЕМА» 2022, С. 143-144.

## **КОРАБЕЛЬНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ И ОБРАСТАНИЯ**

Ходжаев Р.С.<sup>1</sup>, Сахonenкова А.П.<sup>2</sup>, Жданова М.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный морской технический университет,  
Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург, Россия  
xodzhaev.rustam@yandex.ru*

В середине прошлого века американскими учёными было получено подтверждение способности пертехнетат-иона ингибировать коррозию стали в водных средах (J.Amer.Chem.Soc. – 1955. Vol. 77. P. 2658). Позднее в США, а затем и в ряде других стран запатентован метод утилизации технеция-99 для защиты от коррозии и обрастания. Вследствие дороговизны и дефицитности технеция, а также из-за всемирной радиофобии после аварии на Чернобыльской АЭС, исследования были полностью прекращены или переведены в режим «ноу-хау». В настоящее время в России реакторный технеций направляется на захоронение, но может быть получен в результате переработки жидких радиоактивных отходов в виде пертехнетата калия.

Целью нашей работы является изучение возможности утилизации технеция-99 в технологиях защиты металлов от коррозии. Испытания проводили на образцах стали Ст3 при комнатной температуре погружением в аэрированную водопроводную воду. Коррозию измеряли в процентах поражения поверхности образцов. Экспериментально доказаны необычно высокие защитные свойства пертехнетата калия, многократно превышающие возможности традиционных хроматов. Обоснована возможность введения пертехнетата калия взамен хроматов в состав конверсионного фосфатного покрытия НОТЕХ. Предложен новый НОТЕХ-Тс для химической подготовки металлических поверхностей под нанесение лакокрасочных покрытий. Работы с ним не требуют особых мер техники безопасности, при прослойке воздуха в 20см уровень радиации находится в пределах естественного фона.

На основании свойства мягкой  $\beta$ -активности технеция и его соединений высказана гипотеза о возможности создания новой системы судового покрытия с пертехнетатом калия в НОТЕХ-Тс для защиты от коррозии, а также в покрытии для подводного борта в качестве биоцида для защиты от морского обрастания. На примере эмали ХС-436 с введенным в один слой  $\text{KTcO}_4$  показано, что двух суток контакта достаточно для получения обрастателями смертельной дозы.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦИНКОФOSФАТОВ ЦЕЗИЯ И КАЛИЯ

Цыганкова Д.И., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Уголков В.Л.  
*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
daracygankova3@gmail.com

Цинкофосфаты щелочных металлов рассматриваются как перспективные материалы для создания люминофоров, специальных стекол, ионных проводников, сегнето- и пьезоэлектрических материалов. Проведенные исследования фаз переменного состава на основе данных соединений показали возможность достаточно широкого замещения в данных фазах. При этом, несмотря на достаточно подробное изучение фазовых равновесий в системах цинкофосфатов, включающих катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , исследования цезий-содержащих систем носят фрагментарный характер.

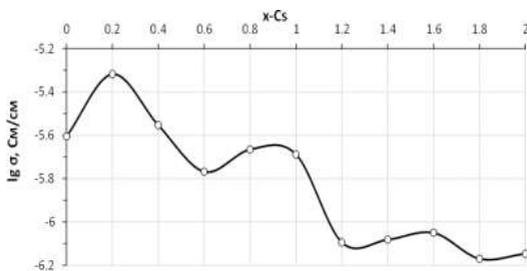
Поэтому целью нашей научно-исследовательской работы являлся синтез и исследование электропроводящих свойств материалов на основе сложных оксидов, формирующихся в разрезе  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 - \text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

Синтез образцов состава  $\text{K}_{2-x}\text{Cs}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  при  $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$  и  $2.0$  осуществлялся «керамическим методом». Сначала были синтезированы образцы  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  и  $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ , исходя из взятых в соотношениях, соответствующих стехиометрии синтезируемого состава реактивов:  $\text{KPO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . Затем образцы с переменным составом  $\text{K}$  и  $\text{Cs}$  синтезированы из ранее полученных образцов цинкофосфатов цезия и калия. Необходимое количество исходных реактивов:  $\text{KPO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ , измельчалось и гомогенизировалось в планетарной мельнице (Pulverizette 6) в течение 0.5 ч. при скорости 350 об/мин. Полученные таким образом порошки прессовались в таблетки при помощи гидравлического пресса с усилием 4 т в пресс-форме  $\text{Ø} 1$  см. Обжиг производился в фарфоровых тиглях. Температура обжига и длительность для индивидуальных соединений калия и цезия была выбрана на основании литературных данных [1, 2]. Таким образом температура первого обжига для обоих образцов составила  $550^\circ\text{C}$ , а температура второго обжига для  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  составила  $730^\circ\text{C}$  и для  $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  -  $650^\circ\text{C}$ . Контроль полноты образования производился методом рентгенофазового анализа. При получении образцов, отвечающих однофазным соединениям  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  и  $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  их измельчали вручную и использовали как исходные для синтеза с различным соотношением  $\text{K}$  и  $\text{Cs}$ . Подбор температуры и длительности обжига образцов с разным содержанием  $\text{K}$  и  $\text{Cs}$  проводился исходя из температур термообработки исходных составов и данных РФА.

Для изучения электропроводности на торцевые стороны полученных таблеток наносили низкотемпературную пасту ПСК-1 и вжимали при температуре  $550^\circ\text{C}$  для формирования металлических электродов. После этого электросопротивление определялась двухконтактным методом на частоте 1 кГц в интервале температур от 50 до  $600^\circ\text{C}$ .

Реакцией между полученными сложными оксидами синтезированы керамические образцы, с последовательным замещением ионов  $\text{K}^+$  на  $\text{Cs}^+$ . Образец при  $x = 0.2$  представлял собой двухфазную керамику, включающую как  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ , так и твердый раствор на основе исследуемого цезиевого цинкофосфата. Составы с содержанием цезия ( $x$ ) от 0.4 до 0.8, согласно результатам РФА были отнесены к однофазным твердым растворам со структурой  $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Для них, дополнительно было выполнено исследование термического поведения методом ДСК и определена температура

плавления, она возрастала при повышении содержания цезия, принимая значения 773, 776 и 785°C, соответственно для  $x = 0.4, 0.6$  и  $0.8$ .



**Рис. 1.** Изменение электропроводности образцов состава  $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$  в зависимости от содержания цезия ( $x$ ) при температуре 500 °C

В составах с большим содержанием цезия по результатам РФА основной фазой являлся твердый раствор со структурой  $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ , однако на дифрактограммах присутствовали дополнительные рефлексы и наблюдалось перераспределение интенсивности, что может говорить, как о искажении кристаллической решетки полученного твердого раствора, так и о отклонении от заданной стехиометрии, приводящем к образованию фаз, не лежащих в исследуемом частном разрезе.

Для полученных керамических образцов была изучена температурная зависимость электропроводности, показавшая сложный характер и 2 температурных интервала, отвечающих различной энергии активации электропроводности. При 500 °C проводимость образцов при увеличении содержания цезия в целом снижается (см. рисунок 1).

1. Zhongfu S., Hongwei Y., Hongping W., Zhanggui H., Jiyang W., Yicheng W. Syntheses, structures and characterization of non-centrosymmetric  $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$  and centrosymmetric  $Cs_2M_3(P_2O_7)_2$  ( $M = Zn$  and  $Mg$ ) // *Inorganic Chemistry Frontiers* HOT articles. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0QI00689K>.

2. Лапшин А.Е., Петрова М.А., Шепелев Ю.Ф. Кристаллическая структура  $K_2(Zn_3P_4O_{14})$  // *Физика и химия стекла*. 2007. Т. 33. №. 6. С. 815-821.

*Работа выполнена при поддержке Государственного задания Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (тема № 0081-2022-0008).*

## **ПЭО-СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА НИОБИИ**

**Чубиева Е.С.<sup>1</sup>, Яковлева Н.М.<sup>1</sup>, Лукиянчук И.В.<sup>2</sup>, Васильева М.С.<sup>2</sup>, Курявый В.Г.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

*echubieva07@mail.ru*

Для получения на ниобии оксидных покрытий использовали метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), вызывающий протекание искровых и микродуговых электрических разрядов на его поверхности. Эти разряды способствуют не только получению на ниобии кристаллического  $Nb_2O_5$ , но и встраиванию компонентов электролита в состав покрытий. Согласно [1-3] для получения на ниобии ПЭО-покрытий могут быть использованы водные электролиты на основе силикатов, фосфатов и алюминатов. В зависимости от состава и пористости полученные покрытия

могут обладать коррозионной стойкостью, люминесцентными, фотокаталитическими и биоактивными свойствами [1-3].

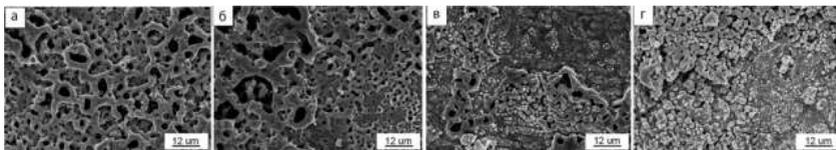
Представляло интерес расширить состав электролитов, применяемых для ПЭО-обработки ниобия. С этой целью для ПЭО-обработки ниобия были использованы боратный и вольфраматный электролиты. Известно, что ПЭО-обработка Al и Ti в 0.1 M  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$  вызывает формирование оксидных покрытий ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ ) практически без примесей [4], тогда как в 0.1 M  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  происходит внедрение W в состав ПЭО-слоев [5].

Целью работы является изучение особенностей роста и строения ПЭО-покрытий, образованных на поверхности ниобия в электролитах на основе тетрабората натрия и вольфрамата натрия.

Объектами исследования являлись образцы размерами  $2 \times 2 \times 0.1$  см из ниобиевой фольги, предварительно отожженной при  $1700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. ПЭО-обработку образцов проводили в гальваностатическом режиме при значениях плотности тока  $j_a = 0.1$  и  $0.2$  А/см<sup>2</sup> в течение 5 и 10 мин. Установлено, что напряжение искрения в боратном электролите составляет  $55 \pm 2$  В, в то время как в подкисленном вольфраматном оно выше  $U_f = 67 \pm 3$  В. Конечное значение напряжения формирования в большей степени зависит от плотности тока и длительности обработки.

Морфологию поверхности и элементный состав покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), оснащенный приставкой ThermoScientific (США) для проведения энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (ЭДСА).

Согласно СЭМ-изображениям (рис. 1а, б), поверхность ПЭО-покрытий, полученных в 0.1M  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$  при  $j_a = 0.1$  А/см<sup>2</sup> в течение 5 и 10 мин, имеет близкую к орнаментальной морфологию с размерами пор от 3 до 5 мкм. На поверхности покрытий, сформированных в 0.1 M  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (рис. 1в, г), присутствуют скопления округлых образований микронных размеров. Таким образом, применяемый электролит оказывает заметное влияние на морфологию поверхности ПЭО-покрытий.



**Рис. 1.** СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытий, сформированных на ниобии: а) в 0.1 M  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$  в течение 10 мин при  $j_a = 0.1$  А/см<sup>2</sup>; б) в 0.1 M  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$  в течение 5 мин при  $j_a = 0.1$  А/см<sup>2</sup>; в) в 0.1 M  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.1$  M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в течение 5 мин при  $j_a = 0.1$  А/см<sup>2</sup>; г) в 0.1 M  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в течение 5 мин при  $j_a = 0.2$  А/см<sup>2</sup>

Согласно ЭДСА, средний элементный состав поверхности ПЭО-покрытий, полученных в 0.1M  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ , представлен кислородом и ниобием ( $76 \pm 3$  ат. % О и  $24 \pm 1$  ат. % Nb), причем концентрация кислорода несколько выше, чем необходимо для образования стехиометрического  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , что может быть связано с наличием в поверхностном слое ОН-групп. Беспористые участки ПЭО-покрытий на ниобии, сформированных в электролите на основе вольфрамата натрия, содержат  $11 \pm 1$  W ат. %, в то время как в порах концентрация вольфрама достигает 83 ат. %. Таким образом, результаты элементного анализа подтверждают предположение о внедрении вольфрама

из вольфраматного электролита в состав ПЭО-покрытий на ниобии, в том числе о его концентрировании в составе пор.

1. Babaei K., Fattahalhosseini A., Chaharmahali R. A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications // Surf. Interfaces. 2020. V. 21. P. 100719.

2. Ge Y., Wang Y., Cui Y., Zou Y., Guo L., Ouyang J., Jia D., Zhou Y. Growth of plasma electrolytic oxidation coatings on Nb and corresponding corrosion resistance // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 491. P. 526-534.

3. Stojadinović S., Tadić N., Radić N., Stefanov P., Grbić B., Vasilic R. Anodic luminescence, structural, photoluminescent, and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 355. P. 912-920.

4. Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М., Лукиянчук И.В., Кондриков Н.Б., Гордиенко П.С. Фазовый состав микродуговых покрытий на титане в боратном электролите // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. №4. С. 583-586.

5. Лукиянчук И.В., Руднев В.С. Пленки оксидов вольфрама на алюминии и титане // Неорг. Матер. 2007. Т. 43. №3. С. 313-316.

*Работа выполнена в рамках государственных заданий Института химии ДВО РАН № FWFN(0205)-2022-0001 и при поддержке программы прикладных научных исследований и разработок студентов и аспирантов ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет», обеспечивающих значительный вклад в инновационное развитие отраслей экономики и социальной сферы Республики Карелия, на период 2022-2023 гг.*

## **БОРАТЫ $Sr_2MBi(REEO)_3(BO_3)_4$ ( $M = Ca, Sr, Ba$ ; $REE = Y, Eu$ ) СТРУКТУРНОГО СЕМЕЙСТВА ГОДЕФРУАИТА: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Шаблинский А.П.<sup>1,2</sup>, Бубнова П.С.<sup>1,2</sup>, Стефанович С.Ю.<sup>3</sup>, Арсентьев М.Ю.<sup>1</sup>,

Кржижановская М.Г.<sup>1,2</sup>, Лазорьяк Б.И., Уголков В.Л.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> МГУ, Москва, Россия

shablinskii.andrey@mail.ru

Новые бораты  $Sr_2MBi(REEO)_3(BO_3)_4$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $REE = Y, Eu$ ) были получены методом твердофазных реакций. Соединение  $Sr_3Bi(YO)_3(BO_3)_4$  было ранее исследовано в [1] ( $P6_3$ ,  $a = 10.698(2)$ ,  $c = 6.722(1)$  Å,  $V = 666.2(1)$  Å<sup>3</sup>). Структуры боратов  $Sr_2MBi(YO)_3(BO_3)_4$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) решены и уточнены до значений  $R$ -факторов 0.059, 0.058 и 0.018. В элементарной ячейке содержится 10 неэквивалентных атомных позиций. Только атомы Bi и B(1) располагаются в частных позициях, а остальные атомы занимают общие позиции. Атом Y координируется семью атомами кислорода, образуя пентагональную бипирамиду. Полиэдры YO<sub>7</sub>, связываясь по ребрам, образуют цепочки вдоль оси  $c$ . Цепочки соединены группами B(2)O<sub>3</sub>, образуя 3D-каркас с двумя видами каналов вдоль направления [001]. Меньший канал заполнен катионами Bi<sup>3+</sup>, а больший – атомами Sr и треугольниками B(1)O<sub>3</sub>.

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки боратов  $Sr_2MBi(YO)_3(BO_3)_4$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) показывает, что характер теплового расширения этих соединений практически изотропен. Коэффициенты термического расширения  $\alpha \approx 10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при 25 °С.

Сильный сигнал генерации второй гармоники (ГВГ) наблюдается для  $Sr_2MBi(REEO)_3(BO_3)_4$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $REE = Y, Eu^{3+}$ ) боратов. Интенсивность сигнала ГВГ практически удваивается при замещении атомов стронция атомами кальция или бария. По сравнению с  $Sr_3Bi(YO)_3(BO_3)_4$  выход ГВГ заметно снижается при замене Y на

Eu. В докладе приводится структурная трактовка анизотропии термического расширения и величины сигнала ГВГ в функции от кристаллического строения и химического состава.

1. Gao J., Shuai L.  $\text{BiSr}_3(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$ : a new gaufreyite-type rare-earth borate with moderate SHG response // *Inorganic Chemistry*. 2012. V. 51, № 1. P. 420-424.

*Исследования выполнены при поддержке гранта РФФ 22-13-00317 и с использованием оборудования курсового центра "Рентгенодифракционные методы исследования" Научного парка СПбГУ.*

## НОВЫЕ КРАСНОИЗЛУЧАЮЩИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ $\text{BaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$

Шаблинский А.П.<sup>1</sup>, Поволоцкий А.В.<sup>2</sup>, Юрьев А.А.<sup>1,3</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

shablinskii.andrey@mail.ru

Новые фотолуминофоры  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_4\text{O}_{10}$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60$ ) были получены кристаллизацией из стекла. Кристаллическая структура и термическое расширение были ранее изучены в [1]. Борат  $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$  кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1/c$ ,  $a = 10.150(2)$ ,  $b = 6.3620(9)$ ,  $c = 12.485(2)$  Å,  $\beta = 102.87(1)^\circ$ ,  $V = 335.15(9)$  Å<sup>3</sup>. Кристаллическая структура содержит цепочки  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{8-}$  вытянутые вдоль оси  $a$ , состоящие из связанных по вершинам триборатных групп из  $\text{VO}_4$  тетраэдров и изолированных треугольников  $\text{VO}_3$ , а также висмутатных слоев ориентированных в плоскости  $cb$ . Соединяясь между собой данные структурные фрагменты формируют каркас в полостях которого расположены атомы бария.

Твердые растворы с  $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$  гомогенны после концентрации  $x = 0.3$  происходит область несмесимости твердых растворов, и образец с  $x = 0.40$  содержит уже около 30% примеси  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$  [2, 3].

На спектрах возбуждения люминесценции все узкие полосы соответствуют f-f излучательным переходам ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Оптимальной длиной волны накачки для образцов  $\text{BaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$  является 392 нм, соответствующая переходу  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Поэтому все исследования люминесцентных свойств исследуемых образцов проводились при накачке 392 нм. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдается у бората состава  $\text{BaBi}_{1.60}\text{Eu}_{0.40}\text{V}_4\text{O}_{10}$ . При дальнейшем увеличении концентрации интенсивность люминесценции уменьшается за счет области несмесимости твердых растворов.

Сравнение люминесцентных свойств стеклообразных и поликристаллических образцов проводилось при помощи спектрометра KPC Horiba LabRam HR800. Сравнение проводилось по полосе люминесценции в области 700 нм. В стеклах полоса более широкая, чем в кристаллических фотолуминофорах. Для сравнения люминесцентных свойств измерены интегральные интенсивности. Интегральная интенсивность аморфных образцов выше кристаллических с соответствующей концентрацией активных ионов во всем диапазоне концентраций.

1. Bubnova R.S., Krivovichev S.V., Filatov S.K. et al. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a new bismuth barium borate,  $\text{BaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$  // *Journal of Solid State Chemistry*. 2007. V. 180, № 2. P. 596-603.

2. Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н. и др. Кристаллические структуры и термическое расширение твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$  // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42, №

4. С. 469-482.

3. Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Kolesnikov I.E. et al. Novel red-emitting color-tunable phosphors  $BaBi_{2-x}Eu_xB_2O_7$  ( $x = 0-0.40$ ): Study of the crystal structure and luminescence // Journal of Solid State Chemistry. 2021. V. 307. 122837.

*Исследования выполнены при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-2724.2021.1.3 и с использованием оборудования ресурсного центра "Рентгенодифракционные методы исследования" Научного парка СПбГУ.*

## **IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК**

**Шаблинский А.П.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>, Вергасова Л.П.<sup>3</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия  
shablinskii.andrey@mail.ru

В последнее время активно развивается научный подход «от минералов к перспективным материалам» и «минералообразование как основа для разработки природоподобных технологий». Среди минеральных видов Толбачика известны минералы, относящиеся к структурным типам аллюодита и NASICONa, которые известны как перспективные катодные материалы для Na-ионных аккумуляторов [1-2]. Таким образом, поиск новых минеральных видов и структурных типов являются на сегодняшний день актуальными задачами.

Изучение кристаллического строения, термической эволюции и преемственности перестройки структуры с повышением или понижением температуры (охлаждением) способствует более полному пониманию природы процесса эксгальсионного минералообразования и последующих термических фазовых превращений минералов вулкана Толбачик.

Исследуя термическое поведение минеральных видов, представляется возможным детально изучить происходящие с изменением температуры фазовые превращения, а учитывая природу подобия структурных фазовых превращений с изменением температуры и с изменением химического состава [3], можно предсказать, при каком составе высокотемпературная фаза будет стабильна и при комнатной температуре.

В работе приведены данные по термическому поведению следующих минералов бадаловита, кальцийохиллерита, фэдотовита, пийпита, лейтонита и ивсита. Проанализированы полиморфные превращения и фазовое разложение, приведены коэффициенты термического расширения, проведено сопоставление характеристической поверхности тензора термического расширения с кристаллической структурой для установления причины анизотропии.

1. Goodenough J.B., Hong H.P., Kafalas J.A. Fast  $Na^+$ -ion transport in skeleton structures // Material Research Bulletin. 1976. Т. 11. P. 203-220.

2. Essehli R., Belharouak I., Ben Yahia H. et al. Alluaudite  $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$  as an electroactive material for sodium ion batteries // Dalton Transaction. 2015. V. 44. P. 7881-7886.

3. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990.

*Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ 21-77-00069 и с использованием оборудования ресурсного центра "Рентгенодифракционные методы исследования" Научного парка СПбГУ.*

# МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ЭНДОПРОТЕЗОВ ОСАЖДЕНИЕМ ОКТАКАЛЬЦИЙФОСФАТА И ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТ ДИГИДРАТА ДЛЯ УСКОРЕННОЙ ОСТЕОИНТЕГРАЦИИ

Шлыков М.А., Тетерина А.Ю., Смирнова П.В., Смирнов И.В., Комлев В.С.  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия  
ceshakov@gmail.com

Эндопротезирование – перспективная отрасль медицины благодаря возможности восстановления нарушенных или утраченных функций органов. В настоящее время в клинической практике широко применяются титановые протезы – титан характеризуется высокой усталостной долговечностью, коррозионной стойкостью, высокой прочностью. Однако имплантаты на основе титана в следствие биоинертности поверхности демонстрируют малую скорость остеоинтеграции [1], а слишком большая разница в модуле Юнга титана и кортикальной костной ткани (КТ) приводит к недогрузу кости, и, соответственно, потере костной массы при длительной имплантации [2].

Возможным решением является создание покрытия с промежуточными механическими параметрами. Оптимизация процесса плазменного напыления порошка титана позволила получить трехмерное капиллярно-пористое покрытие (Ti-ТКП) – прочную, но в то же время пористую поверхность, прочность на сдвиг которой составляет 123 МПа (в сравнении с 63 МПа для кортикальной КТ), в то время как пористость достигает 60%, размер пор – 300-500 мкм [3]. Морфология Ti-ТКП обеспечивает прекрасные остеоиндуктивные свойства; для усиления остеоиндуктивного эффекта дополнительно создают слой гидроксиапатита (ГА) – вещества, по химическим и механическим свойствам близкого к КТ. ГА, нанесенный плазменным напылением, обладает промежуточным (64 МПа) модулем Юнга между кортикальной КТ (7-30 МПа) и титаном (134 МПа), а также выступает в роли стимулятора остеогенеза. Благодаря данным факторам удается ускорить остеоинтеграцию, а также значительно сократить потерю костной массы [19].

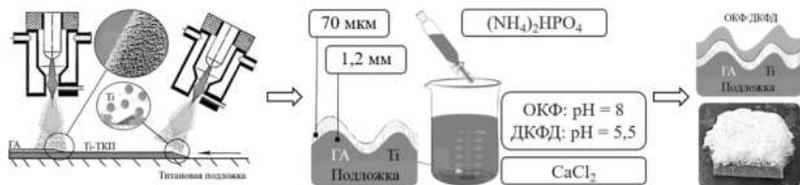


Рис. 1. Методика создания композитного покрытия

Однако даже при нанесении ГА-покрытия достижение прочной связи кость-имплантат занимает длительное время (около 6 месяцев), что связано с низким произведением растворимости ГА. Для увеличения скорости остеоинтеграции используются быстрорастворимые фазы – октакальцийфосфат (ОКФ) и дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД), выступающие донорами ионов кальция и фосфора [4]. В настоящей работе по ранее отработанной технологии [1] на титановой подложке было создано Ti-ТКП; плазменным напылением нанесен ГА. На композиты Ti-ТКП + ГА из раствора был осажден слой ОКФ или ДКФД; получены модельные образцы ОКФ, ДКФД и ГА. На модельных образцах проведено исследование по оценке кинетики деградации и фазовых превращений, происходящих в жидкостях, имитирующих

внеклеточную среду организма – SBF (simulated body fluid) и PBS (phosphate buffer saline).

Отработана методика осаждения из раствора ДКФД и ОКФ на подложки Ti-ТКП + ГА – образуются однофазные низкокристаллические вещества, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Модельные образцы ДКФД теряли до 15 масс.% в растворах SBF и PBS в течение 84 суток, наблюдался фазовый переход ДКФД → ОКФ. Значение pH экспоненциально снижалось с 7,47 до 5,96 в PBS и с 7,47 до 6,17 в SBF. По результатам компьютерной томографии, изменение плотности и фазового состава происходило на поверхности образца. Таблетки ОКФ теряли массу в растворе PBS (до 5 масс.%), в то время как в растворе SBF происходил набор массы (до 2 масс.%). Значение pH экспоненциально снижалось с 7,49 до 6,02 в PBS и с 7,41 до 6,53 в SBF. Для образцов ГА наблюдался набор массы до 1,5% и в PBS, и в SBF; значительных изменений в значениях pH не наблюдалось.

1. Колсанов А.В. и др. Обзор материалов и технологических методов, применяемых при изготовлении эндопротезов в травматологии и ортопедии // Наука и инновации в медицине. 2017. № 3. С. 13-17.

2. Акулич Ю.В. и др. Анализ адаптационной комфортности различных конструкций эндопротезов тазобедренного сустава // Российский журнал биомеханики. 2005. № 2. С. 9-18.

3. Kalita V.I. et al. Experimental shear strength study of a composite material: a cylindrical titanium implant simulator with flanges and plastic // Materialia. 2021. Т. 16. С. 101097.

4. Гнеденков С.В. и др. Остеогенерирующие свойства кальций-фосфатного покрытия на сплаве титана Ti-6Al-4V in vivo // Медицинская техника. 2017. № 2. С. 302.

5. Teterina A.Y. et al. Octacalcium Phosphate for Bone Tissue Engineering: Synthesis, Modification, and In Vitro Biocompatibility Assessment // International Journal of Molecular Sciences. 2021. Т. 22. № 23. С. 12747.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00671). Автор выражает благодарность д.т.н. Калите В.И. и Баринову С.М. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.*

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВЫСОКОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПОРОШКОВ КАРБИДА ТИТАНА**

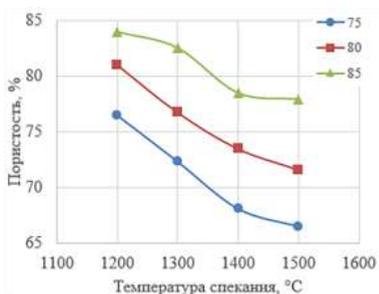
**Шустов В.С., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия  
vshscience@mail.ru*

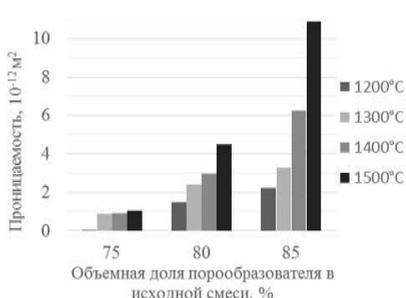
Целью работы являлось установление закономерностей формирования пористой структуры материала в зависимости от объемной доли порообразователя и температуры спекания и определение влияния этих параметров на пористость и проницаемость получаемого материала.

Высокопористый материал получали из высокодисперсного порошка карбида титана с применением порообразователя, который полностью разлагался в процессе термообработки. Использовали порошок карбида титана со средним размером частиц 500 нм, полученный гидриднокальциевым методом. В качестве порообразователя использовали порошок гидрокарбоната аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  с размером частиц 50-125 мкм. Порошковые смеси для прессования образцов готовили смешением порошка карбида титана с порообразователем так, чтобы объемное содержание последнего составляло 75, 80 и 85 %.

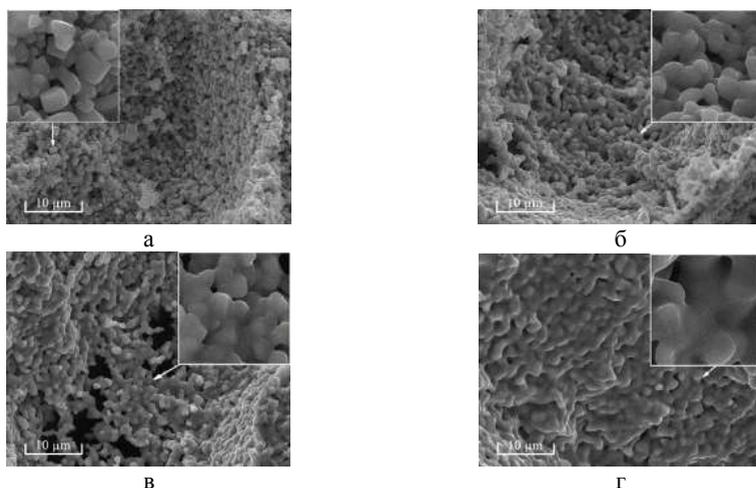
Прессовки, полученные односторонним прессованием подготовленных смесей при давлении 300 МПа, спекали в вакууме не ниже  $10^{-2}$  Па при температурах 1200, 1300, 1400 и 1500 °С.



**Рис. 1.** Зависимость пористости образцов из порошка карбида титана от температуры спекания для 75, 80 и 85 об.% порообразователя в исходной смеси



**Рис. 2.** Проницаемость полученных материалов в зависимости от объемной доли порообразователя для разных температур спекания



**Рис. 3.** РЭМ-изображение поверхности пор керамики TiC, спеченной при 1200°C (а), 1300°C (б), 1400°C (в) и 1500°C (г)

Пористость полученных материалов в зависимости от температуры спекания и объемной доли порообразователя представлена на рис.1. При температуре спекания 1200 °С пористость близка к значению объемной доли порообразователя в исходной смеси. На образцах, изготовленных из смесей, содержащих 75 и 80 об.% порообразователя, пористость немного выше этих значений, что объясняется сохранением большей части межчастичных пор после спекания. С увеличением температуры спекания до 1500 °С пористость образцов уменьшается на 7,1-8,5 %. Практически все поры в полученных материалах открытые.

Результаты исследования проницаемости полученных материалов представлены

на рис. 2. Для каждой из исследуемых температур спекания наблюдается рост проницаемости с увеличением объемной доли порообразователя в исходной смеси порошков. Максимальное значение проницаемости  $11 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$  достигнуто на образце с содержанием порообразователя 85 об.%, спеченном при температуре 1500°C.

Динамику изменения морфологии поверхности пор материала с увеличением температуры спекания от 1200°C до 1500°C можно наблюдать на рис. 3. При 1200°C за счёт диффузии лишь немного увеличилась область контакта между частицами, а сами частицы при этом сохранили свою форму. При 1500°C значительно увеличилась площадь контакта между частицами, произошло их взаимное сплавление с потерей первоначальной формы и сглаживание поверхности пор.

*Исследование выполнено за счёт гранта РФ № 22-29-00748 (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).*

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ $\text{Ba}_3(\text{Sr}_{3-1.5x}\text{Eu}_x)\text{B}_4\text{O}_{12}$

Шорен О.Ю.<sup>1</sup>, Волков С.Н.<sup>1,2</sup>, Бубнова П.С.<sup>1</sup>, Юхно В.А.<sup>1</sup>

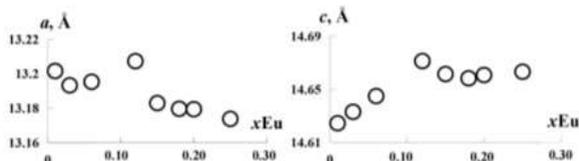
<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр КНЦ РАН, Апатиты, Россия

olga\_frooze@rambler.ru

Сочетание нелинейно-оптических, люминесцентных свойств и богатой кристаллохимии делает бораты важным и перспективным материалами. Допированные различными RE-элементами бораты щелочноземельных металлов проявляют оптические свойства:  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  могут возбуждаться в УФ-диапазоне и эффективно излучать [1];  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$  были представлены как синие люминофоры для белых светодиодов [2].

Цель настоящей работы – поиск и разработка методики синтеза новых матриц для красноизлучающих люминофоров в системе  $\text{SrO-BaO-B}_2\text{O}_3$ . Впервые борат  $\text{Ba}_3\text{Sr}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  был получен и расшифрована его кристаллическая структура в [3]. Образцы ряда  $\text{Ba}_3(\text{Sr}_{3-1.5x}\text{Eu}_x)\text{B}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.12, 0.15, 0.2, 0.25$ ) получены методом кристаллизации из расплава, исходные реактивы –  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (осч). По данным рентгенофазового анализа, все образцы, допированные ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , гомогенные. С увеличением содержания  $x\text{Eu}^{3+}$ , параметр  $a$  имеет тенденцию к уменьшению, а  $c$  к увеличению (рисунок), хотя наблюдаются перегибы.



По монокристалльным рентгendifракционным данным уточнены кристаллические структуры семи представителей ряда. Бораты кристаллизуются в тетрагональной сингонии с пространственной группой  $I4/mcm$ . По предварительным данным в твердых растворах ионы  $\text{Eu}^{3+}$  располагаются преимущественно в позиции Sr.

1. Sun J., Lai J., Zhu J., Xia Z., Du H. Luminescence properties and energy transfer investigations of  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$  phosphors // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 5341-5345.

2. Cai L., Ying L., Zheng J., Fan B., Chen R., Chen C. Luminescent properties of  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tm}^{3+},\text{Na}^+$

blue phosphor // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 6913-6918.

3. Volkov S., Bubnova R., Povolotskiy A., Ugolkov V., Arsent'ev M., Two novel centrosymmetric barium strontium borates with a deep-UV cut-off edge: Ba<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>O<sub>11</sub> and Ba<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> // Journal of Solid State Chemistry. 2019.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-01133).*

## ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ БЕЛОМАРИНИТА KNaSO<sub>4</sub> В ИНТЕРВАЛЕ 20-800 °С

Шорец О.Ю.<sup>1</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>2</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия.

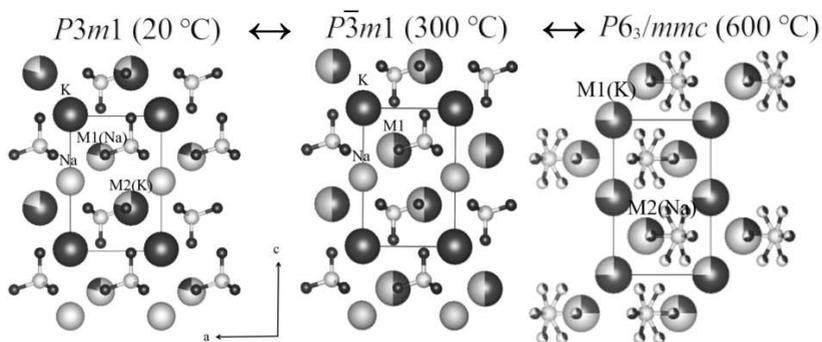
olga\_frooze@rambler.ru

Минерал беломаринаит [1] при температуре 20 °С кристаллизуется в тригональной сингония, пр. гр.  $P3m1$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 5.60 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.17 \text{ \AA}$ ,  $V = 195 \text{ \AA}^3$ . Кристаллическая структура этого сульфата была решена в [2] и уточнена на природном аналоге [1].

Монокристалл беломаринаита был снят на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S при 300, 500, 600 и 800 °С. Обработка эксперимента проводилась в программе Jana 2006 [3].

Кристаллическая структура при 300 °С была решена методом изменения знака заряда и уточнена на основе 398 наблюдаемых отражений. Фактор сходимости при уточнении в centrosymmetric и неcentrosymmetric группе практически не меняется, в связи с этим предпочтение отдавалось более высокосимметричной группе  $P-3m1$  с центром инверсии. В кристаллической структуре беломаринаита при 300 °С в отличие от комнатной имеются шесть позиций атомов: одна для S, одна для K, одна для Na, позиция M1 и две для O. Атомы K и Na, разупорядочены по позиции M1 полностью (M1: 0.50/0.50).

Три съемки структуры беломаринаита при 500, 600 и 800 °С уточнены в соответствии с моделью высокотемпературных фаз Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При этих температурах беломаринаит кристаллизуется в гексагональной сингонии,  $P6_3/mmc$ ,  $Z = 2$ .



При 500 °С  $a = 5.66 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.75 \text{ \AA}$ ,  $V = 215 \text{ \AA}^3$ , при 600 °С  $a = 5.67 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.02 \text{ \AA}$ ,  $V = 224 \text{ \AA}^3$ . В структуре при этих температурах есть две независимые позиции M1(K/Na) и M2(K/Na), в которых атомы K и Na частично разупорядочены (M1: 0.74/0.26 и M2: 0.26/0.74), позиция S и две позиции O1 и O2 (с заселенностью 0.66 и 0.33). При 800 °С в

структуре сохраняются две независимые позиции  $M1(K/Na)$  и  $M2(K/Na)$ , в которых атомы K и Na разупорядочены полностью ( $M1$ : 0.5/0.5 и  $M2$ : 0.5/0.5), позиция S и две позиции O1 и O2 (с заселенностью по 0.66 и 0.33 соответственно).

Таким образом была изучена серия полиморфных переходов в беломаринаите. При 300°C происходит полиморфный переход из нецентросимметричной пр. гр. ( $P3m1$ ) в центросимметричную ( $P-3m1$ ). Выше происходит фазовый переход в высокотемпературный гексагональный полиморф, изоструктурный высокотемпературным полиморфам сульфатов натрия и калия. В этом высокотемпературном полиморфе с повышением температуры происходят процессы «порядок – беспорядок»: при 500 и 600°C атомы K и Na частично разупорядочиваются но двум позициям, выше (при 800°C) достигается полное разупорядочение.

1. Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P., Saprykina O.U., Bubnova R.S., Moskaleva S.V., Belousov A.B. Belomarinaite  $KNaSO_4$ : A new sulphate from 2012-2013 Tolbachik Fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2019. V. 83. P. 569-575.

2. Okada K., Osaka J. Structures of Potassium Sodium Sulphate // Acta Crystallographica. 1980. V. 36. P. 919–921.

3. Petříček, V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features // Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials. 2014. V. 229. № 5. P. 345-352.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-13-00317).*

## ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ И ЛЬДОВ

Юнусов М.Б.<sup>1</sup>, Хуснутдинов Р.М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Удмуртский федеральный научный центр УрО РАН, Ижевск, Россия  
mukhammadbek@mail.ru

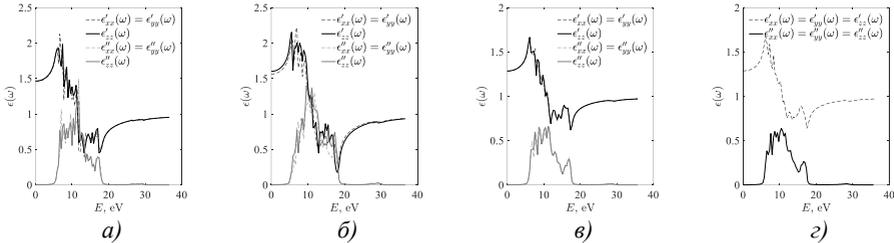
Одними из самых интересных материалов с точки зрения физических свойств являются полиморфные модификации воды, например, гексагональный лед  $I_h$ , лед  $I_{II}$ , а также водные каркасы газовых гидратов ( $sI$ ,  $sII$ ,  $sH$ ). Наличие водородных связей и особенности протонного упорядочения в данных структурах обеспечивают уникальные электронные и оптические характеристики. Как известно, газовые гидраты с содержанием метана являются перспективными источниками углеводородной энергии [1], поэтому актуальной задачей энергетики является развитие технологий обнаружения и анализа гидратных месторождений. Современный метод электромагнитной съемки с контролируемым источником (МСЕМ), измеряющий электрическое сопротивление породы, позволяет обнаружить гидратные отложения, а метод рефлектометрии во временной области (TDR) позволяет измерить концентрацию газового гидрата на основе объемных диэлектрических свойств. Электромагнитные методы исследования месторождений требуют данных об оптоэлектрических свойствах гидратов, а также льдов, что позволит отличить газогидратные залежи от ледовых пластов, не содержащих газа.

В данной работе представлены результаты квантовомеханических расчетов методом функционала плотности [2] электрооптических характеристик полиморфных фаз воды – льдов  $I_h$ ,  $I_{II}$  и решеток гидратов  $sI$ ,  $sH$ . Рассчитаны статические диэлектрические тензоры  $\epsilon$  (таблица 1.), показано, что тензоры являются симметричными, отличными от нуля являются лишь диагональные компоненты. Отличие диагональных элементов тензора  $\epsilon$  для каждого кристалла составляет не более чем 1.5%, что свидетельствует о высокой степени изотропности кристаллов.

Таблица 1. Расчетные макроскопические диэлектрические тензоры для льдов I<sub>h</sub>, I<sub>II</sub> и решеток гидратов sI, sH.

Система	$\epsilon_{xx}$	$\epsilon_{yy}$	$\epsilon_{zz}$
Лед I <sub>h</sub>	1.879	1.879	1.887
Лед I <sub>II</sub>	2.013	2.013	2.041
Гидрат sh	1.610	1.608	1.620
Гидрат sI	1.628	1.625	1.625

Кроме того, рассчитаны комплексные компоненты частотно-зависимой диэлектрической функции  $\epsilon_1(\omega)$  и  $\epsilon_2(\omega)$  (рис. 1). На основе диэлектрических функций были рассчитаны важнейшие оптические характеристики, такие как: отражение  $R(\omega)$ , поглощение  $a(\omega)$ , функция потерь  $L(\omega)$ , показатели преломления  $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$  [3].



**Рис. 1.** Зависимость от энергии электромагнитного излучения действительной и мнимой частей диагональных компонент диэлектрического тензора  $\epsilon(\omega)$  для льда I<sub>h</sub> (а), льда I<sub>II</sub> (б), гидрата sH (в) и гидрата sI (з)

Для решеток sI и sH найдено хорошее согласие с экспериментальными оптическими спектрами гидрата метана sI, а также обнаружен дополнительный пик отражения при энергии 17.3 эВ, который отсутствует в спектре заполненного метаном гидрата. Предположительно, наличие данного пика связано с переходами 2р-электронов воды незаполненных молекулярных полостей. Наличие гостевых молекул метана влияет на электронную структуру полости и препятствует данному переходу. Функции отражения  $R(\omega)$  демонстрируют, что свет, отраженный от льдов и гидратов, преимущественно распределяется в ультрафиолетовой области 5 ÷ 20 эВ. Рассчитанные спектры для льдов I<sub>h</sub> и I<sub>II</sub> были соотнесены с экспериментальными данными гексагонального и аморфного льдов, данные моделирования демонстрируют качественное и количественное согласие с результатами спектроскопии. Таким образом, с помощью моделирования из первых принципов впервые получены электрооптические характеристики твердых фаз воды, которые представляют важное теоретическое и прикладное значение. Результаты настоящего исследования могут способствовать развитию технологий локализации и анализа месторождений гидратов.

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. CRC Press. 2007. 752 p.
2. Kresse G, Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
3. Sun L. et al. First-principles studies of electronic, optical, and vibrational properties of LaVO<sub>4</sub> polymorph // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 093519.

*Крупномасштабные квантовомеханические расчеты выполнены на вычислительном кластере Казанского (Приволжского) федерального университета. Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект №22-22-00508).*

## СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Sr,Ca})_4\text{NdO}(\text{BO}_3)_3$

Юрьев А.А.<sup>1,2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1,2</sup>, Южно В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
artem.yurev@gmail.com

В настоящее время область применения лазеров синего излучения резко расширяется. Они могут быть использованы в области медицинской диагностики и фототерапии, в устройствах, использующих оптическое хранилище данных, а также в цветных дисплеях. В настоящее время доступность лазерных частот в синем спектральном диапазоне ограничена материалами лазера и источниками накачки [1].

В разрезе  $\text{Ca}_4\text{NdO}(\text{BO}_3)_3$ - $\text{Sr}_4\text{NdO}(\text{BO}_3)_3$  тройной системы  $(\text{Ca,Sr})\text{O}-\text{NdO}(\text{BO}_3)_3$  результате замещений  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$  получен ряд твердых непрерывных растворов  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{NdO}(\text{BO}_3)_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ), с увеличением содержания Sr можно выделить область несмесимости в интервале  $x = 0.6-0.9$ ; образец состава  $8\text{SrO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$  содержит примесь  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ . Бораты предположительно изоструктурны семейству  $\text{Ca}_4\text{REEO}(\text{BO}_3)_3$ , пр. гр.  $C1m1$  [2]. Для твердого раствора  $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_4\text{NdO}(\text{BO}_3)_3$  параметры моноклинной ячейки равны  $a = 8.26375(21)$ ,  $b = 16.32090(45)$ ,  $c = 3.67286(10)$  Å,  $\beta = 101.670(11)^\circ$ ,  $V = 485.387(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ .

Синтез серии твердых растворов  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_4\text{NdO}(\text{BO}_3)_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.8, 1$ ) проводился методом твердофазных реакций. Спрессованная в таблетки шихта обжигалась при температуре 1200 °С в течении 60 часов, затем при температуре 1250 °С в течении 30 часов, каждые 15 часов выдерживания в печи производилось перетирание.

1. Alexandru, Achim & Gheorghe, Lucian & Voicu, Flavius Marian & Stanciu, George. Blue light production by type-I non-critical phase matching second-harmonic generation in  $\text{La}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  single crystals // CrystEngComm. 2015. V. 17 (22). DOI: 10.1039/C5CE00125K.

2. Wu X., Yin B., Ren Q., Zheng J., Ren Y., Hai, O. Structure, luminescence, properties and energy transfer of  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  codoped  $\text{Ca}_4\text{LaO}(\text{BO}_3)_3$  phosphor. // Journal of Alloys and Compounds. 2019. 153562. doi:10.1016/j.jallcom.2019.15355.

*Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 22-23-01133, а рентгендифракционные эксперименты проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ "Рентгендифракционные методы исследования" и "Оптические и лазерные методы исследования".*

## НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ – БОРАТЫ $\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4\text{Eu}^{3+}$ : СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Юрьев А.А.<sup>1,2</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1,2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1,2</sup>, Поволоцкий А.В.<sup>2</sup>,

Колесников И.Е.<sup>2</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
artem.yurev@gmail.com

В последние годы LED источники света благодаря высокой эффективности, длительному сроку службы, химической стабильности и экологичности стали ощутимо преобладать над классическими лампами накаливания. Как было обнаружено [1], Vi-содержащие соединения обладают некоторыми преимуществами в качестве матрицы-хозяина для ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , особенно когда кристаллическая структура содержит несколько кристаллографически независимых позиций для щелочноземельных металлов и ионов  $\text{Bi}^{3+}$ .

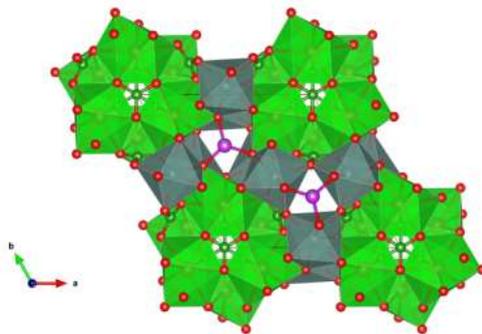


Рис. 1. Структура  $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$

В результате замещений  $\text{Y} \rightarrow \text{Eu}$  было получено новое соединение  $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{EuO})_3(\text{BO}_3)_4$ , кристаллизующееся в пространственной группе  $P6_3$  ( $a = 10.7573(7)$ ,  $c = 6.6714(8)$  Å,  $V = 668.6(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ) в ряду твердых растворов  $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O})_3(\text{BO}_3)_4$ , принадлежащих к структурному типу минерала годефруаита  $\text{Ca}_4\text{Mn}^{3+2-3}(\text{BO}_3)_3(\text{CO}_3)(\text{O},\text{OH})_3$  [2]. Соединение  $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{YO})_3(\text{BO}_3)_4$  кристаллизуется в пространственной группе  $P6_3$ . Кристаллическая структура решена и уточнена до  $R = 0.04$ . Атомы Bi и B располагаются в частных позициях элементарной ячейки, а остальные атомы в общих позициях. Атом Y окружен семью атомами кислорода и формирует пентагональную дипирамиду  $[\text{YO}_7]^{11}$ , которая образует цепочки вдоль оси  $c$ . Цепи соединяются при помощи треугольников  $\text{BO}_3$ , образуя трехмерный каркас с двумя видами каналов вдоль направления  $c$ . В типе каналов с меньшим диаметром располагаются атомы Bi, в каналах большего диаметра – атомы Sr и изолированные треугольники  $\text{BO}_3$ .

Синтез серии твердых растворов  $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O})_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15, 0.20, 0.50, 0.65, 0.8, 1$ ) проводился методом твердофазных реакций. Спрессованная в таблетки шихта обжигалась при температуре 850 °С в течении 180 часов, каждые 30 часов выдерживания в печи производилось перетираание.

Измерение спектров поглощения осуществлялось при помощи спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 1050. Спектры люминесценции, возбуждения люминесценции и кинетические кривые измерялись при помощи спектрофлуориметра Horiba Fluorolog-3. Спектры комбинационного рассеяния света измерялись при помощи спектрометра Horiba LabRam при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 632.8 нм. Спектральный диапазон измерения 100-1100  $\text{cm}^{-1}$ , разрешение 3-5  $\text{cm}^{-1}$ . Исследовались образцы следующих составов:  $\text{Sr}_2\text{CaBi}(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O})_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15, 0.20, 0.50, 0.65, 0.8, 1$ ). В исследуемом диапазоне концентраций активных ионов концентрационное тушение люминесценции наблюдалось в диапазоне 0.35-0.50.

1. Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E. et al. Novel  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor: Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties // Solid State Sciences. 2017. V. 70. P. 93-100.
2. Якубович О.В., Симонов М.А., Белов Н.В. // Кристаллография. 1975. Т. 20. № 1. С. 87-88.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 22-13-00317, а рентгендифракционные эксперименты проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования" и "Оптические и лазерные методы исследования".*

## ПЕРВЫЙ ГИБРИДНЫЙ БОРАТ С КРАУН-ЭФИРОМ, $\text{KB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})(\text{H}_2\text{O})$

Юхно В.А.<sup>1</sup>, Волков С.Н.<sup>1,2</sup>, Чаркин Д.О.<sup>3</sup>, Чачин П.А.<sup>1,3</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, КНЦ, Апатиты, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет, Москва, Россия

yukhno.valentina@gmail.com

Практически неограниченное разнообразие структурных мотивов боратов, возможность применения их в качестве нелинейно-оптических, люминесцентных, полупроводниковых и фотокаталитических материалов вызывает широкий и возрастающий интерес к этому классу соединений. Наиболее подробно исследованы бораты щелочных, щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов [1, 2]. В то же время, гибридным органо-неорганическим боратам уделяется существенно меньшее внимание, хотя данные последних лет убедительно свидетельствуют об их не меньшей, а возможно и большей перспективности в области оптических свойств.

В настоящей работе синтезирован и охарактеризован первый органо-неорганический пентаборат  $\text{KB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})(\text{H}_2\text{O})$ . Соединение кристаллизуется в орторомбической сингонии,  $Pnma$ ,  $a = 10.1684(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.6289(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.2247(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 2509,76(12) \text{ \AA}^3$ ,  $R_1 = 0.056$ .

Структура состоит из дискретных пентаборатных анионов, разделенных катионами калия, молекулами 18-краун-6 и  $\text{H}_2\text{O}$ . Основной структурной единицей бората является пентаборатная группа  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ , которая характеризуется двумя кольцами, связанными общим тетраэдром  $\text{BO}_4$  (рис. 2). Каждое кольцо образовано двумя треугольниками  $\text{BO}_3$  и общим тетраэдром  $\text{BO}_4$ . Концевые атомы кислорода замещаются группами  $(\text{OH})^-$ , что приводит к образованию структуры с изолированными анионами. Кластеры  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$  соединяются водородными связями в цепочки, лежащие вдоль оси  $b$ . Катионы калия координируются всеми шестью атомами кислорода молекулы краун-эфира и одним кислородом пентаборатной группы.

1. Chen C., et al. Nonlinear optical borate crystals: Principals and applications. – John Wiley & Sons, 2012.

2. Mutailipu M., et al. Targeting the next generation of deep-ultraviolet nonlinear optical materials: Expanding from borates to borate fluorides to fluorooxoborates // Accounts of Chemical Research. 2019. T. 52. № 3. С. 791-801.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00026).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АЦЕНТРИЧНОГО

### БОРАТА $\text{BaV}_8\text{O}_{13}$

Юхно В.А.<sup>1</sup>, Волков С.Н.<sup>1,2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, КНЦ, Апатиты, Россия

yukhno.valentina@gmail.com

В настоящей работе приведены результаты уточнения кристаллической структуры для ацентричного бората бария,  $\text{BaV}_8\text{O}_{13}$ , о которой впервые было сообщено в 1969 году [1]. Структура уточнена в ромбической сингонии, пр. гр.  $P22_12_1$ , вместо предложенной ранее пр. гр.  $P22_1$ .

Поликристаллический образец  $\text{BaV}_8\text{O}_{13}$  синтезирован твердофазным методом на воздухе из стехиометрической смеси реагентов при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 часов. Монокристаллы получены медленным нагреванием поликристаллического образца (100

°C/час) до 900 °C с последующим медленным охлаждением.

Кристаллы  $\text{BaV}_8\text{O}_{13}$  демонстрируют псевдомероздрическое двойникование с двумя ромбическими псевдотетрагональными доменами, повернутыми на  $90^\circ$  вокруг общих осей  $b$ , что приводит к особенно сложной дифракционной картине. Согласно новому структурному решению,  $\text{BaV}_8\text{O}_{13}$  является наиболее сложным октаборатом ( $I_G$ ,  $\text{total} = 964.860$  бит/ячейку). Основой кристаллической структуры является борокислородный каркас, образованный одной пентаборатной  $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^-$ , тремя триборатами  $[\text{B}_3\text{O}_7]^-$  и одной диборатной  $[\text{B}_2\text{O}_5]^-$  группами и может быть описан как  $16:\infty^3[(5:4\Delta + \square) + 3(3:2\Delta + \square) + (2:2\Delta)]$ .

Край полосы поглощения  $<186$  нм, что соответствует энергии запрещенной зоны выше 6.67 эВ.

Соединение проявляет резкую анизотропию вплоть до отрицательного термического расширения вдоль направления  $[001]$  в диапазоне 100–400 °C:  $\alpha_a = 6.9$ ,  $\alpha_b = 11.0$ ,  $\alpha_c = -0.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_V = 17.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

1. Krogh-Moe J., Ihara M. On the Crystal Structure of Barium Tetraborate,  $\text{BaO}_4\text{B}_2\text{O}_3$ . Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1969. V. 25, 2153-2154.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00317).*

# АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

## **А**

Абиев Р.Ш.	81, 88
Аввакумов Т.В.	13
Агапов К.А.	14
Агиевич М.А.	14
Аккуратов А.В.	14, 69, 105
Ал Вало Вало	15
Аликина Ю.А.	16
Альмяшев В.И.	13, 114, 115
Альмяшева О.В.	15
Андропова М.С.	17
Анкудинов А.Б.	131
Анохин Д.В.	14
Антропова Т.В.	71, 73, 102
Арлашкин И.Е.	114
Арсентьев М.Ю.	31, 127

## **Б**

Базлов А.И.	112
Баймуратова Р.К.	110
Балабанов С.В.	113
Балабанова Е.А.	19
Барков Р.Ю.	40
Беззубов С.И.	57
Белоусова О.Л.	74, 94
Беспрозванных Н.В.	82, 124
Бирюков Я.П.	20, 21, 22, 76
Блинов А.В.	84
Блинова А.А.	84
Бобрышева Н.П.	33, 61, 63, 97, 106, 117
Богданов С.П.	112
Борисова Д.М.	22
Борулева Е.А.	24
Бразовская Е.Ю.	16, 64, 70
Бубнова Р.С.	20, 22, 31, 46, 76, 77, 127, 128, 129, 133, 134, 137, 139
Бульга Д.В.	102
Бурцев А.А.	25
Бутенков Д.А.	26
Быстревский И.Д.	28

## **В**

Василенко Н.М.	16, 29
Васильева М.С.	125
Вергасова Л.П.	45, 129
Вереницин А.И.	13
Вознесенский М.А.	33, 61, 63, 97, 106, 117

Войтович В.В.	30
Волков С.Н.	31, 133, 139
Ворожцов В.А.	32
Восканян Л.А.	33
Вошиков В.И.	34, 98

## **Г**

Гайнуллин Р.Р.	36
Гатина Э.Н.	28, 37
Гирсова М.А.	71, 73
Глебова И.Б.	98
Голубева Н.К.	38
Горлов Л.Е.	40
Грачева А.С.	17
Грибанькова А.А.	14
Губанова Г.Н.	43
Гурьев Н.В.	41
Гусаров В.В.	67

## **Д**

Данилова К.В.	43
Демина С.В.	45, 46
Джардималиева Г.И.	110
Дикая Л.Ф.	64
Долгин А.С.	112
Доржиев А.М.	90
Досовицкий Г.А.	51
Дубов В.В.	51
Дюскина Д.А.	47

## **Е**

Евдокимова Е.Н.	47
Ежова А.А.	22
Елисеев Н.Н.	25
Еловиков Д.П.	49
Еникеева М.О.	51
Ермакова Л.В.	51
Ермакова Л.Э.	71, 73

## **Ж**

Жданова М.А.	123
--------------	-----

## **З**

Завьялова Д.А.	53
----------------	----

Залесский В.Г.	66
Зверева И.А.	30
Зеленский В.А.	131
Зиннатуллин А.Л.	21, 76

---

## ***И***

Иванов В.В.	89
Иванова А.А.	36, 55
Иванова А.Г.	80
Ионин В.В.	25
Исаева Е.И.	41

---

## ***К***

Каймонов М.Р.	56
Калинина А.А.	22
Калинина М.В.	47
Калита В.И.	108
Карпюк П.В.	51
Кириллова С.А.	13, 114
Кирсанов Д.О.	100
Киселев А.В.	25
Киселева М.А.	57
Ковальчук Н.А.	60
Козьякова Д.С.	58
Колесников И.Е.	137
Колесниченко Е.А.	60
Колоколов Д.С.	61
Колоколова Н.Д.	63
Комлев В.С.	108, 109, 130
Конарев Д.В.	89, 93, 94, 101, 119
Кондратенко Ю.А.	38, 47, 53, 78, 86
Конон М.Ю.	64
Кононова С.В.	43, 58
Копылова Ю.О.	66
Коровина А.М.	71
Котова М.Е.	67, 115
Кочина Т.А.	38, 53, 78, 86
Кочнев Н.Д.	117
Красилин А.А.	55
Красильникова Л.Н.	34, 121
Кржижановская М.Г.	66, 127, 134
Кривошапкин П.В.	91
Кривошапкина Е.Ф.	91
Кузнецов И.Е.	14, 69
Кузнецова А.А.	70
Кузнецова А.С.	71, 73
Кузнецова В.А.	74
Кузнецова Д.Е.	51
Куриленко Л.Н.	71
Курносенко С.А.	30
Курявый В.Г.	125

---

## ***Л***

Лазорьяк Б.И.	127
Лебедева Г.К.	43
Лебедева Э.М.	36
Левашова И.Л.	21, 22
Левашова И.О.	76, 77
Лёзов Д.В.	78
Лёзова О.С.	80
Лобанов А.В.	24
Ломакин М.С.	81
Лопатин С.И.	19, 32
Лопатина А.А.	82
Лотин А.А.	25
Лукиянчук И.В.	125
Лушников С.Г.	66

---

## ***М***

Маглакелидзе Д.Г.	84
Мазурова К.М.	86, 90
Макарова М.В.	105
Маковская О.Н.	86
Макушева И.В.	88
Манелис Л.С.	31
Маркин А.В.	17
Масленникова Т.П.	28, 37, 67
Маслов К.В.	118
Михайленко М.В.	89
Михалевский В.А.	25
Михеева А.Н.	14, 69
Мияссарова А.Ф.	86, 90
Морозов Н.А.	82
Мякин С.В.	82

---

## ***Н***

Навроцкая А.Г.	91
Нагорнов И.А.	92
Назаров Д.И.	93
Назарова Е.А.	120
Невзоров А.А.	25
Низамеева Г.Р.	36

---

## ***О***

Обозова Е.Д.	66
Осипов А.А.	64
Осипов А.В.	60
Осипов Н.Г.	94
Осмоловская О.М.	33, 61, 63, 97, 100, 106, 117
Осмоловский М.Г.	33, 61, 63, 97, 106, 117

---

**П**

Парунова А.Н.	94
Первислов С.Н.	114
Перов Б.Д.	96
Петрова О.Б.	26
Пирязев А.А.	14
Плаксеева Е.И.	14
Поволоцкий А.В.	20, 46, 128, 137
Подурец А.А.	97
Полетаев К.А.	98
Полякова И.Г.	19, 64
Поцелеев В.В.	99
Примаченко О.Н.	43
Прокудина В.А.	118

---

**Р**

Рахимова О.В.	96
Рашитова К.И.	100
Родионов И.А.	30
Ромадина Е.И.	105
Романенко Н.Р.	101
Рунина К.И.	26

---

**С**

Сапегин Д.А.	58
Саратовский А.С.	71, 102
Сафронова Т.В.	56
Сахоненкова А.П.	123
Семенова Е.А.	64
Серкина К.С.	103
Сидельцев М.Е.	14, 69, 105
Силоков О.И.	30
Синельщикова О.Ю.	82, 124
Скрипкин Е.В.	106
Сластухина А.М.	26
Смирнов И.В.	108, 109, 130
Смирнова Н.Н.	17
Смирнова П.В.	108, 109, 130
Соколов Г.С.	98
Соколов П.С.	51
Сологубов С.С.	17
Сорин Е.С.	110
Ставицкая А.В.	86, 90
Старицын М.В.	41
Степанова И.В.	103
Степичев Е.С.	112
Стефанович С.Ю.	127
Столярова В.Л.	32, 114
Строчко И.В.	112
Сычев М.М.	113

---

**Т**

Тараванов М.А.	84
Теплякова М.М.	14, 69
Тетерина А.Ю.	108, 109, 130
Тимошенко М.В.	113
Тимчук А.В.	114, 115
Тихомирова И.Н.	56
Ткаченко Д.С.	117
Токарь Э.А.	118
Трофимова А.А.	103
Трофимчук Е.С.	99
Тюрнина З.Г.	19
Тюрнина Н.Г.	19

---

**У**

Уголков В.Л.	31, 37, 66, 80, 124, 127
Успенский С.А.	99

---

**Ф**

Фараонов М.А.	93, 94, 101, 119
Фелдоренко Н.Ю.	74, 94
Фёдорова А.В.	32
Филатов С.К.	45, 46, 127, 128, 129, 134, 137
Фирсова В.А.	31
Фомкина А.С.	61
Фрейнкман О.В.	120

---

**Х**

Хамидулин Я.А.	121
Ходжаев Р.С.	123
Хорошавина Ю.В.	98
Храпова Е.К.	55
Хуснутдинов Р.М.	135

---

**Ц**

Цыганкова Д.И.	124
Цыганова Т.А.	96

---

**Ч**

Чаплыгин А.В.	92
Чаркин Д.О.	31, 139
Чачин П.А.	139
Черезова П.Ю.	106
Чубиева Е.С.	125
Чуракова Д.Д.	118

---

**Ш**

Шаблинский А.П.	21, 45, 46, 127, 128, 129, 137
Шаталова Т.Б.	56
Шевченко Д.С.	96
Шестаков А.Ф.	89
Шилов А.Л.	32
Шилова О.А.	34, 80, 98, 121
Шичалин О.О.	92
Шлыков М.А.	130
Шорец О.Ю.	133, 134
Шуваева Е.Б.	114, 115
Шугуров С.М.	19, 32
Щустов В.С.	131

---

**Ю**

Юнусов М.Б.	135
Юрьев А.А.	128, 137
Южно В.А.	77, 133, 137, 139

---

**Я**

Яковлева А.А.	51
Яковлева Н.М.	125

---

**С**

Chi Văn Nguyên	34
----------------	----

**Сборник тезисов докладов  
XX Молодежной научной конференции ИХС РАН,  
посвященной 135-летию со дня рождения академика И.В. Гребенщикова**

Оригинал-макет подготовлен ИХС РАН  
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2  
Верстка: Коваленко А.С., Федоренко Н.Ю.

Подписано в печать 13.12.2022 г.  
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 8,5. Тираж 30 экз.  
Заказ № 5861.

Отпечатано с оригинал-макета заказчика  
в ООО «Издательство «ЛЕМА»  
199004, Россия, Санкт-Петербург, 1-я линия В.О., д. 28  
тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74  
e-mail: [izd\\_lemma@mail.ru](mailto:izd_lemma@mail.ru)  
<http://lemaprint.ru>