

Сборник материалов конференции

15 ноября 2023

«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – ОСНОВА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ»

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



Санкт-Петербург
2023

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

Кафедра физико-химического конструирования
функциональных материалов

Российское химическое общество
имени Д.И. Менделеева

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

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



15 ноября 2023 года

Материалы конференции

Санкт-Петербург
2023

Сборник материалов XII Межвузовской конференции научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина (с международным участием), 15 ноября 2023 года. - СПб.: Типография «Дуит», 2023. – 157 с.

В сборнике опубликованы материалы XII Межвузовской конференции имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов». На конференции, состоявшейся 15 ноября 2023 года, выступили с докладами студенты, обучающиеся по химическим, химико-технологическим, биотехнологическим, биомедицинским, материаловедческим направлениям и специальностям.

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

Конференция посвящена 195-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

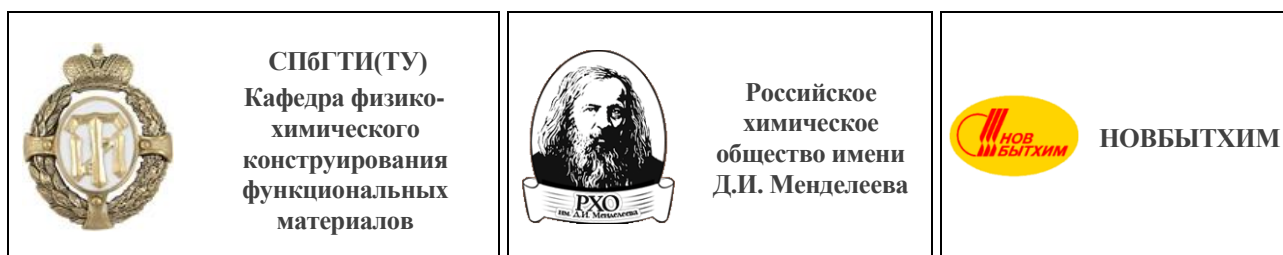
Конференция проведена под эгидой 300-летия Российской академии наук.

ISBN 978-5-905240-92-2



© Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2023

© Авторы докладов, 2023



СОДЕРЖАНИЕ

Организационный комитет.....	5
Программный комитет.....	6
Жюри конференции-конкурса.....	6
Доклады	
Секция 1. Физико-химические аспекты разработки новых технологий.....	9
Секция 2. Физическая химия в конструировании и синтезе материалов, в том числе функциональных и наноматериалов.....	30
Секция 3.1 Неорганические материалы (монокристаллы, керамика, стёкла, стеклокристаллические материалы).....	61
Секция 3.2 Полимерные и композиционные материалы, включая нанокompозиты.....	97
Секция 4. Физическая химия в медицине, фармакологии и биотехнологии.....	126
Секция 5. Квантово-химические исследования строения и свойств молекул, веществ и материалов.....	143
Алфавитный указатель авторов.....	156

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

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

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

Еникеева Мария Олеговна, асс. каф. Физико-химического конструирования функциональных материалов СПбГТИ(ТУ) – учёный секретарь организационного комитета

ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

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

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

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

Вуль Александр Яковлевич – д.ф.-м.н., г.н.с. лаб. Физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

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

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

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

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

Паньков Владимир Васильевич – д.х.н., проф. каф. Физической химии БГУ, Минск

Рычков Владимир Николаевич – д.х.н., проф., зав. каф. Редких металлов и наноматериалов УрФУ, Екатеринбург

Тойкка Александр Матвеевич – д.х.н., зав. каф. Химической термодинамики и кинетики СПбГУ, Санкт-Петербург

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

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

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

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

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

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

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

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

ЖЮРИ КОНФЕРЕНЦИИ-КОНКУРСА

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

Альмяшева Оксана Владимировна, профессор РАН, д.х.н., зав. каф. Физической химии СПбГЭТУ "ЛЭТИ" и зав. лаб. Низкотемпературной химии тугоплавких оксидов ИХС РАН – сопредседатель жюри конференции

Красилин Андрей Алексеевич, д.х.н., зав. лаб. Новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе – заместитель председателя жюри конференции

СЕКЦИЯ 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

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

Захаров Михаил Константинович – д.т.н., проф., зам. зав. каф. Процессов и аппаратов химической технологии Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

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

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

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

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

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

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

Координатор секции – **Красилин Андрей Алексеевич**, д.х.н., зав. лаб. Новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Вуль Александр Яковлевич – д.ф.-м.н., г.н.с. лаб. Физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф.Иоффе

Денисова Любовь Тимофеевна – к.х.н., доц., зав. каф. Физической и неорганической химии Сибирского федерального университета

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

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

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

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

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

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

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

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

Кострюков Виктор Фёдорович – д.х.н., доц. доцент каф. Материаловедения и промышленных наносистем Воронежского государственного университета

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

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

Соколов Иван Аристидович – д.х.н., проф., зав. каф. Прикладной химии Института машиностроения, материалов и транспорта СПбПУ

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

СЕКЦИЯ 3.2 ПОЛИМЕРНЫЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ НАНОКОМПОЗИТЫ

Координатор подсекции – **Сивцов Евгений Викторович**, д.х.н., проф. каф. Физической химии СПбГТИ(ТУ)

Бугров Александр Николаевич – к.х.н. н.с. лаб. Синтеза высокотермостойких полимеров ИВС РАН

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

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

Субботин Дмитрий Игоревич – к.х.н., старший преподаватель каф. Физической химии СПбГТИ(ТУ)

СЕКЦИЯ 4. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В МЕДИЦИНЕ, ФАРМАКОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ

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

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

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

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

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

СЕКЦИЯ 5. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ, ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Координатор секции – **Беляков Александр Васильевич**, д.х.н., профессор, зав. каф. Общей физики СПбГТИ(ТУ)

Горбунов Виталий Алексеевич – к.х.н., доцент каф. Химии и химической технологии ОмГТУ / Нефтехимический институт

Еняшин Андрей Николаевич – к.х.н., в.н.с. лаб. Квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН

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

Оскорбин Александр Александрович - асс. каф. Физической химии СПбГТИ(ТУ)

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

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

e-mail: yakovkin@technolog.edu.ru

Конференция проводится при поддержке компании «НОВБЫТХИМ»

Секция 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

МИКРОВОДОРОСЛЬ CHLORELLA VULGARIS КАК КОМПОНЕНТ БИОЛОГИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ: ПОЛНЫЙ ЦИКЛ

Беспалов Д.С., Гудкин А.В., Утемов А.В.

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

Продукция предприятий, выбрасывающих углекислоту, будет облагаться дополнительными, всё возрастающими налогами. Полностью прекратить выбросы углекислоты в России планируют к 2060 году [1-2]. Особенно актуален поиск решений по снижению углеродного следа для предприятий металлургического и энергетического комплексов.

Последнее время популярность приобретает концепция использования фотосинтезирующих организмов для очистки газовых потоков от углекислоты. Этот вектор инженерной мысли, в частности, объясняется всё возрастающим сырьевым интересом к биологическим объектам с богатым химическим составом. Одним из таких объектов является протококковая микроводоросль *Chlorella vulgaris*. Входящие в состав клеток водоросли жирные вещества, биологические стимуляторы роста и адаптогены, а также относительная лёгкость культивирования подталкивают научные коллективы к своеобразной олимпиаде по глубине переработки и поиску новых применений «зелёного золота».

Настоящее исследование предлагает способ утилизации углекислого газа из производственных выхлопов посредством поглощения его микроскопическими водорослями *Chlorella vulgaris* в жидкой среде в биореакторах особой конструкции. Биологические фильтры в виде сборки прозрачных биореакторов могут стать элементом в вентиляционных и газоочистительных системах электростанций, котельных, метро.

Данный способ в перспективе позволит избавить производство от экологических штрафов и сделает его продукцию углеродно-нейтральной, что позволит легче осваивать зарубежные рынки. Кроме того, у предприятий появится возможность получения дополнительного дохода за счёт реализации излишков созревшей суспензии *Chlorella vulgaris*.

Теоретическое ядро исследования составил обзор 67, в том числе иностранных, литературных источников. Главнейшие из них приведены в списке литературы [3-4].

С целью детального исследования предлагаемой технологии на кафедре ресурсосберегающих технологий СПбГТИ(ТУ) был поставлен ряд экспериментов, составляющих полный цикл жизни биологического фильтра на основе *Chlorella vulgaris*. Подробное описание этих экспериментов приведено в экспериментальной части.

Экспериментальная часть

1. Стадия культивирования.

В качестве маточной культуры *Chlorella vulgaris* был взят штамм ИФР С-11, как наиболее резистентный.

Реактор представлял собой плоскодонную стеклянную ёмкость на 1 л с тремя тубусами. Он помещался в осветительную ячейку с комбинированным светодиодным освещением красного ($\lambda_1 = 630$ нм) и синего ($\lambda_2 = 430$) цвета. В реакторе автоматически поддерживалась рабочая температура 34°C. Сквозь верхний тубус в реактор подавалась углекислотно-воздушная смесь с 9% содержанием CO₂, а также осуществлялся отвод выработанного газа. Внутри реактора заливалась жидкая среда Тамийя стандартного состава, в которую барботировалась газовая смесь. Головка барботера помещалась на дне аппарата и была притоплена в прослойку мелкодисперсной фазы, которая при барботировании газа играла роль «кипящего» слоя.

Для запуска культивирования в реактор была налита среда Тамийя - 800мл и маточная культура – 200 мл, реактор термостатировали и включили освещение, после чего наладили ток углекислотно-воздушной смеси 1,5 л/мин. Постоянство состава вводимого в реактор газа круглые сутки контролировалось автоматикой. Активная жизнедеятельность культуры микроводорослей фиксировалась при сравнении ежедневно снимаемых хроматограмм выходящего из аппарата газа. Содержание CO₂ в выработанном газе всё время уменьшалось. За время полного цикла созревания культуры – 14 суток – была построена зависимость поглощения от времени культивирования (рис. 1).

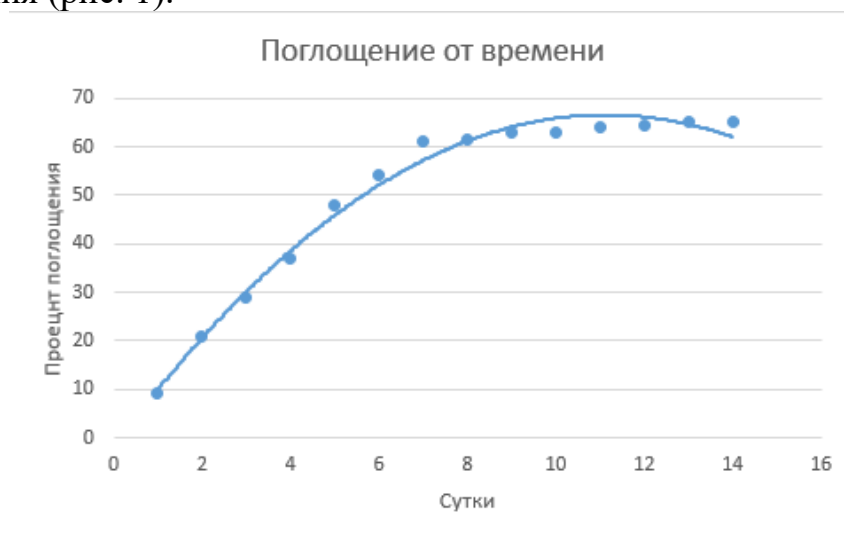


Рисунок 1. Посуточное поглощение CO₂

В результате осуществления цикла функционирования биологического углекислотного фильтра был получен 1 л созревшей культуры *Chlorella vulgaris*, в виде виридоново-зелёной суспензии со специфическим «морским» запахом.

2. Стадия утилизации

Для рентабельного закрытия цикла функционирования биофильтра было необходимо с несомненным экономическим эффектом реализовать его

побочный продукт – «зрелую» культуру водоросли. Среди многочисленных способов применения таковой в литературе не представлено её использование в качестве биоудобрения в секторе редких и лекарственных растений. Для исследования продолжительного воздействия *Chlorella vulgaris* на растительные культуры подобрано лекарственное растение с длинным вегетационным периодом – *Ginkgo biloba*.

Эксперимент состоял в постоянном поливе группы растений *Ginkgo biloba* суспензией культуры *Chlorella vulgaris* в период с апреля по август 2023 года. Контрольная группа растений этот же период поливалась «пустой» средой Тамийя. Растения содержались в идентичных условиях.

Средняя высота побега, длина и ширина листа в первой группе оказались выше соответственно на 167,5%, 130%, 191,3%, чем во второй.

Было обнаружено ярко выраженное благотворное действие суспензии *Chlorella vulgaris* на культуру *Ginkgo biloba*, что позволяет рекомендовать её в качестве стимулирующего премикса в сбалансированном питании лекарственных культур и доказывает потенциальную возможность её выгодной реализации в секторе растениеводства.

Вышеизложенный экспериментальный материал позволяет заключить, что концепция углекислотного биофилтра на основе микроводоросли *Chlorella vulgaris* осуществима и работоспособна, хотя и исследована не в полной мере. В перспективе – изучение влияния различных неблагоприятных факторов на характеристики культуры микроводорослей, а также поиск оптимальной экономической модели.

Литература

- [1] NP. (2023, 25 января). Решетников отметил сохранение Россией курса на декарбонизацию. РИА Новости. Получено с <https://ria.ru/20230125/dekarbonizatsiya1847243136.html?ysclid=lj70mqm5x241063930>
- [2] Никита Доброславский, Дмитрий Сесицкий. (2022). Декарбонизация в условиях неопределенности: пути и решения. Исследование Московской школы управления SKOLKOVO. Получено с https://sk.skolkovo.ru/storage/file_storage/fa0f37af-e3dd-4a92-b355ddf20ab53127/SKOLKOVO_RU_DEC_Under_UNCERTAINTY_W&SOL.pdf
- [3] Н.И. Богданов. Суспензия хлореллы в рационе сельскохозяйственных животных. — Пенза, 2006.
- [4] Управляемое культивирование микроводорослей: [Сборник статей / Отв. ред. Г.М. Лисовский]; Акад. наук СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т физики. - Москва: Наука, 1964. - 152 с.

Авторы выражают благодарность Сладковскому Д.А. за чуткое шефство и весомый вклад в выполнение работы.

ОБРАЗОВАНИЕ АЗОТНОЙ И АЗОТИСТОЙ КИСЛОТ ПРИ АБСОРБЦИИ БИДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДОЙ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В ВОЗДУХЕ

Грушко О.И.^{а,б}, Калашникова А.^а

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
^б Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Россия,
191186, Санкт-Петербург, Дворцовая наб., 18
e-mail: grushkoleg02@mail.ru

Низкотемпературная воздушная плазма (НВП) атмосферного давления является одним из инструментов окисления газообразного азота до его оксидов. Благодаря свойствам НВП кислород и азот реагируют в газовой фазе. При этом реакция протекает без дополнительных условий. Преимуществом данного метода является отсутствие промежуточных стадий связывания азота. Это выгодно отличает данный метод от аммиачного способа получения азотной кислоты. В дальнейшем получившийся связанный азот можно применять для производства азотной кислоты [1].

К параметрам, влияющим на плазмохимический синтез, относятся: влажность подаваемого воздуха, тип разряда, величина и форм осциллограмм напряжения питания и так далее [2].

На рисунке 1 представлена схема экспериментальной установки для плазменной обработки жидкостей.



Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для плазменной обработки бидистиллированной воды

Представленная установка состоит из плазмохимического реактора, высоковольтного источника питания и системы контроля газонапуска. К последней относятся: система регулировки расхода воздуха, поступающего в разряд, обеспечивающая контроль его температуры и относительной влажности.

Плазмохимический реактор состоит из кварцевой трубки, оборудованной коаксиальной электродной системой «внутренний стержень – внешнее кольцо» и фитингом для подвода газа (рис. 2). Внутренний электрод выполнен из медного стержня диаметром 6 мм и размещен вдоль оси симметрии трубки на расстоянии 5 мм от её края. Внешний электрод представляет собой медную

фольгу шириной 5 мм, намотанную на трубку на расстоянии 5 мм от её края. Для проведения экспериментов с жидкими средами изготовили систему генерирования плазменной струи с удлинённой разрядной ячейкой с внутренним диаметром 7,5 мм. На рисунке 2 представлена схема плазмохимического реактора.

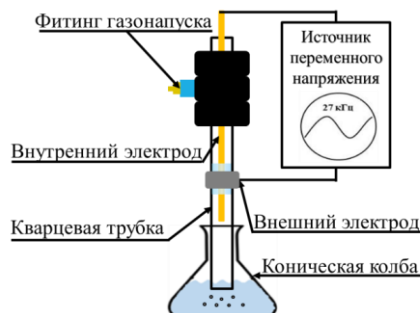


Рисунок 2. Схема плазмохимического реактора

На систему электродов подавали высоковольтное синусоидальное напряжение с амплитудой от 4 до 6 кВ и частотой 27 кГц, благодаря чему в кварцевой трубке загорался разряд. Через разрядную ячейку пропускали поток воздуха с объёмным расходом 0,2 л/мин.

В настоящей работе измерялись концентрации азотной и азотистой кислот в зависимости от времени обработки и подаваемого на электроды напряжения.

На рисунке 3 представлена одна из кривых кондуктометрического титрования.

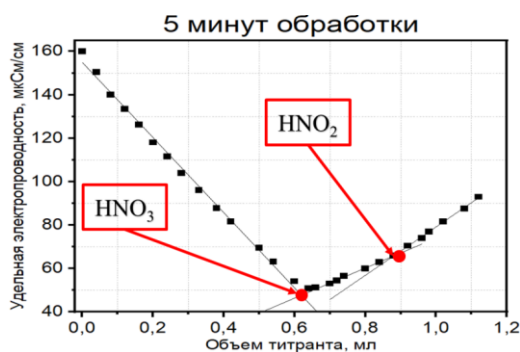


Рисунок 3. Кривая кондуктометрического титрования

На кривой кондуктометрического титрования видно три линейных участка и два перегиба. Этот факт свидетельствует о наличии нескольких кислот в растворе. Причем одна кислота сильная, а вторая слабая. Об этом можно судить по наклонам прямых. Первая прямая соответствует сильной кислоте, вторая – слабой. Исходя из данных о составе газовой фазы, в качестве сильной кислоты выступает азотная, слабой – азотистая. Конечные точки титрования кислот отмечены красными кружочками на рисунке.

На рисунке 4 представлены концентрации азотной (а) и азотистой (б) кислот в зависимости от времени обработки и подаваемого на электроды напряжения.

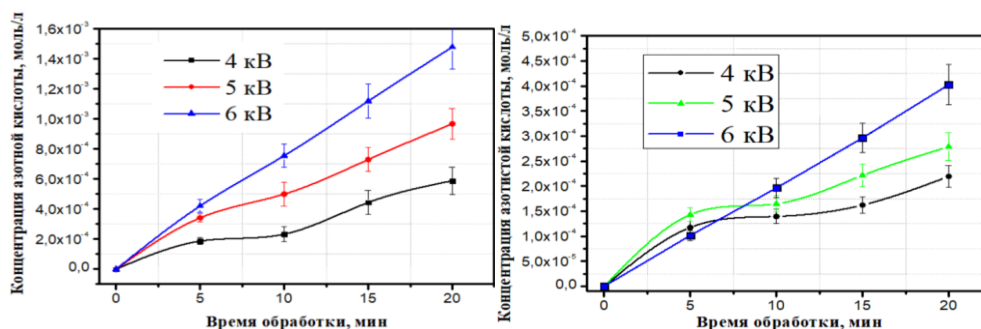
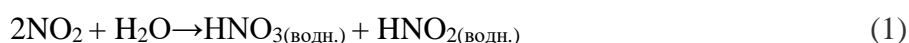


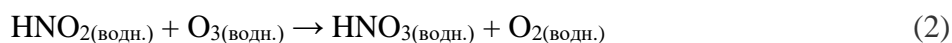
Рисунок 4. Кинетические кривые азотной (а) и азотистой (б) кислот

Концентрация азотной кислоты при увеличении напряжения растет. Рост концентрации от времени линейный. Однако при 5 минутах обработки линейность нарушается. При этом с увеличением напряжения величина этого отклонения уменьшается. Фактически данное отклонение – это уменьшение тангенса угла наклона кинетической кривой. То есть уменьшение скорости образования азотной кислоты. Возможной причиной является разложение оксидов азота в газовой фазе, из-за нагрева реактора.

Для азотистой кислоты линейный характер зависимости от времени наблюдается после 10 минут обработки. Примечательно, что концентрация азотной кислоты в 3 раза больше, чем азотистой. Это показывает, что нельзя рассматривать образование азотной кислоты только по реакции 1.



Возможной причиной такого соотношения кислот может служить окисление азотистой кислоты озоном (реакция 2). Дальнейшие исследования будут направлены на изучение причин нестехиометричного соотношения кислот.



Литература

- [1] Dascalu A., Pohoata V., Shimizu K., Sirghi L. Molecular Species Generated by Surface Dielectric Barrier Discharge Micro-plasma in Small Chambers Enclosing Atmospheric Air and Water Samples. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2021, **41**, 389-408.
- [2] Dascalu A., Besleaga A., Shimizu K., Sirghi L. Activation of water by surface DBD micro plasma in atmospheric air. *Springer Nature Switzerland*, 2019, **53**, 97-104.

Автор выражает благодарность своим коллегам Снетову В.Н., Субботину Д.И., Степановой О.М., Пинчуку М.Э. за помощь на всех этапах исследования.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ДИМЕРИЗАЦИИ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В РАЗЛИЧНЫХ РАЗБАВИТЕЛЯХ

Машукова Ю.А.

*Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Россия, 199106, Санкт-Петербург, 21-линия В.О., д. 2.
e-mail: mya55@mail.ru*

Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) нашла широкое применение в качестве экстрагента в процессах извлечения ценных металлов, в том числе актиноидов и лантаноидов [1,2].

В процессе жидкостной экстракции важную роль играет разбавитель, оказывая влияние на межмолекулярные связи экстрагента и металла. Следовательно, научно обоснованный выбор подходящего разбавителя позволит обеспечить высокие степени извлечения целевых компонентов.

На практике в качестве разбавителя Д2ЭГФК широко используется керосин, состоящий на 60 % из алифатических и на 20 % из ароматических углеводородов. Поэтому объектом исследования в данной работе являются растворы Д2ЭГФК в н-гексане, додекане, гексадекане и бензоле.

Молекулярная масса Д2ЭГФК в н-гексане и бензоле определялась изопиестическим методом, а в додекане, гексадекане и бензоле – криоскопическим методом [3].

В результате исследования рассчитана молекулярная масса Д2ЭГФК в различных органических растворителях. Установлено, что с увеличением длины углеводородной цепи растворителя степень димеризации экстрагента возрастает.

Таким образом, Д2ЭГФК в гексане и додекане существует преимущественно в виде мономера, в то время как в гексадекане – в виде димера. Увеличение степени димеризации Д2ЭГФК в гексадекане может быть объяснено дисперсионными свойствами разбавителя, определяющими взаимодействие между его молекулами и молекулами экстрагента.

Литература

- [1] Sreenivasulu B., Brahmananda Rao C.V.S., Suresh A., Sivaraman N. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2022, 331(9), 3623-3632.
- [2] Lutskiy D.S., Lukyantseva E.S., Mikheeva V.Y., Grigorieva L.V. Arab Journal of Basic and Applied Sciences, 2023, 30 (1), 68-73.
- [3] Sverchkov I.P., Gembitskaya I.M., Povarov V.G., Chukaeva M.A. Talanta, 2023, 252, 123820.

Автор выражает благодарность научному руководителю, профессору О.В. Черемисиной за поддержку в научно-исследовательской работе.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Нищукова М.А., Гавва М.А.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047,
Москва, Миусская площадь, 9, стр. 6
e-mail: nishuchonokmasha@mail.ru*

Вопросам переработки крупнотоннажных минеральных отходов различных производств уделяется все больше внимания. Диопсид, красный шлам, нефелин, кварц-лейкоксен – вот лишь краткий перечень перспективного сырья для производства таких стратегически важных металлов как алюминий, магний, титан и скандий [1-4].

Ванадий и его соединения применяются в различных отраслях промышленности: металлический ванадий применяется в качестве легирующего элемента в стали, пентаоксид ванадия применяется как основной компонент катализаторов окисления диоксида серы, твердые растворы на основе ортованадата кальция применяются в качестве высокотемпературных твердых электролитов [5].

Ванадий - рассеянный элемент, в свободном виде в природе не встречается. Извлечение ванадия из руд - трудоемкий дорогостоящий процесс, ввиду чего появляется потребность в использовании альтернативных сырьевых ресурсов ванадия.

Один из подобных источников являются отработанные ванадиевые катализаторы (далее ОВК). Ванадиевые катализаторы применяются при производстве серной кислоты на стадии окисления SO_2 . Основой катализатора служит пористый силикатный носитель, контактную массу катализатора составляет соединение V_2O_5 с щелочными промоторами (K_2O) [6]. Со временем происходит инактивация (отравление) катализаторов. Данный процесс обусловлен необратимым переходом ванадия (V) в форму (IV), катализаторы накапливают контактные яды, а также нарушается их пористая структура [7]. В зависимости от расположения катализатора в слоях контактного аппарата средний срок службы варьируется от 2 до 5 лет. ОВК складываются на полигонах, а в случае нарушения условий хранения возможен серьезный ущерб окружающей среде и человеку за счет поступления ванадия в природные воды.

Высокая стоимость добычи, истощение природных источников и нанесение ущерба окружающей среде обуславливают необходимость переработки ванадийсодержащих отходов с целью извлечения ванадия.

В рамках данной работы проводилось исследование закономерностей процессов извлечения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов методом выщелачивания. В качестве выщелачивающих агентов применяются 10%, 15% и 20%-ные растворы серной кислоты. Для сравнения выщелачивание проводили дистиллированной водой.

На первом этапе исследования был проведен рентгенофлуорисцентный анализ твердого образца отработанного ванадиевого катализатора с целью определения элементного состава. Результаты анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1. Элементный состав отработанного ванадиевого катализатора

Элемент	O	Na	Al	Si	S	K	V
Содержание, масс. %	56,9	1,02	0,28	29,48	4,55	4,84	2,93

Согласно данным анализа (табл. 1), содержание ванадия в образце катализатора достигает 2,9 %.

Содержание соединений ванадия в растворах выщелачивания определяли фотометрическим фосфорновольфраматным методом согласно ГОСТ 14657.13-96 “Боксит. Методы определения оксида ванадия (V)”. Анализ на содержание соединений ванадия проводился каждые 30 минут. Данные по степени извлечения соединений ванадия дистиллированной водой в зависимости от времени приведены на графике рис. 1.

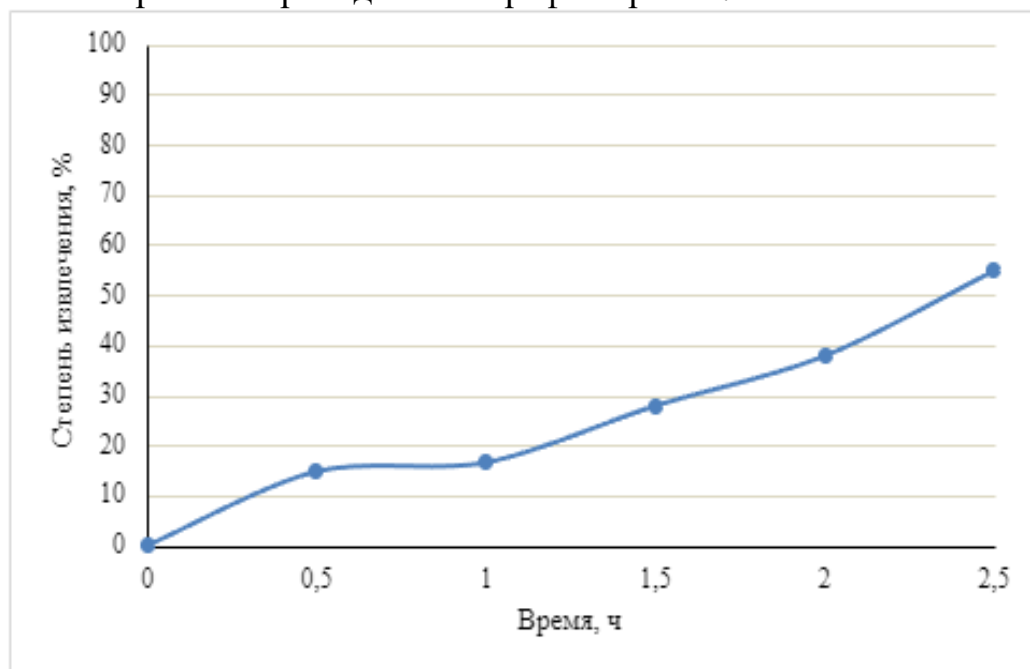


Рисунок 1. Результаты выщелачивания соединений ванадия дистиллированной водой

Из данных графика рис. 1 видно, что обычная обработка катализатора водой позволяет на 55 % извлекать ванадий из ОВК, Сульфат ванадила (IV), образовавшийся на поверхности катализатора в процессе их эксплуатации хорошо растворим в воде.

Для увеличения степени извлечения соединений ванадия в качестве выщелачивающего агента используются растворы серной кислоты при нагревании. На графике рис. 2 представлены данные по эффективности извлечения ванадия 10%-20%-ными растворами серной кислоты.

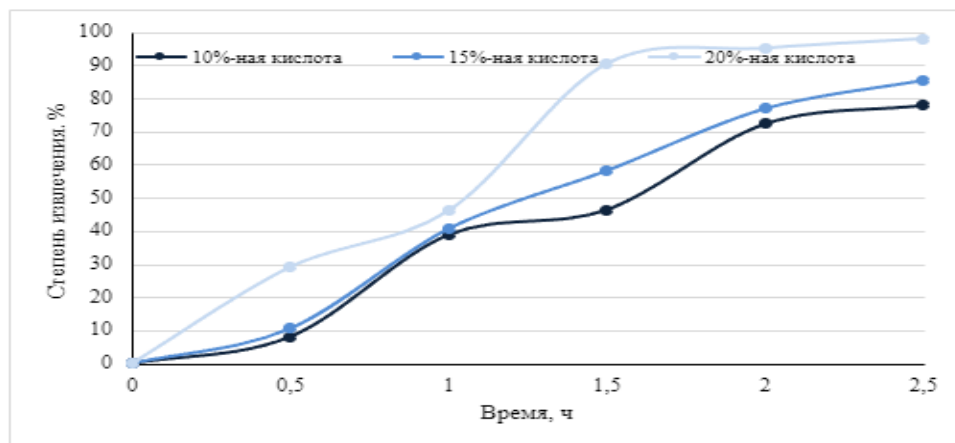


Рисунок 2. Результаты выщелачивания соединений ванадия растворами серной кислоты

Как видно из данных графика рис. 2 применение растворов серной кислоты позволяет извлечь из отработанного катализатора соединения ванадия с эффективностью 77- 98 %. Наиболее вероятно, что соединения ванадия реагируют с серной кислотой по реакции 1:



Заключение

На основании полученных данных был сделан вывод о перспективности применения отработанных ванадиевых катализаторов в качестве техногенного источника соединений ванадия. Относительная простая схема извлечения ванадия в сочетании с его высоким содержанием в исходном сырье делают данную технологию наиболее перспективной.

Литература

- [1] Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Галактионов С. С., Краснощекоев А. Н. Нейтрализация сернокислых растворов при комплексной переработке диоксид содержащих отходов обогащения // Обогащение руд Москва 2019 .N 4.- С. 38-43.
- [2] Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Зайцева А. Д., Галактионов С. С., Краснощекоев А. Н. Оценка возможности использования твердых экстрагентов на основе Д2ЭГФК/ТБФ в процессах извлечения скандия из сернокислотных растворов переработки диоксида // Вестник Казанского технического университета. 2020, Т. 23, №.1, С. 64-68.
- [3] Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Получение комплексных коагулянтов на основе крупнотоннажных отходов и продуктов промышленных производств // Цветные металлы. 2021. N. 1. С. 13-18
- [4] Гордиенко М. Г., Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Войновский А. А. Оптимизация процесса получения отвержденных форм алюмокремниевого флокулянта-коагулянта для применения в очистке сточных вод // Безопасность в техносфере. 2012. Т. 1, № 4. С. 21-25.
- [5] Викторов В. В. и др. Свойства ванадатов в водно-солевых системах и их практическое применение // Челябинск: Изд-во Челяб. гос. пед. ун-та. – 2015.
- [6] Лаврищева С. А. и др. Сернокислотный ванадиевый катализатор на основе природных силикатных носителей // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – №. 1. – С. 105-109.
- [7] Дьяченко Т. В. Способы регенерации ванадиевых катализаторов // Наука и молодежь. – 2022. – С. 355-357.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА СУКЦИНАТА КАЛЬЦИЯ

Орлова Д.Д.

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

В процессе окисления циклогексана среди побочных продуктов на ряду с адипиновой кислотой присутствует янтарная кислота. Адипиновая кислота представляет интерес, как источник сырья для получения циклопентанона. Важным фактором является влияние сопутствующих кислот на чистоту получаемого продукта циклопентанона.

Ранее, в работах был изучен процесс пиролиза кальциевой соли адипиновой кислоты и установлены условия максимального выхода циклопентанона, 500°C [1].

В работе изучен процесс термического разложения соли янтарной кислоты, рисунок 1.

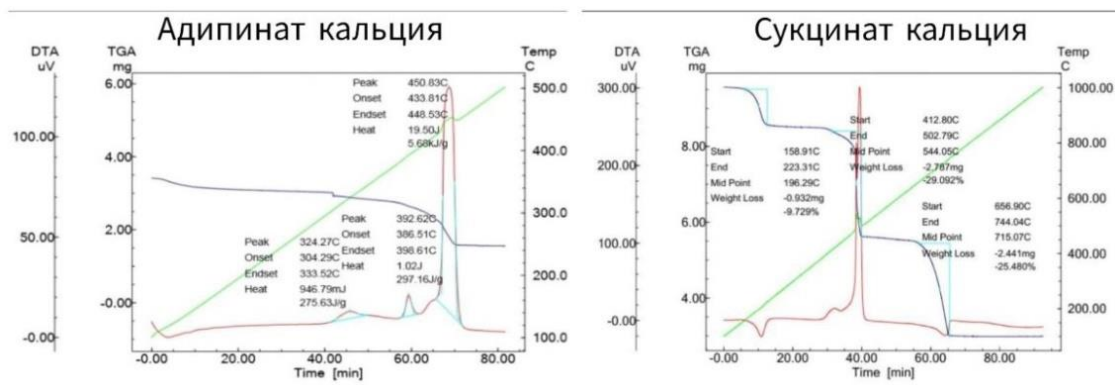


Рисунок 1. Дериватограмма адипината кальция и сукцината кальция

У сукцината кальция на дериватограмме наблюдается три пика соответствующих температурам 188-262°C, 500-550°C и 650-740°C. Выбрана оптимальная температура пиролиза для двух солей, 500°C. Процесс пиролиза сукцината кальция и анализ полученного жидкого продукта проводился в аналогичных условиях процессу с адипиновой кислотой [1].

Проведена расшифровка продуктов с помощью газовой хроматографии-масс-спектрометрии. Хроматограммы и расшифровка, полученных в ходе исследования образцов представлены на рисунке 2.

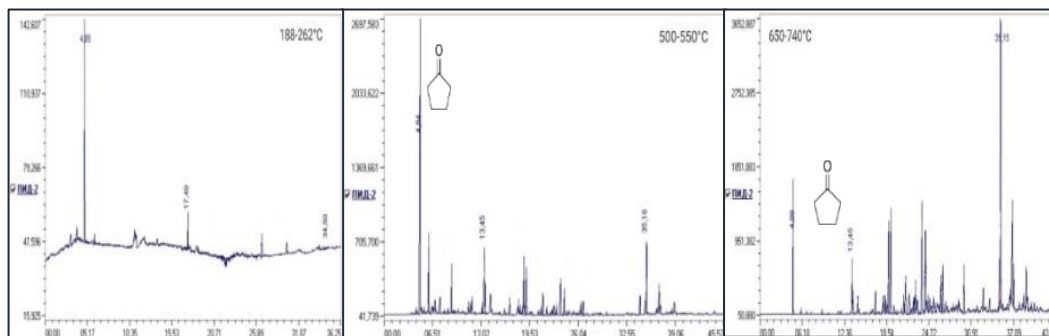


Рисунок 2. Хроматограммы продуктов, полученных при различных температурах

По результатам хроматографического анализа выявлено образование янтарного ангидрида при температуре 188°C, который при температуре выше 235°C разлагается и на хроматограммах видны его продукты разложения. При расшифровке ГХ-МС полученных жидких продуктов процесса видно образование циклических C5 углеводородов.

Проведен пиролиз смеси солей адипиновой и янтарной кислот при температуре 500°C. Хроматограмма и расшифровка продуктов разложения ангидрида, полученного в ходе исследования образца представлена на рисунке 2.

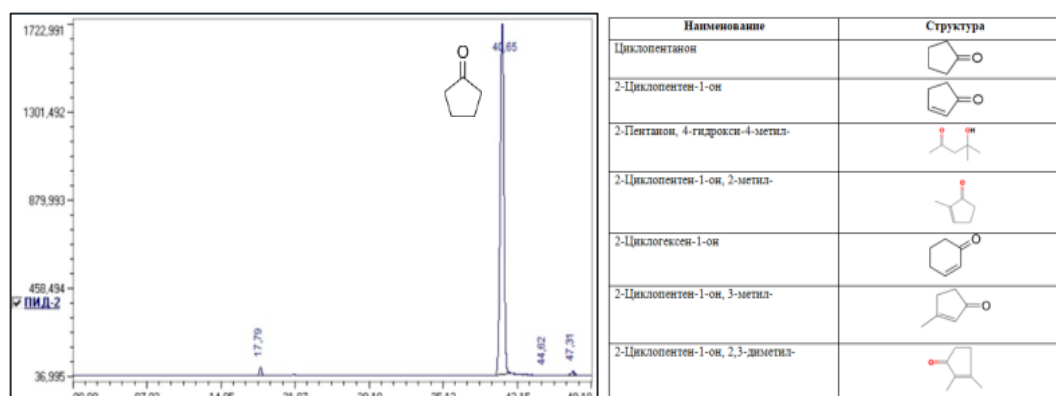


Рисунок 3. Хроматограмма и расшифровка продуктов, полученных пиролизом смеси солей адипиновой и янтарной кислот

По результату хроматографического анализа виден характерный пик, соответствующий циклопентанону.

Методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии подтверждено что при пиролизе соли янтарной кислоты не происходит образования циклических C4 углеводородов, а образуются только циклические C5 углеводороды [2].

Показана возможность получения циклопентанона при совместном пиролизе солей адипиновой и янтарной кислот.

Литература

- [1] Obtaining cyclopentanone from acidic wastewater of caprolactam production. Tsvetkova I.V., Golovanov A.A., Reznikova N.S., Chirkunova N.V. *Chemica Techno Acta*. 2020. Vol. 7, no. 4, pp.177– 179.
- [2] Термопревращения солей алифатических карбоновых кислот. Валеев Я.Х., автореферат диссертации, 2011.

ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ДЛЯ ДЕФТОРИРОВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

Пересунько Ю.Д.

*Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего Образования
"Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева", Россия, 125480,
Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20
e-mail: yperesunko@mail.ru*

Очистка сточных вод является актуальной проблемой, напрямую связанной с охраной окружающей среды. Ввиду ежегодного роста населения и для поддержания жизни на достаточном уровне, неуклонно повышается нагрузка на производства различных продуктов питания, увеличиваются площади пахотных и сельскохозяйственных земель, и все это требует колоссальных количеств минеральных удобрений, кормовых добавок и т.д. Как известно, за высокой нагрузкой на производство, в частности, на аграрный сектор промышленности, резко увеличивается и негативное воздействие на окружающую среду из-за образования значительных объемов сточных вод и разнообразных промышленных отходов. На предприятиях по производству экстракционной фосфорной кислоты и минеральных удобрений на различных этапах процесса образуются огромные объемы кислых сточных вод (рН 2-3), с повышенным содержанием фторид-ионов (до 150 г/дм³).

Нормативные требования к предельно допустимым концентрациям (ПДК_{р.х.}) вредных веществ, поступающих в водные объекты со сточными водами, являются очень жесткими и для их достижения необходимы очень высокие капитальные и эксплуатационные затраты [1]. Поэтому наиболее подходящий выход для предприятий в данном случае заключается либо в возврате части очищенной воды обратно в цикл производства, либо в необходимости производить очистку сточных вод до требуемых нормативов сброса на городские очистные сооружения. При всем том, что фториды являются полезными микроэлементами, их повышенное содержание (5-10 ПДК) крайне токсично для человека и создает дополнительные трудности в процессе работы биологической очистки, баромембранных методов и т.д [2]. Все это приводит к необходимости модернизации, оптимизации и доработке методов дефторирования воды.

Классический метод дефторирования заключается в нейтрализации сточных вод с использованием 10%-й суспензии известкового молока до рН 6,5 – 8,5 по реакции 1, с последующим отстаиванием [3]:



Одним из альтернативных способов удаления фторид-ионов является обработка сточных вод гидратированными соединениями магния (в частности, Mg(OH)₂) по реакции 2:



Ввиду этого целью работы является определение эффективной дозы (расход) реагента-осадителя на основе кальция или магния, при которой будет

достигаться наименьшая остаточная концентрация фторидов в воде. Данное исследование позволит определить оптимальные условия проведения процесса, а также сократить расход дорогостоящих реагентов на последующих этапах доочистки.

На первом этапе исследований использовали модельную воду с содержанием фторид-ионов $12,12 \text{ г/дм}^3$, приготовленную из концентрированного раствора плавиковой кислоты. Исходя из литературных источников состав модельной воды максимально приближен к составу сточной воды производства экстракционной фосфорной кислоты при 10-ти кратном разбавлении сточной воды.

В качестве реагента-осадителя использовали 10%-ые суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а также CaO и MgO в негидратированном (сухом) виде. Количество реагента-осадителя варьировали в различных стехиометрических соотношениях по реакциям 1 или 2. Время контакта составило 10 минут. Остаточное содержание фторид-иона определяли потенциометрическим методом, с использованием ион-селективного электрода ЭЛИС-131F. Результаты эксперимента представлены на рисунке 1.

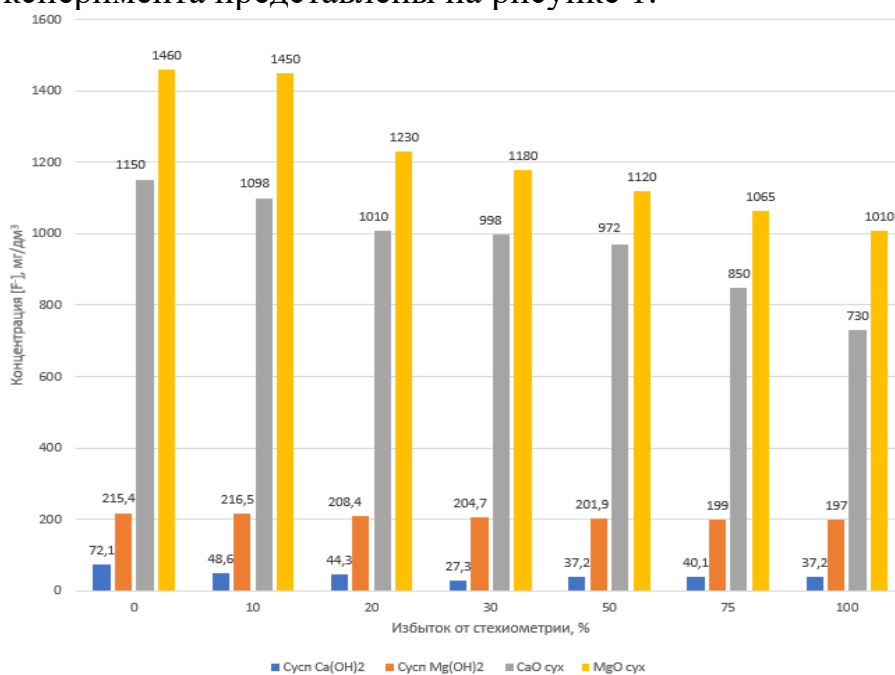


Рисунок 1. Остаточные концентрации фторид-ионов в зависимости от используемого реагента-осадителя и его количества.

На основании данных, представленных на рисунке 1 видно, что применение гидратированных гидроксидов кальция и магния приводит к наименьшим остаточным концентрациям фторид-ионов в очищенной модельной воде. При этом, эффективность применения гидратированного гидроксида кальция для дефторирования модельной воды превосходит гидроксид магния более чем в 3-4 раза при эквивалентных соотношениях относительно стехиометрии образования фторидов кальция или магния по реакциям 1 или 2. Вероятнее всего это можно объяснить меньшей растворимостью фторида кальция (15 мг/л), по сравнению с фторидом магния (76 мг/л).

В результате работы была проведена оценка эффективности использования соединений кальция и магния в качестве реагентов для очистки модельной воды от фторид-ионов.

Установлено, что наименьшая остаточная концентрация фторида ($27,3 \text{ мг/дм}^3$) достигается при использовании известкового молока (10 % суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$) в соотношении $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{F}^-$ 1,3:1.

Несмотря на высокую степень очистки, остаточная концентрация фторид-ионов по-прежнему остается высокой для сброса ее в канализацию, поэтому для повышения эффективности очистки и дальнейшего сброса сточной воды необходимо применение стадии доочистки, в частности, коагуляционные методы очистки [4-5].

Литература

- [1] Ахмедова Г. Р., Ногаева К. А., Нуркеев С. С. Способы и технологии обесфторивания воды //Наука и новые технологии. – 2012. – №. 2. – С. 110-113.
- [2] Горностаева Е.А., Фукс С.Л. Влияние фторсодержащих соединений на живые организмы. Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 1. С. 14—24.
- [3] Беликов М. Л., Локшин Э. П. Эффективные и доступные способы очистки различных вод от фторсодержащих неорганических примесей //Цветные металлы. – 2020. – №. 3. – С. 79-85.
- [4] Кручинина, Н. Е., Гордиенко М. Г., Кузин Е. Н., Войновский А. А. Оптимизация процесса получения отвержденных форм алюмокремниевого флокулянта-коагулянта для применения в очистке сточных вод//Безопасность в техносфере. - 2012. -№ 4 (37). - С. 21-25.
- [5] Гордиенко М. Г., Кузин Е. Н., Войновский А. А., Надеева Э. Н. Математические методы анализа в процессе оптимизации сушки алюмокремниевого флокулянта-коагулянта // Вестник СГТУ. 2012. № 1(64).- В. 2. - С. 176-180.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРАТОВ НАТРИЯ

Саранцева А.А.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, 125480,
e-mail: asar180302@gmail.com*

Стремительный рост производств приводит к увеличению водопотребления и водоотведения. Отсюда появляется необходимость поиска новых методов очистки сточных вод, способных обеспечить не только высокую эффективность очистки, но и быть экономически целесообразным. Наиболее эффективным методом очистки сточных вод является реагентный метод ввиду его экономичности и высокой эффективности в отношении широкого спектра загрязняющих агентов.

Одним из наиболее перспективных реагентов, применяемых в настоящее время в процессах водоочистки является феррат натрия. Данное вещество обладает не только окислительной способностью, но дезинфицирующим эффектом. В кислой среде феррат натрия имеет высокие значения окислительно-восстановительного потенциала (2,20 В), что существенно превышает аналогичные значения для традиционных реагентов-окислителей, таких как гипохлорит, пероксид водорода или озон, что делает феррат наиболее эффективным реагентом-окислителем [1-2].

Кроме того, после процесса обработки воды данным реагентом не образуется вредных побочных продуктов, так как в результате разложения феррата натрия образуется гидроксид железа которые химически малоактивен (реакция 1) и при этом является хорошим коагулянтом [3-5].



Основной целью данной работы является исследование влияния концентрации гидроксида натрия, используемого в качестве прекурсора для синтеза феррата на расход железного анода.

Синтез реагента проводили электрохимическим методом: анодное растворение металлической пластины в растворах гидроксида натрия различной концентрации (10- 20%). Процесс растворения вели в течение 30 минут, при этом значения вольтметра и амперметра задали равными 5 А и 10 В соответственно. Расход железного анода оценивали при помощи гравиметрического метода.

На основании данных, полученных в рамках эксперимента, был построен график зависимости расхода железа от концентрации гидроксида натрия (рисунок 1).

Согласно данным графика рис. 1, при увлечении концентрации щелочи увеличивается расход железного анода, а следовательно увеличивается выход целевого продукта – феррата натрия.

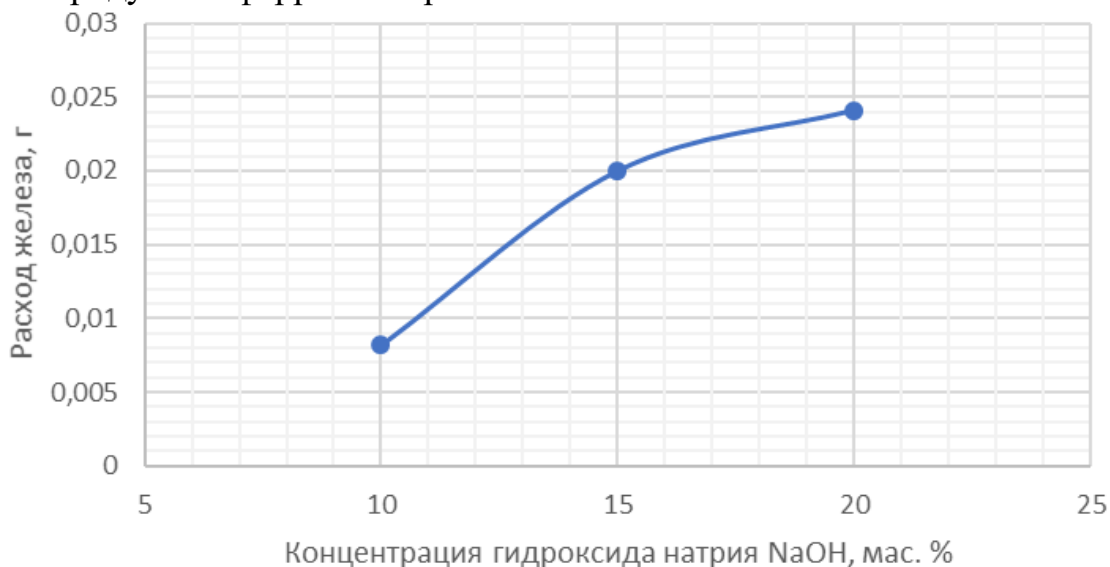


Рисунок 1. График расхода железа в зависимости от концентрации гидроксида натрия

Необходимо отметить, что при концентрации щелочи более 15 % кривая начинается терять линейную зависимость, а значит падает выход. Также важно понимать, что при увеличении концентрации гидроксида натрия в составе феррата существенно повышает рН сточных вод после их обработки реагентом, таким образом оптимальной концентрацией щелочи для получения феррата натрия является 15% раствор.

Полученные в результате исследований данные говорят о необходимости проведения синтеза феррата натрия в растворах щелочей с концентрацией гидроксида натрия 15% с целью увеличения эффективности последующей очистки сточных вод. Также важно отметить, что для получения феррата натрия могут использоваться другие металлсодержащие отходы, что позволит минимизировать объемы размещаемых на хранение отходов, а значит и существенно снизить уровень негативного воздействия на окружающую природную среду [6].

Литература

- [1] Emzhina, V., Kuzin, E., Babusenko, E., Krutchinina, N. Journal of Water Process Engineering, 2021, 39, 101696.
- [2] Kanakaraju, D, Glass, B.D., Oelgemöller M. Journal of environmental management, 2018, 219, 189-207.
- [3] Jiang J.-Q., Lloyd B. Water Res. 2002, 36 (6), 1397-1408.
- [4] Кузин Е. Н. Вода и экология: проблемы и решения, 2020, 4(84), 16-23.
- [5] Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Цветные металлы, 2021, 1, 13-18.
- [6] Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Glass and Ceramics. 2022, 79, 287-291.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям Е.Н. Кузину и Н.А. Иванцовой за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

ТЕРМОХИМИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ КРАУН-ЭФИРА 18-КРАУН-6 С ИОНОМ НИКЕЛЯ (II) В РАСТВОРИТЕЛЯХ ВОДА-ЭТАНОЛ

Сучкова. К.Е., Сергеева В.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
e-mail: suckovakarina4@gmail.com*

В настоящее время большинство промышленных процессов являются каталитическими. При этом диапазон использования катализаторов весьма широк – от крупнотоннажных процессов нефтепереработки, гидроочистки, получения аммиака и др. до синтеза лекарственных препаратов, реактивов, очистки сточных вод и выхлопных газов. В этой связи катализ является одним из определяющих элементов научно-технического прогресса, поскольку разработка и применение высокоэффективных и селективных катализаторов позволит интенсифицировать производства, решить проблемы рационального использования природного сырья и охраны окружающей среды.

Создание каталитических систем, которые объединяют в себе свойства металлокомплекса и поверхностно-активного вещества со способностью к молекулярному распознаванию, актуально. Перспективным направлением создания новых высокоселективных катализаторов является применение в катализе принципов супрамолекулярной химии, изучающей организованные ансамбли молекул [1]. Одним из основных достижений химии молекулярных ансамблей стал дизайн соединений, способных к молекулярному распознаванию катионов, анионов, нейтральных молекул. Это позволяет разрабатывать катализаторы, для которых активность и селективность определяется межмолекулярными взаимодействиями типа «гость-хозяин».

Краун-эфиры - вязкие жидкости или кристаллические вещества. Химические свойства определяются природой гетероатома и функциональных групп в молекуле. 12-краун-4, 15-краун-5 и азакраун-эфиры хорошо растворимы в воде.

Формально все краун-эфиры можно отнести к классу гетероциклических соединений, однако необычные свойства таких соединений позволили выделить их в самостоятельный класс. Краун-эфиры содержат фрагмент C–O–C, характерный для простых эфиров, а также могут включать фрагменты амина C–NH–C, или тиоэфира C–S–C. Комплексообразующая способность краун-соединения и устойчивость образуемого комплекса зависят от диаметра полости краун-эфира и диаметра катиона. На эту способность влияют также величина заряда и жесткость катиона, так же, как и природа донорных гетероатомов, присутствующих в краун-эфире, что в свою очередь определяется их жесткостью и основностью.

Эти комплексы представляют собой катион, захваченный полостью краун-эфира, которая по диаметру соответствует диаметру катиона; кроме

того, неподеленные пары электронов, принадлежащие атомам кислорода кольца краун-эфира, направлены к центру полости. В краун-эфире каждый донорный атом кислорода расположен на одинаковом расстоянии от катиона. Такое упорядоченное расположение электронодонорных атомов в комплексах краун-эфиров дает выигрыш в энтропии по сравнению с лигандами не циклической структуры [2].

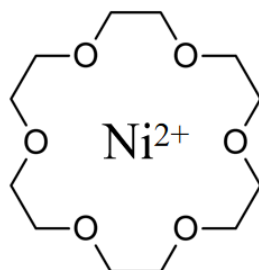
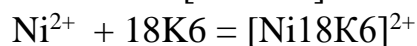


Рисунок 1. Никель в полости 18-Краун-6: схема комплекса $[\text{Ni}18\text{K}6]^{2+}$

В данной работе исследовано взаимодействие иона никеля Ni^{2+} и 18-Краун-6 (18К6) в водно-этанольном растворителе состава 0.2 м.д. EtOH. Предположено образование комплекса $[\text{Ni}18\text{K}6]^{2+}$ согласно схеме:



Исследование проведено с использованием метода изотермической калориметрии титрования. Изотермическая калориметрия титрования - универсальный метод для изучения реакций комплексообразования и межмолекулярных взаимодействий. Определение тепловых эффектов реакций в растворах проводят с использованием калориметров различных конструкций, выбор которых обусловлен объектами исследования, условиями проведения эксперимента и требуемой точностью измерений. Имеющиеся в литературе термодимические данные о тепловых эффектах реакций комплексообразования с участием биологически активных молекул получены в основном с использованием калориметров титрования.

Обычно при этом определяют следующие параметры:

-константа связывания (K), выражающая силу связывания и определяющая свободную энергию Гиббса $\Delta G = -RT \cdot \ln K$;

-вклад энтальпии и энтропии в свободную энергию Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

В таблице приведены аналитические концентрации Ni^{2+} и 18К6 в калориметрической ячейке, теплоты взаимодействия Ni^{2+} с 18К6 в водно-этанольном растворителе с содержанием этанола 0.2 м.д.

Таблица 1. Пример экспериментальных данных по комплексообразованию Ni^{2+} и 18К6 в растворителе вода-этанол состава 0.2 м.д. EtOH: аналитические концентрации реагентов в ячейке и тепловые эффекты смешения раствора Ni^{2+} с раствором 18К6.

Аналитическая концентрация		Q, мДж
18К6, (моль/л)	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, (моль/л)	
0.0013	0.0419	25.181
0.0005	0.0430	25.743
0.0013	0.0892	58.282
0.0005	0.0916	56.678
0.0005	0.5566	402.23
0.0005	0.5547	428.71
0.0013	0.5423	398.98
0.0013	0.5405	438.32

Литература

[1] Лен Ж.-М. // Наука, Новосибирск. 1998. 334 стр.

[2] Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. М.: Мир. 1986.

Исследование проведено при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00526, <https://rscf.ru/project/23-23-00526>

Секция 2

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

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ZnO, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Mn₃O₄

Гаврилова М.А., Гаврилова Д.А.

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

Нанокристаллический оксид цинка и неорганические композиты на его основе могут применяться в качестве наиболее эффективных фотокатализаторов для очистки и обеззараживания воды и воздуха. Антибактериальные и фотокаталитические свойства ZnO и композитов на его основе определяются способностью генерировать активные формы кислорода в полупроводниковом материале под действием света. Известно, что ZnO является широкозонным полупроводником ($E_g = 3.36 \div 3.37$ эВ) [1], что существенно ограничивает его фотокаталитическую способность. Использование материала на основе нескольких полупроводниковых оксидов позволяет улучшить его фотокаталитические свойства за счет уменьшения рекомбинации электронно-дырочных пар [2]. Поэтому в работе были получены нанокompозиты, состоящие из оксидных соединений цинка и марганца и исследованы их структура, морфология, адсорбционные и фотокаталитические свойства.

Нанокристаллические композиты были получены полимерно-солевым синтезом путем растворения в 50 мл воды необходимого количества поливинилпирролидона (ПВП) и соответствующих нитратов металлов, взятых согласно соотношению Zn:Mn равному 91:9 моль. % (ZnMn9) и 83:17 моль. % (ZnMn17) с последующей сушкой растворов до гелеобразного состояния. Полученные полимерно-солевые композиты подвергали термообработке при 550°С в течение 2 часов.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа элементный состав синтезированных композитов близок к стехиометрическому. Результаты РФА показали, что в образцах присутствуют рентгеновские рефлексы, относящиеся к фазам гексагонального ZnO (COD #9004181) и тетрагонального Mn₃O₄ (COD #1514121). Присутствие Mn₃O₄ в полученных образцах свидетельствует о частичном окислении ионов Mn²⁺ в процессе синтеза порошков. Средний размер кристаллитов в образцах ZnMn9, ZnMn17, рассчитанный методом Вильямсона-Холла, составил 36.0±5.1 нм, 36.9±4.5 нм для фаз ZnO и 20.0±2.3 нм, 27.7±3.6 нм для Mn₃O₄ соответственно. На основе спектров диффузного отражения были оценены величины E_g для синтезированных образцов, которые составили 3.26 эВ для ZnMn9 и 3.24 эВ для ZnMn17, что меньше чем значение E_g для чистого ZnO [1].

Адсорбционные и фотокаталитические свойства порошков исследовали в их суспензиях с раствором красителя Chicago Sky Blue (CSB). Изменение концентрации красителя фиксировали спектрофотометрически через каждые 5 мин в течение 40 мин. В качестве источника излучения использовали

узкополосный светодиод с максимумом длины волны при 405 нм. Установлено, что за 40 мин адсорбции на поверхности композитов концентрация красителя в растворе снижается на 15%, в то время как при облучении светом она уменьшается на 30-35%. Это свидетельствует о том, что процесс фотокатализа на поверхности образцов протекает быстрее, чем адсорбция. Для описания кинетики фотокаталитического разложения CSB была использована кинетическая модель реакции псевдопервого порядка. Рассчитанные константы скорости фотокаталитического разложения CSB для ZnMn9 и ZnMn17 имеют близкие значения 0.010 мин^{-1} и 0.011 мин^{-1} соответственно.

В работе показано, что синтезированные полимерно-солевым методом образцы состоят из частиц ZnO и Mn_3O_4 со средними размерами 20-40 нм. Добавка небольшого количества марганца при синтезе способствует уменьшению E_g полученных композитов до 3.24 эВ по сравнению с чистым оксидом цинка. Показано, что образцы ZnMn9 и ZnMn17 проявляют фотокаталитические свойства и способны генерировать активные формы кислорода под действием видимого света, что делает их перспективными антибактериальными и фотокаталитическими материалами для различных приложений.

Литература

- [1] Morkoş H., Ozgür Ü. Zinc oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 477 с.
- [2] Evstropiev S.K., Lesnykh L.V., Karavaeva, A.V. et al. Chem Eng Process., 2019, 142, 107587.

Авторы выражают благодарность научному руководителю Евстропьеву С.К. за поддержку в исследовании.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ ЛИТИЯ В ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ОКСИФТОРИДА ТИТАНА

Грушина А.А.

Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический
Университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия, 194021, Санкт-Петербург, ул.
Политехническая, 26
e-mail: gruschina@bk.ru

Анодные материалы на основе оксифторида титана (TiOF_2) могут рассматриваться как альтернатива титанату лития. Так как несмотря на то, что данные материалы имеют близкий потенциал внедрения лития, емкость TiOF_2 (526 мАч/г) [1] в несколько раз превышает емкость титаната лития (175 мАч/г) [2]. Это в свою очередь будет приводить к повышению энергоемкости литий-ионных аккумуляторов. При этом в литературе приводится мало работ, посвященных изучению электрохимического поведения TiOF_2 . В связи с этим цель данного исследования заключалась в исследовании электрохимических характеристик электродов на основе оксифторида титана.

Получение TiOF_2 осуществлялось путем взаимодействия металлического титана с плавиковой кислотой на воздухе. Электроды изготавливались по намазной технологии, измерения проводились в двухэлектродных ячейках с Li противэлектродом. Плотность тока при гальваностатическом циклировании варьировалась от 0.03 до 0.8 А/г. Измерения импеданса выполнялись на 1 и 2 циклах при 8–10 разных значениях напряжения в интервале от 0.1 В до 3 В, в диапазоне частот 100 кГц – 0.01 Гц. Амплитуда переменного напряжения составляла 7 мВ.

В результате гальваностатического циклирования установлено, что электроды на основе TiOF_2 обладают емкостью ~ 370 мАч/г, значение которой они сохраняют на протяжении длительного циклирования (рисунок 1а).

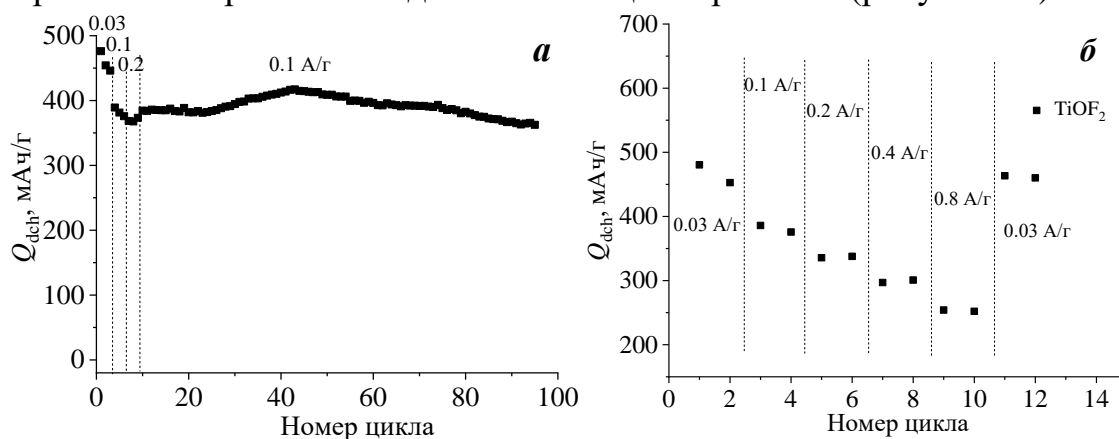


Рисунок 1. Зависимость разрядной емкости от номера цикла (а) и скоростные характеристики электрода (б)

При увеличении плотности тока (рисунок 1б) происходит падение емкости электродов до 250 мАч/г при $j = 0.8$ А/г. Переключение образцов в прежний режим 0.03 А/г приводит к возвращению разрядной емкости на первоначальное значение.

Измерения частотной зависимости импеданса показали, что кинетика электрохимического внедрения/извлечения лития определяется следующими стадиями: перенос ионов/атомов лития через SEI (Solid-Electrolyte Interphase), их разряд/ионизация и диффузия Li в объеме материала. Установлено, что для TiOF₂ электродов с увеличением концентрации лития происходит уменьшение межфазного переноса заряда и наблюдается возрастание коэффициента диффузии Li (рисунок 2).

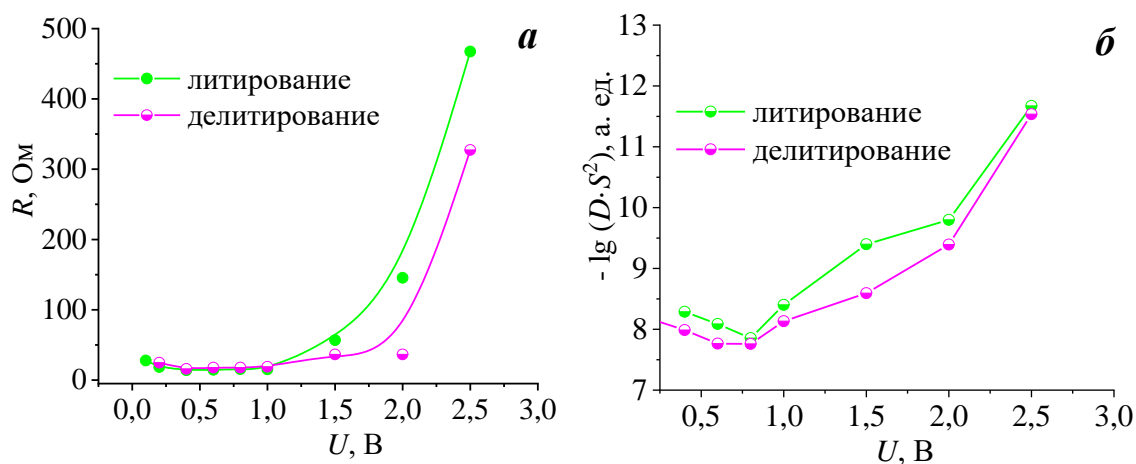


Рисунок 2. Зависимость сопротивления переноса заряда (а) и зависимость величины $D \cdot S^2$ (б) от напряжения для TiOF₂ электродов для 2 цикла

Литература

- [1] Myung S.-T., Kikuchi M., Yoon C. S. J. Power Sources, 2015, 288, 376.
 [2] Michalska M., Krajewski M., Ziolkowska D. Powder Technol., 2014, 266, 372

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Д.А. Ложкиной за постоянное внимание к работе и ценные замечания. Автор благодарит лабораторию литий-ионных технологий, лабораторию мощных полупроводниковых приборов, лабораторию новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА КАК КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Гусева Е.М.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: ekaterina.guseva@urfu.ru*

Поиск материалов для катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) включает в себя следующие задачи: синтез, фазовая, структурная и электрохимическая характеристика сложных оксидов со смешанной электронной проводимостью, таких как фаза Раддлслена-Поппера. Наибольший интерес вызывают твердые растворы на основе $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ со структурой фазы Раддлслена-Поппера 1-го порядка [1,2].

Оптимальный выбор заместителя в А- и В-подрешетках, например, с использованием стратегии легирования со средней и высокой энтропией [3] может стать решением проблем химической и механотермической совместимости с электролитами и высокого перенапряжения на границе раздела катод-электролит.

Твердые растворы $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-1.0$) были синтезированы методом сжигания органическо-нитратных композиций. Определение фазы и структуры проводилось методом порошковой рентгеновской дифракции на воздухе, методом полнопрофильного анализа Ритвельда уточнялись кристаллоструктурные параметры. Полученные сложные оксиды представляют собой непрерывный ряд твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ в интервале составов $x = 0.0-0.8$ и имеют тетрагональную структуру (пространственная группа $I4/mmm$).

Методом дихроматометрического титрования была определена величина абсолютной кислородной нестехиометрии сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. Для данного параметра наблюдается тенденция к увеличению содержания избыточного междоузельного кислорода с увеличением содержания допанта.

Уменьшение параметров и объема элементарной ячейки (рис. 1) и увеличение значения абсолютной кислородной нестехиометрии (рис. 2) прослеживается в ряду твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) при увеличении содержания допанта в образце.

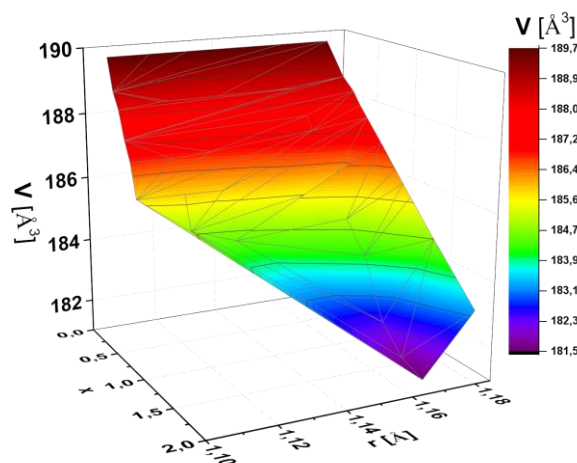


Рисунок 1. Аппроксимация точек зависимости объема элементарной ячейки твёрдых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ от содержания и ионного радиуса $\text{Ln}^{3+}_{\text{IX}}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ [4-6], Nd [4,7,8], Sm , Eu [4,9], Gd [10])

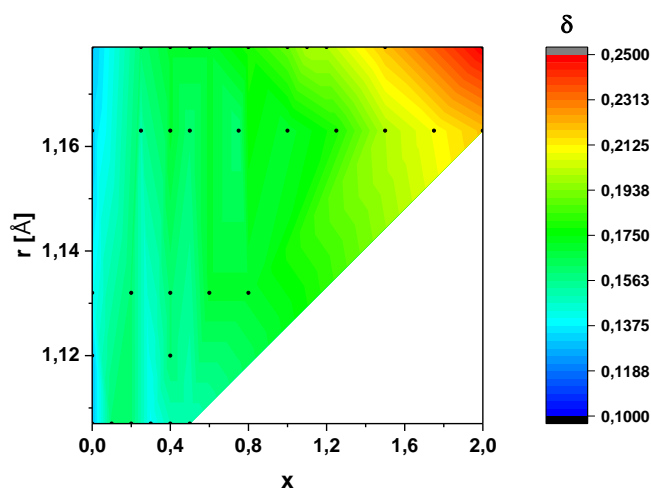


Рисунок 2. Зависимости величины абсолютной кислородной нестехиометрии твёрдых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ от содержания и ионного радиуса $\text{Ln}^{3+}_{\text{IX}}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ [4-6], Nd [4,7,8], Sm , Eu [4,9], Gd [10])

Электрохимическая активность сложных оксидов была исследована методом импедансной спектроскопии на симметричных ячейках в контакте с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ без и с коллектором $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta} + 3\% \text{CuO}$. Были получены значения поляризационного сопротивления R_p , которые при 700°C для составов $x=0.2$; 0.4 ; 0.6 составили 0.954 ; 0.860 и $1.212 \text{ } \Omega \text{ см}^2$, соответственно. Использование коллекторного слоя снижает поляризационное сопротивление твёрдых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, что также подтверждалось и в случае твёрдых растворов никелата лантана ранее в [11].

Литература

- [1] Tarutin A.P., Lyagaeva J.G., Medvedev D.A., B, L., Yaremchenko A.A., J. Mater. Chem. A, 2021, 9(1), 154.
- [2] Sadykov V.A., Sadovskaya E.M., Ereemeev N.F. et al. Carbon Resources Conversion, 2020, 3, 112.
- [3] Pikalova E.Y., Kalinina E.G., Pikalova N.S., Filonova E.A., Materials, 2022, 15(24), 8783.
- [4] Pikalova E., Ereemeev N., Sadovskaya E. et al. Solid State Ionics, 2022, 379, 115903.
- [5] Vibhu V., Suchomel M.R., Penin N. et al. Dalton Trans., 2019, 1(48), 266.
- [6] Sadykov V.A., Pikalova E.Yu., Kolchugin A.A. et al. Solid State Ion., 2018, 317, 234.
- [7] Ishikawa H., Toyosumi Y., Ishikawa K. J. Alloys Compd., 2006, 408-412, 1196.
- [8] Pikalov S.M., Vedmid' L.B., Filonova E.A. et al. J. Alloys Compd., 2019, 801, 558.
- [9] Garali M., Kahlaoui M., Mohammed B. et al. Int. J. Hydrog. Energy, 2019, 21(44), 11020.
- [10] Tsvinkinberg V.A., Tolkacheva A.S., Filonova E.A. et al. J. Alloys Compd., 2021, 853, 156728.
- [11] Pikalova E.Yu., Kolchugin A.A., Sadykov V.A. et al. Int. J. Hydrog. Energy, 2018, 36(43), 17373.

Автор выражает благодарность за ценные советы при планировании исследования и обсуждении результатов своим научным руководителям, доц. КФиНХ ИЕНиМ УрФУ Филоновой Е.А. и с.н.с. ИВТЭ УрО РАН Пикаловой Е.Ю., и благодарит за консультации при проведении экспериментов сотрудников ИВТЭ УрО РАН Жуланову Т.Ю., Цвинкинберга В.А. и Кольчугина А.А.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ $ECl_4 \cdot 2pyz$ ($E = Si, Ge, Sn$).

Зефирова П.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб., 7-9
e-mail: st086859@student.spbu.ru

Тетрагалогениды элементов 14 группы являются кислотами Льюиса и способны взаимодействовать с азотсодержащими донорами, в частности с лигандами пиридинового типа. С монодентатными лигандами в таких системах образуются комплексы состава 1:2, а с бидентатными – 1:1 [1]. В случае бифункциональных лигандов возможно образование как координационных полимеров состава 1:1, так и аддуктов состава 1:2. Так, с пиразином (pyz) охарактеризован комплекс $SnCl_4 \cdot 2pyz$ [2], в то время как для ECl_4 ($E = Si, Ge$) такие соединения неизвестны.

В настоящей работе прямым взаимодействием ECl_4 ($E = Si, Ge, Sn$) и пиразина в цельнопаянных стеклянных вакуумированных системах синтезированы комплексы $ECl_4 \cdot 2pyz$ ($E = Si, Ge, Sn$). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что $ECl_4 \cdot 2pyz$ ($E = Si, Ge$) представляют собой аддукты, в которых центральный атом находится в октаэдрическом окружении: хлоридные лиганды располагаются в экваториальных позициях, а молекулы пиразина – в аксиальных. Комплексы $ECl_4 \cdot 2pyz$ ($E = Si, Ge$) существуют в виде двух полиморфных модификаций (орторомбической и моноклинной), $SnCl_4 \cdot 2pyz$ – только в моноклинной. На основании данных рентгеноструктурного анализа в программе «Mercury» рассчитаны дифрактограммы $ECl_4 \cdot 2pyz$ ($E = Si, Ge, Sn$). При сравнении их с экспериментально полученными дифрактограммами установлено, что для $SiCl_4 \cdot 2pyz$ основной фазой является орторомбическая модификация, для $SnCl_4 \cdot 2pyz$ – моноклинная, а в случае $GeCl_4 \cdot 2pyz$ образуется смесь обеих модификаций. Согласно результатам масс-спектрометрии, переход комплексов $ECl_4 \cdot 2pyz$ ($E = Si, Ge, Sn$) в пар сопровождается их практически полной диссоциацией.

Литература

- [1] Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V., Timoshkin A.Y. Coord. Chem. Rev., 2010, 254, 2031.
- [2] Grigsby W.A., Morien T.S., Raston C.L., Skelton B.W., White A.H. Aust. J. Chem., 2004, 57, 507.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №18-13-00196). Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ



Иванова А.С.

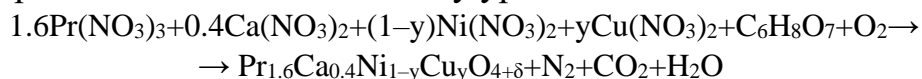
*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: dornlovesuchek30@gmail.com*

Загрязнение окружающей среды является одной из самых насущных проблем в современном обществе. Биосфера планеты находится под постоянным давлением со стороны антропогенных факторов, основным из которых является выброс парниковых газов в атмосферу. Для снижения количества парниковых газов необходимо внедрять возобновляемые источники энергии. Одной из наиболее известных отраслей альтернативной энергетики является водородная энергетика, основным устройством которой служит твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ). Согласно сравнительным данным по материально-техническим характеристикам средств выработки электроэнергии, представленным в [1], ТОТЭ представляет собой не только экологически чистый источник энергии, но и экономически эффективный.

Основными недостатками перовскитных материалов, традиционно используемых в качестве катодов высокотемпературных ТОТЭ, являются низкая ионная проводимость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) и химическое взаимодействие с материалом электролита YSZ как LSM, так и $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Кроме того, при понижении рабочей температуры происходит снижение производительности ТОТЭ. Одним из решений поставленных проблем является разработка новых катодных материалов, которые будут более эффективными и стабильными при долговременной работе.

Перспективными материалами для создания катодов среднетемпературных ТОТЭ рассматриваются сложные оксиды на основе никелата празеодима $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, имеющие структуру фаз Раддлесдена-Поппера первого порядка [2]. Тактика частичного замещения ионов празеодима ионами кальция использовалась ранее для повышения электропроводности, что обусловлено усилением электронного разупорядочения [3,4], тогда как тактика частичного замещения ионов никеля на ионы меди успешно применялась для снижения температуры припекания электрода [5,6]. В связи с чем перед настоящим исследованием были поставлены задачи найти оптимальные условия синтеза сложных оксидов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.0-0.4$) и охарактеризовать кристаллическую структуру полученных твердых растворов при комнатной и повышенных температурах.

Твердые растворы $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ синтезировали методом сжигания нитрат–органических прекурсоров. При синтезе цитрат–нитратным методом (в качестве хелатного агента и топлива использовали лимонную кислоту) реакция протекала по схематическому уравнению:



Отжиг полученных порошковых материалов проводили в три стадии, конечная температура синтеза составила 1100 °С. Нагрев и охлаждение осуществляли со скоростью 100 °С/час. Рентгенографическую аттестацию полученных образцов проводили с помощью дифрактометра Inel Equinox 3000 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении при 25 °С. Для проведения высокотемпературных исследований $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ в интервале температур 25–1000 °С использовали высокотемпературную приставку HDK S1. Съёмку осуществляли в интервале 10–90 ° с шагом 0.04 и выдержкой 1 сек в точке. Определение фазового состава выполняли с использованием программы *Match!*. Параметры кристаллической структуры определяли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программного обеспечения *FullProf Suite*.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что все порошковые материалы $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ были получены однофазными. Сложные оксиды имеют орторомбическую кристаллическую решетку (пр.гр. *Bmab*). Дифрактограммы полученных порошковых образцов представлены на рисунке 1.

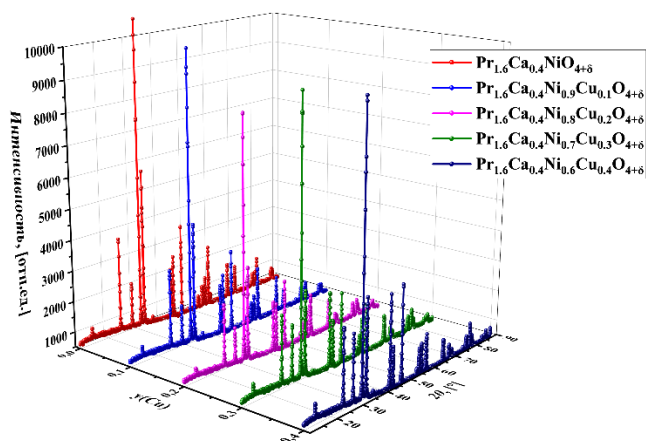


Рисунок 1. Порошковые рентгенограммы для $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, полученного по цитрат–нитратной технологии

Орторомбическая структура является энергетически невыгодной, поэтому при повышении температуры изучаемые оксиды претерпевают фазовый переход в тетрагональную. Изменение кристаллической структуры приводит к изменению значения коэффициента термического расширения (КТР) изучаемых фаз, а так как КТР электродного и электролитного материалов могут не совпадать, может наблюдаться растрескивание

конструкционных частей ячейки. Для того чтобы убедиться, что фазовый переход находится не в рабочем интервале температур и определить значения КТР, были проведены высокотемпературные исследования при помощи рентгенофазового анализа (ВРФА). Результаты расчета параметров и объема элементарной ячейки $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.0; 0.2; 0.4$) в зависимости от температуры представлены на рисунке 2.

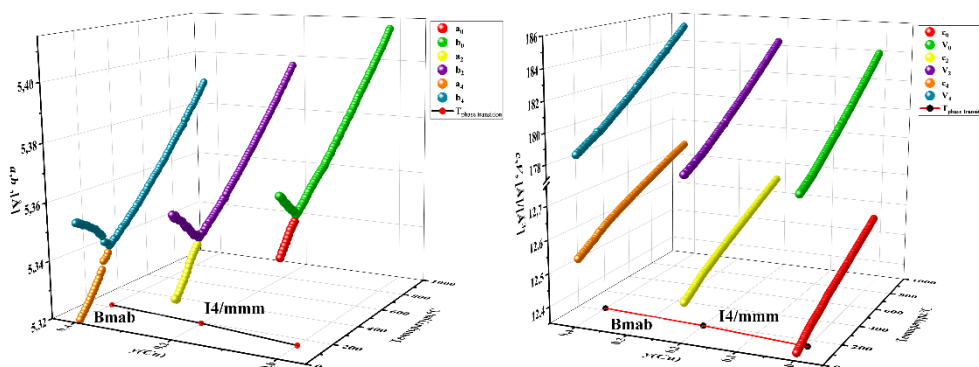


Рисунок 2. Температурные зависимости параметров и объема элементарных ячеек $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.0; 0.2; 0.4$), полученных цитрат–нитратным методом

Результаты ВРФА демонстрируют, что $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$, $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ претерпевают фазовый переход ($Bmab \rightarrow I4/mmm$) при температурах 140, 190, 220 °С соответственно, что находится вне интервала рабочих температур и делает возможным их использование в среднетемпературном интервале (600–800 °С).

Таким образом, можно сделать вывод, что ряд твердых растворов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ является достаточно перспективным объектом исследования с целью применения данных материалов в качестве катодов среднетемпературных ТОТЭ.

Литература

- [1] Alvarado Flores J.J., Espitia Cabrera I., Espino Valencia J. et al. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 2015, 54(5), 198.
- [2] Kim D., Lee K.T. Ceram. Int., 2021, 47(2), 2493.
- [3] Yang S., Wen Y., Zhang J. et al. Electrochim. Acta, 2018, 267, 269.
- [4] Fondard J., Billard A., Bertrandet G. et al. Vacuum, 2018, 152, 98.
- [5] Filonova E. A., Pikalova E.Yu., Maksimchuk T.Yu. et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2021, 46(32), 17037.
- [6] Maksimchuk T., Filonova E., Mishchenko D. et al. Appl. Sci., 2022, 12(8), 3747.

Автор выражает благодарность за бесценные советы асп. ИВТЭ УрО РАН Жулановой Т. Ю. и своим научным руководителям: доц. КФУ ИЕНиМ УрФУ Филоновой Е. А. и с.н.с. ИВТЭ УрО РАН Пикаловой Е. Ю.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КОБАЛЬТ (II)-МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР

Карасева А.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, 153000,
Центральный федеральный округ, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
e-mail: nk123987@mail.ru*

В последние десятилетия усилился интерес к редкоземельным элементам, в том числе лантаноидам. Они находят широкое применение в электронике, энергетике, автомобильной промышленности, катализе, производстве постоянных магнитов и других сферах [1-3]. Однако их добыча и очистка являются дорогостоящими и оказывают значительное неблагоприятное воздействие на окружающую среду [4,5].

Адсорбция – это простая, менее трудоемкая и экономически эффективная технология, которую можно использовать для отделения и предварительного концентрирования лантаноидов из руды и отходов выщелачивания [6]. Металлоорганические каркасные структуры (MOF) являются перспективными сорбентами для извлечения ионов редкоземельных элементов. MOF представляют собой координационные полимеры, состоящие из моно- или многоядерных комплексов (кластеров) и органических многофункциональных лигандов (линкеров), образующих протяженные, регулярные сетчатые структуры, генерирующие определенные поровые пространства в кристаллической решетке с высокой степенью функциональности. Данные соединения привлекательны тем, что обладают большой удельной поверхностью, имеют возможность тонкой настройки их структуры и объема пор вместе с высокой термической и химической стабильностью [7-9].

Цель настоящей работы – исследование процессов сорбции ионов редкоземельных металлов: иттербия, эрбия, самария, неодима и празеодима на поверхности кобальт-металлоорганических каркасных структур из водных растворов при различных температурах.

Изучение адсорбционных свойств каркасных структур по отношению к ионам Yb^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} проводили в статических условиях при температурах 298.15 и 313.15К. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0.1\text{K}$. Для построения изотермы адсорбции в работе использовали метод неизменных навесок (для всех солей навеска сорбента составляла 0.1 г, для ацетата эрбия - 0.02 г) и переменных концентраций. Концентрация солей Yb^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} и Pr^{3+} в водных растворах варьировалась от 0.01 до 0.05 моль/л.

Полученные изотермы адсорбции ионов Yb^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} и Pr^{3+} из водных растворов при температурах 298.15 и 313.15К приведены на рисунке 1.

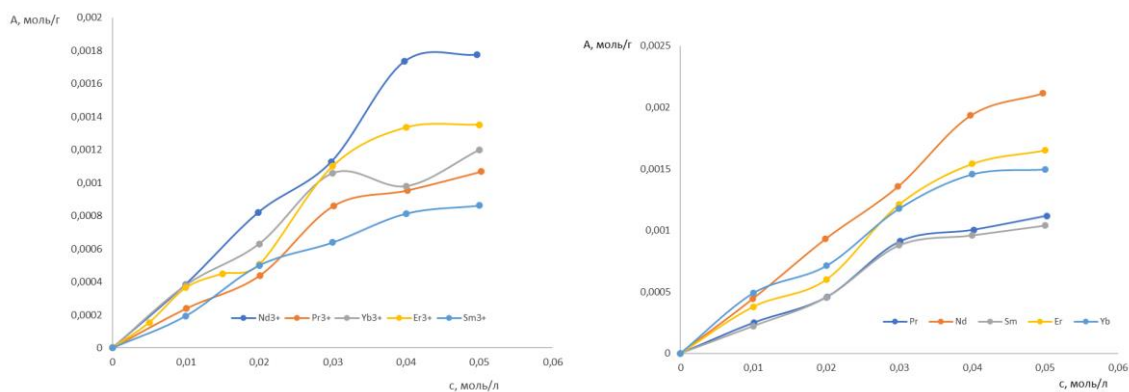


Рисунок 1. Изотермы сорбции ионов на поверхности Co-ZIF при температуре 298.15 К (а) и 313.15 К (б)

Получены сорбционные характеристики процесса извлечения ионов Yb^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} и Pr^{3+} из водных растворов при температурах 298.15 и 313.15 К с применением Co-ZIF. Установлено, что равновесие в системе «Co-ZIF – раствор соли» достигается при времени контакта в интервале 30-40 минут. Линеаризация экспериментальных данных по адсорбции ионов достигается в линейных координатах изотермы Лэнгмюра и ТОЗМ ($n=3$).

Литература

- [1] Opore, E. O., Struhs, E., & Mirkouei, A. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 143, 110917.
- [2] Dushyantha, N., Batapola, N., Plankoon, I. M. S. K., Rohitha, S., Premasiri, R., Abeysinghe, B., Dissanayake, K. Ore Geology Reviews, 2020, 103521.
- [3] Li, X.-Y., Ge, J.-P., Chen, W.-Q., & Wang, P. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 145, 322.
- [4] Zhang, W., Noble, A., Yang, X., & Honaker, R. Minerals, 2020, 10(5), 451.
- [5] Malhotra, N., Hsu, H.-S., Liang, S.-T., Roldan, M. J. M., Lee, J.-S., Ger, T.-R., & Hsiao, C.-D. Animals, 2020, 10(9), 1663.
- [6] M.M. Abou-Mesalam Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 2003, 225(1-3), 85.
- [7] Chevinli, A. S., Najafi, M., & Sillanpää, M. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2019, 100216.
- [8] Zhao, L., Duan, X., Azhar, M. R., Sun, H., Fang, X., & Wang, S. Chemical Engineering Journal Advances, 2020, 380, 378.
- [9] Vincent, B. Adsorption from solution at the solid/liquid interface. Colloids and Surfaces, 1983. 485 p.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект № 22-73-10158. Автор выражает благодарность своим научным руководителям Д.В. Филиппову и А.С. Вашурину за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

ФОРМИРОВАНИЕ ЗОЛЕЙ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ПРИМЕРЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Мартьянов Д.Э.

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

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

Политехническая, 26

e-mail: den211200@icloud.com

Уникальная совокупность физико-химических свойств (высокая прочность, рекордная теплопроводность, биосовместимость, химическая инертность кристалла с в то же время реакционноспособной поверхностью) выгодно отличает детонационные наноалмазы (ДНА) от других наноструктур и обуславливает то многообразие областей, в которых они могут применяться [1]. ДНА могут быть использованы в качестве наполнителей в полимерных композитах, для создания новых антифрикционных смазывающих материалов, а также как носители в рамках адресной доставки лекарств и т. д. Препятствием к практическому использованию ДНА как наноматериала является их склонность к агломерации и проблема равномерности распределения частиц наноалмаза в среде.

В рамках данной работы изучалась возможность получения устойчивых зольей окисленных частиц ДНА в неводных растворителях, в частности, в диметилсульфоксиде (ДМСО). Достижение цели требовало увеличения сродства поверхности ДНА к среде среднеполярного растворителя, которая осуществлялась путем модификации поверхности частиц ДНА поверхностно-активным веществом бромидом цетримония (СТАВ) в водной среде.

Успешность проведенной модификации поверхности подтверждается методами спектрофотометрии, инфракрасной спектроскопии, электрофоретического рассеяния света, а также электронного парамагнитного резонанса. Поверхность получаемых частиц характеризуется большей гидрофобностью, что подтверждается снижением устойчивости наночастиц в воде. Синхронным использованием методов спектрофотометрии, динамического светорассеяния и электрофоретической подвижности показана большая коллоидная стабильность зольей подвергнутых модификации ДНА в ДМСО во времени в сравнении с исходным образцом.

Полученные результаты дают представления о возможных подходах к получению устойчивых зольей ДНА в неводных растворителях, а также методах исследования их стабильности и дополняют общие представления о свойствах поверхности детонационных наноалмазов.

Литература

- [1] Вуль А.Я., Шендерова О.А. Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения. СПб: Изд-во ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 2016. 384 с.

Автор выражает благодарность своим учителям Дидейкину А.Т. и Трофимуку А.Д. за постоянный интерес к работе и ценные замечания. Автор благодарит коллективы лаборатории физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф. Иоффе и кафедры физической химии СПбГТИ(ТУ), а также инжиниринговый центр СПбГТИ(ТУ) за возможность пользования приборной базой.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Николаева А.Д.

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

Многие отходы производства и потребления представляют собой возобновляемую базу для получения различных важных в наше время материалов. В процессе исследования свойств рисовой шелухи, являющейся отходом переработки риса, выделены широко применяющихся в современной промышленности целлюлоза и оксид кремния.

Основные способы получения целлюлозы связаны с варкой [1], при которой используют щелочной раствор, сульфиды натрия, сульфиты натрия, азотную кислоту. Процесс происходит в несколько стадий и достаточно сложен из-за совокупности химических, физических и физико-химических факторов, которые необходимо учитывать [2, 3]. Актуальным является поиск новых источников целлюлозы, так как далеко не каждое растение подходит для ее получения.

Рисовая шелуха представляет собой жесткие чешуйки, состоящие из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы. Около 7 % рисовой шелухи, согласно данным рентгено-флуоресцентного анализа, составляет кремний и около 0,26 % - примеси кальция, магния и алюминия.

Целью исследования было получение кремнезема из рисовой шелухи и его дальнейшее использование для синтеза волластонита из отходов содового производства. В результате опытов по растворению рисовой шелухи был получен ряд образцов, исследованных с помощью инфракрасной спектроскопии. Наиболее интересные результаты показывает процесс растворения рисовой шелухи в щелочах, причем возможно проведения процесса как используемой сейчас в промышленности варки, так и простого, но длительного растворения. В результате получен твердый осадок, охарактеризованный как целлюлоза и раствор, содержащий органические примеси и силикатную группу. ИК-спектры твердого продукта и раствора представлены на рисунках 1 и 2.

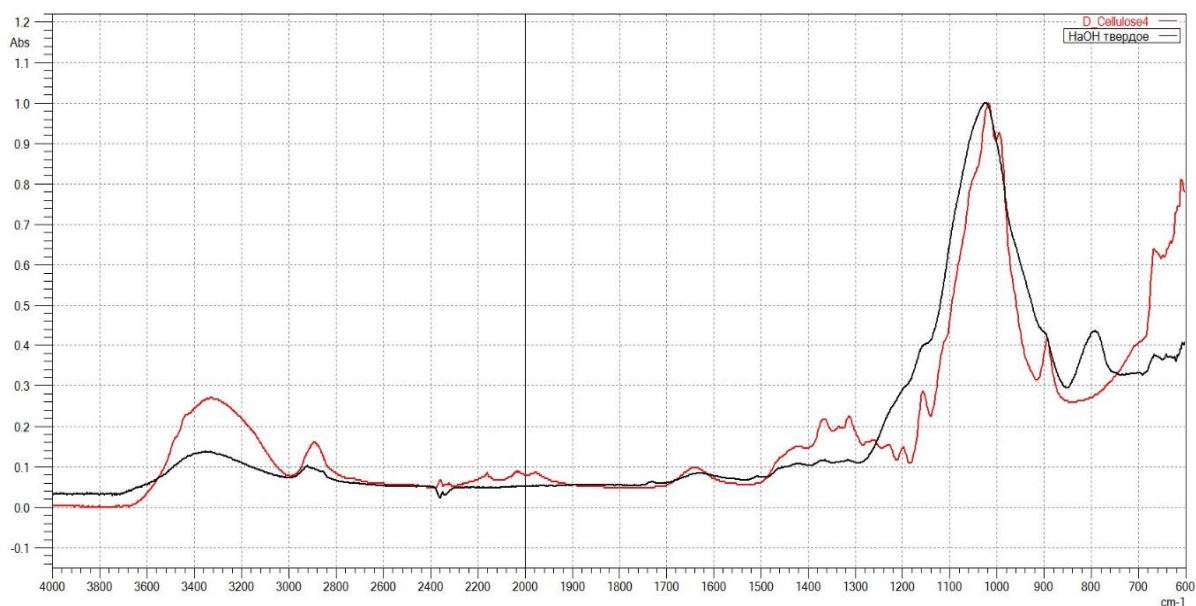


Рисунок 1. ИК-спектр нерастворимого остатка целлюлозы, оставшегося после растворения рисовой шелухи в гидроксиде натрия

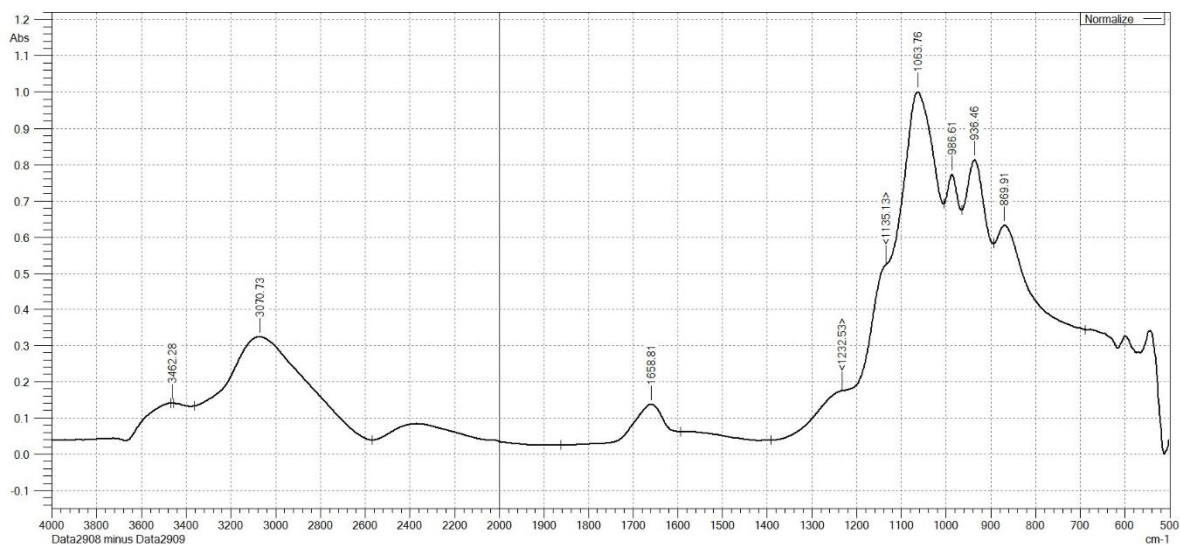


Рисунок 2. ИК-спектр раствора, оставшегося после растворения рисовой шелухи в гидроксиде натрия

На рисунке 1 имеется совпадение полос поглощения полученного образца с ИК-спектром целлюлозы, а на рисунке 2 идентифицированы полоса 1063 см^{-1} , соответствующая колебаниям группы Si-O-, и слабо выраженная полоса 3070 см^{-1} , соответствующая колебаниям гидроксильной группы. Проведено сравнение ИК-спектра с рисунка 2 с ИК-спектром, полученным при анализе волластонита, синтезированного из отхода содового производства. ИК-спектры совпадают по полосам поглощения, принадлежащим кремневым группам.

Дальнейшее исследование нацелено на получение из отходов рисового производства волластонита, использующегося в различных сферах промышленности, а также на совершенствование процесса выделения из рисовой шелухи кремнезема и целлюлозы, изучение их физико-химических характеристик и подбор оптимальных условий протекания процесса синтеза.

Литература

- [1] Антропова Е.Б., Балаченкова А. П., Бусыгин М.И. История целлюлозно-бумажной промышленности России. Архангельск : ПравдаСевера, 2008. 231 с.
- [2] Наилучшие доступные технологии (НДТ). Справочный документ для производства целлюлозы, бумаги и картона. Директива о Промышленных Выбросах 2010/75/ЕС. (Комплексное предотвращение и контроль загрязнений) 2015 г. European Commission. Best Available Techniques Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board. 2015. P. 900
- [3] Аввакумова А. В. Отбелка целлюлозы для химической переработки. Технология целлюлозно-бумажного производства : справочные материалы : в 3 т. Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии, 2012. 424 с.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю С.В. Логинову, доценту кафедры ТНВ, за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

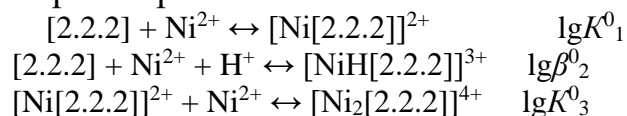
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРИПТАНДА[2.2.2.] С Ni^{2+} В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА

Погодина Е.И., Католикова А.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, 153000, Иваново,
Шереметевский пр., 7
e-mail: katty.pogodina12345@gmail.com*

Криптанд[2.2.2] – объемный полициклический лиганд, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода ($N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$).

В работе при температуре 298 К и ионной силе $\mu \rightarrow 0$ методом потенциометрического титрования были определены константы устойчивости моноядерного, протонированного и биядерного комплексов криптанда[2.2.2] с ионом Ni^{2+} в водных растворах:



Определение константы устойчивости моноядерного комплекса никеля(II) с криптаном[2.2.2] в водном растворе при различных условиях потенциометрического титрования показало хорошую сходимость результатов и соответствие полученной величины $\lg K^0_1 = 4.58 \pm 0.09$ литературным данным [1] ($\lg K_1 = 4.4$ ($\mu = 0.05$ ($(CH_3)_4NClO_4$))). Полученные значения констант образования в водном растворе протонированного и биядерного комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] ($\lg \beta^0_2 = 11.7 \pm 0.2$, $\lg K^0_3 = 2.5 \pm 0.2$) сравнить не с чем в виду отсутствия в доступной литературе даже оценочных значений этих величин.

Константы устойчивости моно- и биядерного комплексов криптанда[2.2.2] с никелем (II) в водном растворе были также рассчитаны, исходя из электронных спектров поглощения (рис. 1). Полученные значения констант $\lg K^0_1 = 4.25 \pm 0.18$, $\lg K^0_3 = 2.71 \pm 0.49$, что удовлетворительно согласуется с результатами потенциометрического титрования.

Константу образования протонированного комплекса по данным спектрофотометрического титрования определить не удалось в виду низкого выхода (< 1.5 %) данной частицы в условиях эксперимента.

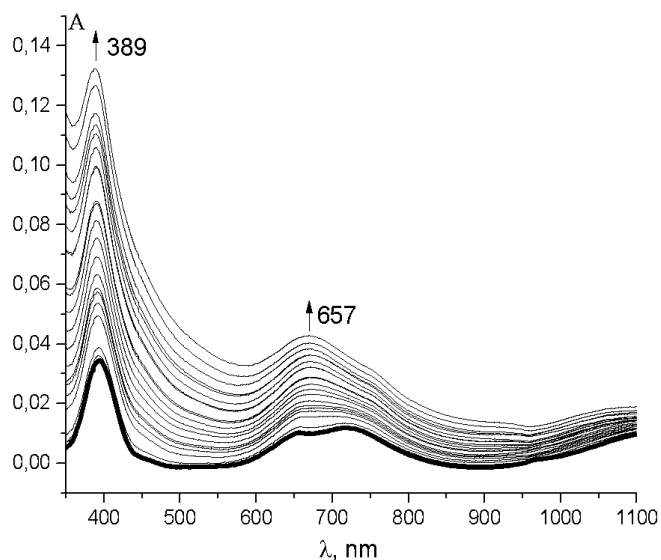


Рисунок 1. Изменения в электронном спектре поглощения никеля(II) ($7.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), происходящие при его титровании смесью H^+ ($3.8 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и криптанда[2.2.2] ($7.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). (Спектр свободного никеля (II) выделен полужирным)

При проведении потенциометрического опыта в смешанном растворителе установлено, что в водно-этанольных растворах увеличение концентрации этанола способствует повышению устойчивости комплексов никеля (II) с криптандом[2.2.2]. Прирост констант устойчивости комплексов в диапазоне составов растворителя $0.0 \div 0.5$ мол. д. этанола составляет: $\Delta \lg K_{01} = 1.2$, $\Delta \lg \beta_{02} = 0.4$, $\Delta \lg K_{03} = 0.5$. (табл. 1)

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов никеля(II) с криптандом[2.2.2] в водном и водно-этанольных растворах, $T = 298$ К.

XEtOH, мол. д.	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$\lg K^{\circ}_1 \pm 0.09$	4.58	4.83	5.17	5.37	5.67	5.81
$\lg \beta^{\circ}_2 \pm 0.2$	11.7	11.8	11.9	11.9	11.9	12.1
$\lg K^{\circ}_3 \pm 0.2$	2.5	2.6	2.8	2.9	2.9	3.0

Литература

[1] Buschman H-J., Cleve E., Schollmeyer E. // J. Coord. Chem. 1997. V. 42. P. 127.

В заключение хотела бы выразить глубокую благодарность своему научному руководителю Исаевой В.А. за ценные замечания и постоянное внимание к работе.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) И ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИХ
ФОРМИРОВАНИЯ**

Тиханова С.М.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия, 194021, Санкт-Петербург, ул.
Политехническая, 26*

e-mail: tihanova.sof@gmail.com

Мультиферроидные материалы, в которых сосуществует сегнетоэлектрическое и ферромагнитное упорядочение, имеют потенциальное применение в разработке высокочувствительных датчиков, аккумуляторов, биомедицинских маркеров и систем хранения данных нового поколения. Для широкого внедрения этих технологий необходимо одновременное наличие дальнего магнитного и электрического порядков при комнатной температуре. Одним из немногих подобных материалов считается LuFeO_3 с гексагональной структурой, сочетающий в себе сегнетоэлектрические и антиферромагнитные свойства со значительной ферромагнитной составляющей из-за особенностей наклона спина.

Однако, в связи с метастабильностью гексагональной структуры промышленное применение материалов на основе феррита лютеция может быть существенно осложнено. Среди известных методов стабилизации особый интерес вызывает допирование гексагональной структуры феррита лютеция различными металлами, в частности скандием. Ранее было показано, что это позволяет расширить область однофазности и увеличить стабильность соединения, однако, фазовые превращения, происходящие в ходе допирования были изучены только в высокотемпературной области ($T \geq 1100$ °C). Кроме того, известные методики синтеза (золь-гель [1], твердофазный синтез [2]) имеют значительные ограничения, связанные с высокой стоимостью, многостадийностью и высокими температурами процесса. Таким образом, существенный научный интерес представляет разработка методики получения материалов на основе LuFeO_3 в низкотемпературной области методами мягкой химии.

В рамках данной работы была разработана методика получения нанокристаллов смешанного ортоферрита $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ методом растворного горения с последующей низкотемпературной термообработкой. Было показано, что в ходе допирования происходят фазовые превращения из ромбической структуры в гексагональную и затем в кубическую. Гексагональная фаза была сформирована во всем интервале замещения, а область однофазности $h\text{-Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ была определена в диапазоне допирования 0.5–0.8 мольн. % [3].

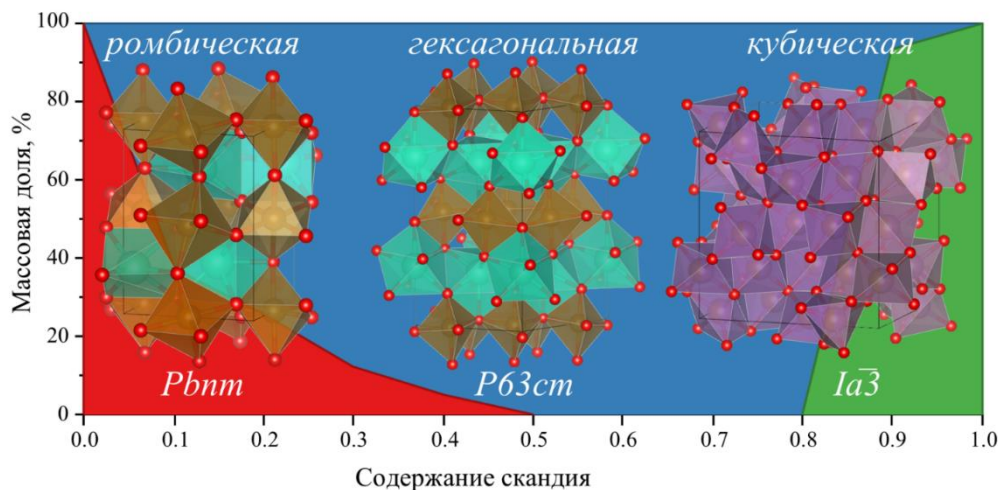


Рисунок 1. Фазовые превращения, происходящие в ходе допирования

Литература

- [1] Andrius Pakalniškis, Denis O. Alikin, Anton P. Turygin, A. L. Z. Crystal Structure and Concentration-Driven Phase Transitions in $\text{Lu}(1-x)\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) Prepared by the Sol-Gel Method / A. L. Z. Andrius Pakalniškis, Denis O. Alikin, Anton P. Turygin, A. K. Silibin, Maxim V., Dmitry V. Zhaludkevich, Gediminas Niaura, Aleksej Zarkov, Ramūnas Skaudžius, Dmitry V. Karpinsky // *Materials*. – 2022. – Т. 3. – № 15. – С. 1048.
- [2] Weak ferromagnetic transition with a dielectric anomaly in hexagonal $\text{Lu}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{FeO}_3$ / A. Masuno, A. Ishimoto, C. Moriyoshi [и др.] // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – Т. 52. – № 20. – С. 11889-11894
- [3] Synthesis and phase transformations of hexagonal, orthorhombic, and cubic $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) nanocrystals / S. M. Tikhanova, A. S. Seroglazova, I. V. Buryanenko [и др.] // *Ceramics International*. – 2023. – № August.

Автор благодарит своего научного руководителя Попкова Вадима Игоревича за помощь в интерпретации и обсуждении результатов работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00260).

СИНТЕЗА СЛОИСТЫХ ГИДРОГЕРМАНАТОВ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

Улюмджиева Э.О.

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

Интерес к развитию методов получения слоистых соединений германия – $Mg_3Ge_2O_5(OH)_4$, $Ni_2Ge_2O_5(OH)_4$ обусловлен возможностью их использования как композиционных материалов различного назначения и катализаторов [1]. Данные соединения обладают способностью к изгибу и сворачиванию в нанотрубки и наносвитки [2]. Однако, при попытке проведения синтеза в водных растворах образуются частицы пластинчатой морфологии, в связи с чем была предпринята попытка замены растворителя и проведения синтеза в органической среде. В качестве среды для проведения синтеза был использован этиленгликоль – $(C_2H_4(OH)_2)$. Кроме того, стоит отметить простоту и относительную безопасность процесса.

Синтез данных соединений проходил в два этапа: полиольный синтез с последующей гидротермальной обработкой.

Для приготовления исходных соединений использовали хлорид магния (II) – $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и хлорид никеля (II) – $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, диоксид германия – GeO_2 и гидроксид натрия – $NaOH$. В качестве растворителя применяли этиленгликоль – $(C_2H_4(OH)_2)$. Раствор хлорида магния/никеля в этиленгликоле по каплям добавляли к раствору оксида германия при постоянном перемешивании и кипячении (при температуре около $197^\circ C$). Полученный осадок подвергали отмывке методом декантации и центрифугирования.

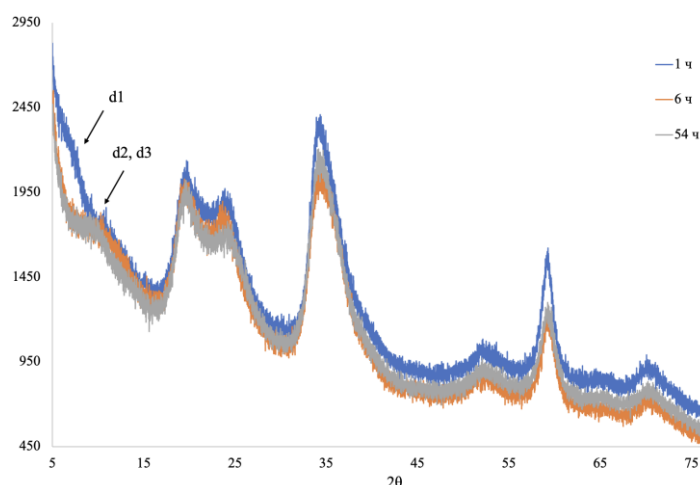


Рисунок 1. Дифрактограмма образцов $Mg_3Ge_2O_5(OH)_4$ с различным временем кипения

По виду дифрактограммы (рисунок 1) можно заключить, что вещество слабо кристаллизовано. Положение дифракционных максимумов

соответствуют фазе гидросиликата со слоистой структурой. Для соединений $\text{Mg}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ обнаружено влияние параметров полиольного рефлюкса на строение продуктов гидротермальной обработки: межплоскостное расстояние с увеличением времени кипения уменьшается: $d_1 - 1,3$ нм и $d_2, d_3 - 0,9$ нм.

Некоторые образцы подверглись дальнейшей гидротермальной обработке при температуре 200°C в течение 3 суток. В качестве среды использовались вода и гидроксид натрия.

Анализ морфологии и состава полученных образцов производился с помощью методов рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 2 представлены микрофотографии, свидетельствующие об образовании фазы с пластинчатой морфологией.

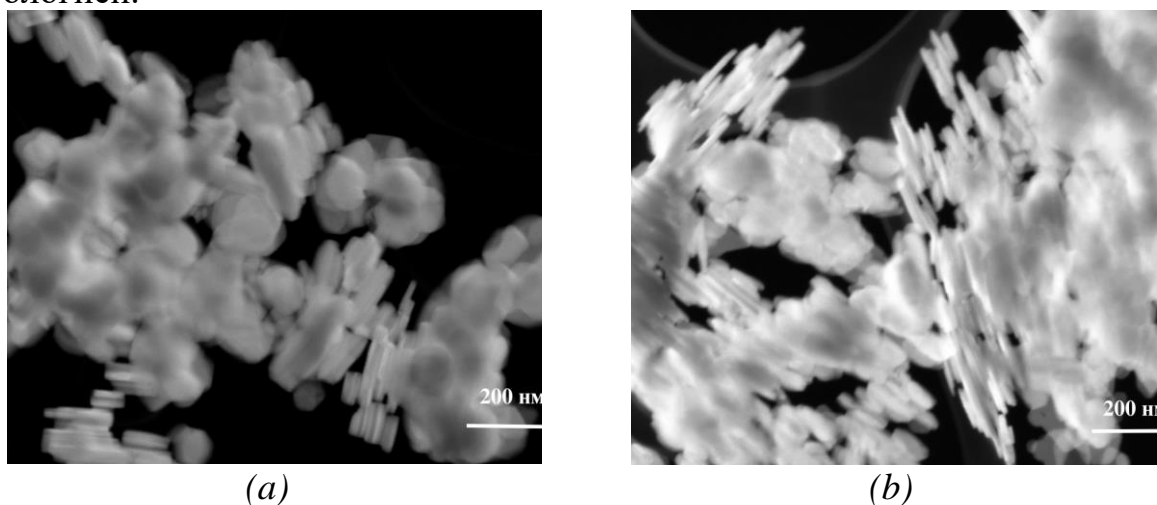


Рисунок 2. СЭМ микрофотографии образцов (a) – $\text{Ni}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, (b) – $\text{Mg}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

В результате анализа полученных данных об образцах гидрогерманатов никеля и магния были сформулированы следующие выводы: полиольный рефлюкс был успешно применен для синтеза слоистых гидрогерманатов; перекристаллизация при рассмотренных условиях происходит сравнительно медленно, чем объясняется слабая кристалличность продуктов полиольного рефлюкса; гидротермальная обработка продуктов полиольного рефлюкса привела к образованию частиц гидрогерманатов пластинчатой морфологии (по данным рентгеновской дифракции – рисунок 3).

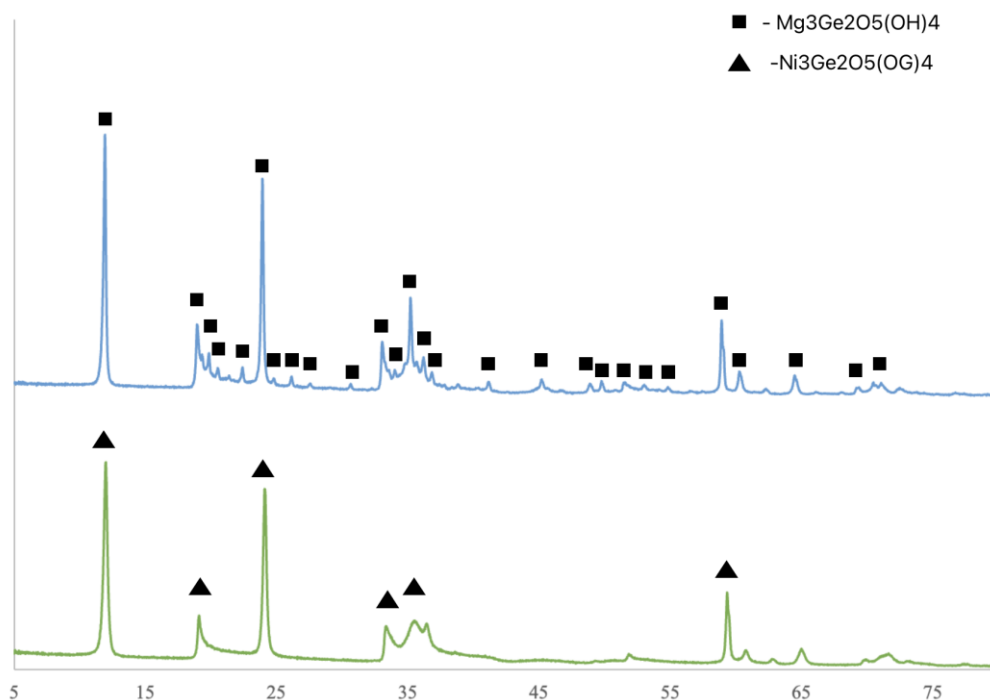


Рисунок 3. Дифрактограммы образцов после гидротермальной обработки

Литература

- [1] Pierini F. et al. Potential technological applications of synthetic geomimetic nanotubes // Israel Journal of Chemistry. 2010. Vol. 50, № 4.
- [2] Krasilin A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P. Cation doping approach for nanotubular hydrosilicates curvature control and related applications // Crystals. 2020. Vol. 10, № 8.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВА TiNi, ПОВЕРХНОСТЬ КОТОРОГО МОДИФИЦИРОВАНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Хабибова Е.Д.

*Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050,
Томск, пр. Ленина 36
e-mail: edh2@tpu.ru*

Изделия из титановых сплавов медицинского назначения широко применяются в качестве имплантатов для сердечно-сосудистой хирургии и дентальной имплантологии. Например, сплавы никелида титана благодаря эффекту памяти формы применяются в малоинвазивной хирургии [1, 2]. Однако, взаимодействие металлических материалов с живыми клетками или физиологическими жидкостями приводит к деградации их свойств вследствие биологически-индуцированной коррозии [3]. Наблюдаемые коррозионные процессы, в свою очередь, приводят к возникновению воспалительных и аллергических реакций у пациентов в постоперационный период, в связи с чем возникает необходимость контроля выхода токсичных ионов (никеля, кобальта, ванадия) с поверхности имплантата. Таким образом, целью работы является установление взаимосвязи между типами поверхностной обработки (анодирование, электрополировка) и коррозионными свойствами сплава никелида титана в физиологическом растворе (0.9 масс. % NaCl).

В работе приведены сравнительные исследования морфологии поверхности и коррозионных свойств (1x1.5x1 мм) коммерческого TiNi сплава (Ni-53.7 вес. %) марки ТН1 (МАТЭК-СПФ, Россия), модифицированного в результате электролитической полировки (в смеси 3ч. CH₃COOH + 1ч. HClO₄) и анодирования. Перед электрохимической обработкой поверхность образцов TiNi полировали механически до зеркального блеска. Анодирование проводили с использованием раствора 0.104 М фторида аммония, этиленгликоля и дистиллированной воды (в соотношении 25:1). Образцы с электрополированной и анодированной поверхностью обозначены как TiNi^E и TiNi^A, соответственно. Режимы обработки поверхности TiNi представлены в таблице 1. Схема формирования оксидных слоёв с пористой структурой в процессе анодирования изображена на рисунке 1.

Морфологию поверхности анализировали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Apreo 2 S (Thermo Fisher Scientific, the United States) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Для комплексной оценки коррозионной стойкости исследуемых образцов были использованы три электрохимических метода анализа: потенциодинамическая поляризация (ПП), циклическая вольтамперометрия

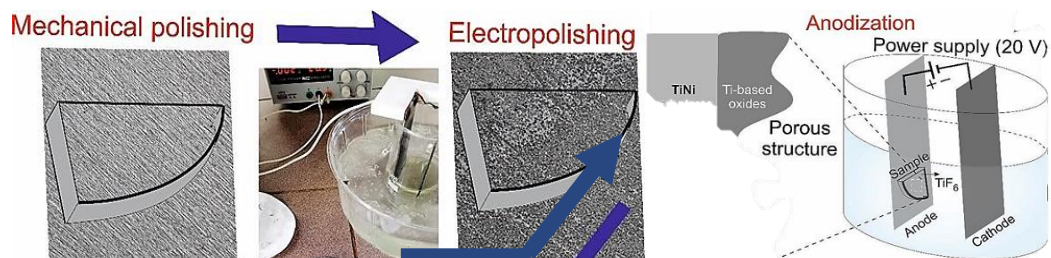


Рисунок 1. Схема формирования оксидных слоёв с пористой структурой в процессе анодирования

Таблица 1. Режимы обработки поверхности TiNi

Способ обработки	Режим анодирования	Состав электролита для анодирования
Механическая полировка + электрополировка 3ч. CH_3COOH + 1ч. HClO_4	Время = 120 мин При $U = 20 \text{ В}$	75 мл этиленгликоль + 3 мл H_2O + 0,3 г NH_4F (при комн. температуре)

(ЦВА) и импедансная спектроскопия (ЭИС). Для измерений применялась трёхэлектродная электрохимическая ячейка, состоящая из рабочего электрода, хлорид-серебряного (Ag/AgCl) электрода сравнения, заполненного раствором 1.0 М KCl , и графитового вспомогательного электрода. Измерения проводили на потенциостате PalmSens 4 (Compact Electrochemical Interfaces, Нидерланды) после выдержки при потенциале разомкнутой цепи в течение 15 минут. Площадь рабочей поверхности образцов составляла 1.5 см^2 . Фоновым электролитом являлся 0.9 масс. % раствор NaCl . Рабочими электродами выступали плоские образцы $\text{TiNi}^{\text{as-cast}}$ и TiNi^{A} с площадью рабочей поверхности 1.5 см^2 . Обработку импедансных спектров, построенных в координатах Найквиста и Боде, осуществляли с использованием программы EIS Spectrum Analyser 1.0 для расчета значений элементов эквивалентных электрических схем.

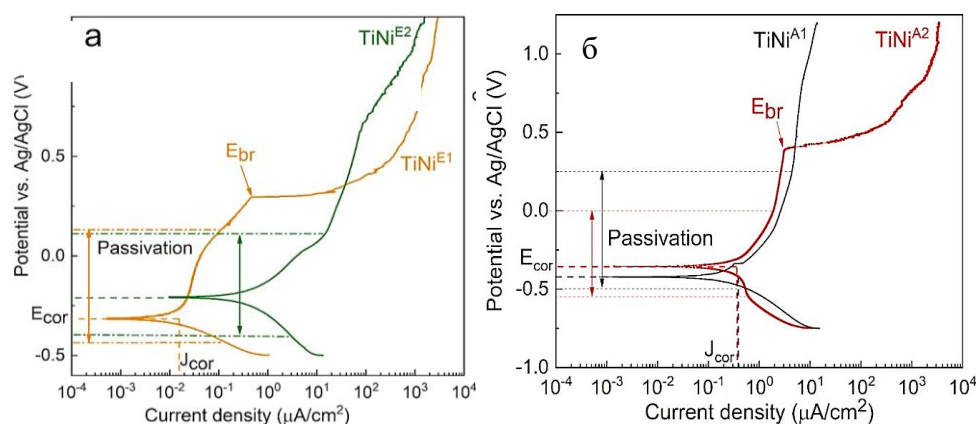


Рисунок 2. Потенциодинамические поляризационные кривые электрополированных (а) и анодированных (б) образцов TiNi в 0.9 масс. % NaCl

Плотность тока коррозии (J_{corr}), определенная из анализа поляризационных кривых (рис. 2 а, б), оказывается в 2 раза выше в случае анодированных образцов (TiNi^{A}), чем в образцах с электролитически полированной поверхностью (TiNi^{E}). Такая тенденция изменения J_{corr} связана с увеличением средней шероховатости поверхности более чем в 1,5 раза и изменением толщины защитных оксидных слоев. Заключаем, что среди использованных методов модификации поверхности наилучшими коррозионными свойствами (наименьшей скоростью коррозии) обладает сплав TiNi^{E} .

По уравнению Штерна-Гири были определены значения поляризационного сопротивления (R_p) обоих типов образцов: $R_p^{\text{A}} = 294 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ и $R_p^{\text{E}} = 3378 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$. Известно, что величина R_p обратно пропорциональна плотности тока коррозии, поэтому увеличение поляризационного сопротивления свидетельствует о более высоких коррозионных свойствах электрополированных образцов. Различия в поляризационных кривых обусловлены также разными скоростями анодных и катодных процессов, что проявляется на изменении наклона катодной и анодной ветвей на рисунках 2а и 2б. Меньшее значение R_p , соответствующее более шероховатой (и пористой) поверхности TiNi^{A} , говорит об увеличении подвижности ионов в двойном электрическом слое, что, в свою очередь, повышает вероятность пробоя защитной плёнки. В то же время, наличие дефектов в пористой структуре сплава TiNi^{A} , неравномерная толщина защитного оксидного слоя и пробой (рис. 2б) приводят к возникновению коррозионных разрушений при значениях потенциала, превышающих потенциал пробоя E_{br} . Сделан вывод, что для медицинских приложений сплавов TiNi с электрохимически модифицированной поверхностью целесообразно нивелировать избыточную пористость, отвечающую за кинетику анодных процессов, с целью минимизирования выхода токсичных ионов никеля при взаимодействии с физиологическими жидкостями.

Литература

- [1] Chan W.-S., Gulati K., Peters O. A. Advancing Nitinol: From heat treatment to surface functionalization for nickel–titanium (NiTi) instruments in endodontics. // *Bioactive Materials*, 22, 91–111(2023). DOI:10.1016/j.bioactmat.2022.09.008
- [2] Yoneyama T. and Miyazaki S. Shape memory alloys for biomedical applications. Cambridge, 2008. P. 352.
- [3] Kumar S., Nath Roy D., Dey V. Comprehensive review on techniques to create the anti-microbial surface of biomaterials to intervene in biofouling. // *Colloid and Interface Science Communications*, 43, 100464(2021). DOI: 10.1016/j.colcom.2021.100464

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0003. Автор доклада выражает глубокую признательность научному руководителю А.П. Черновой, ассистенту ОХИ НИ ТПУ А.В. Еркович и м.н.с. ЛМПуН ИФПМ СО РАН Ф.А. Дьяченко, В.О. Семину за помощь в проведении экспериментов.

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ I₂-L (L = ПИРИДИН, 4,4'-БИПИРИДИЛ)

Шевченко А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская набережная, 7-9
e-mail: st093562@student.spbu.ru

Комплексы иода с азотсодержащими лигандами пиридинового типа представляют практический интерес. На их основе возможно создание органических полупроводников [1]. Для некоторых комплексов в зависимости от состава характерно разложение с образованием различных полиморфных модификаций органического донора [2]. Это обуславливает актуальность изучения их термического поведения.

В данной работе в качестве объектов исследования выбраны системы I₂-пиридин (py) и I₂-4,4'-бипиридил (bipy). Для установления характера протекающих процессов использован статический тензиметрический метод с мембранным нуль-манометром.

Известно, что в системе I₂-py образуются молекулярный I₂·py и ионный [I·py₂]⁺[I₃]⁻·I₂ комплексы [3,4]. В ходе тензиметрического опыта иод и пиридин в мольном соотношении 1:1 были последовательно введены в камеру прибора. Взаимодействие реагентов начинается уже при комнатной температуре, а при нагреве до 54 °С они реагируют практически полностью. До 270 °С в системе протекает обратимый процесс, идущий с ростом давления, предположительно диссоциация молекулярного комплекса на компоненты. С 4,4'-бипиридилом известен аддукт 2I₂·bipy [5], поэтому компоненты были введены в камеру прибора в мольном соотношении 2:1. Взаимодействие наблюдалось уже при комнатной температуре; после нагрева до 110 °С вещества прореагировали практически полностью. При дальнейшем повышении температуры в системе протекает процесс, сопровождающийся переходом в пар 4,4'-бипиридила.

Литература

- [1] Zhang Y., Wang W. *Comput. Theor. Chem.*, 2021, **1194**, 113074.
- [2] Bailey R.D., Drake G.W., Grabarczyk M., Hanks T.W., Hook L.L., Pennington W.T. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 1997, **2**, 2781.
- [3] Tuikka M., Haukka M. *Acta Cryst.*, 2015, **E71**, o463.
- [4] Hassel O., Hope H. *Acta Chem. Scand.* 1961. **15**, 407.
- [5] Bailey R.D., Drake G.W., Grabarczyk M., Hanks T.W., Hook L.L., Pennington W.T. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 1997, **2**, 2773.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-13-00314. Автор выражает благодарность Д.А. Дойникову за помощь в проведении тензиметрических экспериментов.

Секция 3.1

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

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ГРУППИРОВОК В АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ, ДОПИРОВАННЫХ CeO_2 и Gd_2O_3

Барабанов Н.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 198504, Санкт-Петербург,

Университетский пр., 26

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия,

199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

e-mail: barabanovnikita14@gmail.com

Алюмоборосиликатные стекла являются одними из наиболее перспективных матриц для остекловывания различных радиоактивных изотопов из отработанного ядерного топлива, благодаря их высокой химической и радиационной стойкости, а также относительной дешевизне. Несмотря на это, интегрированные изотопы в ходе распада могут приводить к образованию кислород-дырочных и кислород-электронных дефектов, свободных дырок и электронов, радиационных центров окраски и увеличивать подвижность ионов-модификаторов, существенно ухудшая эксплуатационные характеристики матрицы [1]. Эту проблему решают введением в структуру таких стекол оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), таких как церий, самарий и гадолиний, поскольку известно, что они способствуют существенному снижению количества радиационных дефектов в облученном стекле. Кроме того, на общее количество образованных радиационных дефектов оказывает влияние и предварительная структура алюмоборосиликатной матрицы. Такие предрадиационные дефекты, как немостиковые атомы кислорода, могут впоследствии стать центрами образования радиационных дефектов. В данный момент в литературе имеется ограниченное количество данных о вкладе пары разных оксидов РЗЭ в образование предварительной структуры стеклянной сетки. В связи с чем, в данной работе была исследована роль оксидов CeO_2 и Gd_2O_3 в формировании основных структурных и надструктурных группировок в алюмоборосиликатном стекле.

Для исследования были синтезированы модельные алюмоборосиликатные стекла упрощенного состава, в которые добавляли 1 вес. % оксидов CeO_2 и Gd_2O_3 в соотношениях 1/3, 1/1 и 3/1. Синтез проводился путем нагрева шихты до 1500 °С с закалкой на воздухе. Структурные изменения в стеклах фиксировались с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на установке SENTERRA II с $\lambda_{ex} = 532$ нм в спектральном диапазоне 200-1600 cm^{-1} .

Основными структурными группировками боросиликатных стекол являются треугольники бора BO_3 и тетраэдры кремния $Q(0-4)$, где цифра обозначает количество мостиковых атомов кислорода [2]. Введение в состав таких стекол оксидов модификаторов приводит к появлению структурной группировки BO_4^- , существенно повышающей связность сетки. Кремниевая и боратная подсетка могут образовывать набор надструктурных группировок с

разной степенью деполимеризации. Под термином деполимеризация в данном случае следует понимать увеличение количества немостиковых атомов кислорода и снижение доли бора в четырехкоординированном состоянии.

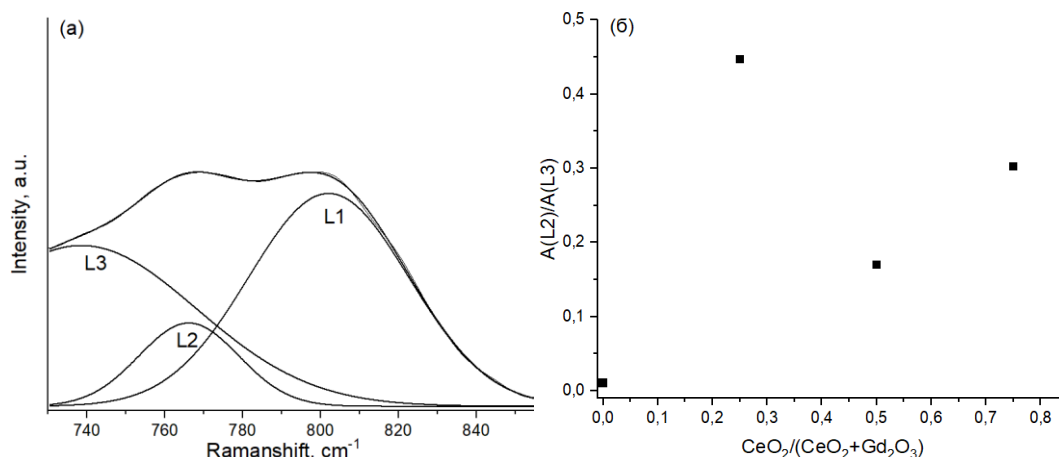


Рисунок 1. График деконволюции спектральной области 725-850 см⁻¹ на примере образца с соотношением $\frac{CeO_2}{Gd_2O_3} = 1/3$ (а) и зависимость отношения интегральных интенсивностей полос L2 и L3 от соотношения между оксидами РЗЭ (б)

В боросиликатных системах большинство полос в спектрах КРС являются комбинированными в связи с чем их обсуждение требует особого внимания. В первом приближении было установлено уменьшение интенсивности полос с максимумами при 469 см⁻¹ и 626 см⁻¹. Низкочастотная полоса включает в себя колебания мостиковых связей В-О-В и В-О-Si, а высокочастотная отвечает за колебания смешанных четырехчленных колец с двумя тетраэдрами бора и двумя тетраэдрами кремния.

Проследить изменение количества бора в четырехкоординированном состоянии можно, представив спектральную область 725-850 см⁻¹ как суперпозицию гауссовых линий. Известно, что форма и протяженность контура в данном случае определяет необходимое количество гауссиан для описания [3], которое в данном случае равнялось трем, рисунок 2 (а). Полоса L1 отражает бороксольные кольца, L2-триборатные группировки, а L3-ди-триборатные группировки с наибольшей структурной связностью. По соотношению интегральных интенсивностей полос L2 и L3 можно определить характер перераспределения названных надструктурных группировок, рисунок 2 (б). Обнаружено, что введение в состав оксидов РЗЭ приводит к перестройке ди-триборатных группировок в триборатные с меньшим количеством атомов бора в координации по кислороду равной четырем. Это наиболее выражено для составов с большим содержанием Gd₂O₃ и в меньшей для равного соотношения оксидов РЗЭ.

Другой важной спектральной областью является интервал частот 850-1270 см⁻¹ в котором фиксируется две широких полосы с максимумами около 991 см⁻¹ и 1128 см⁻¹. Первый максимум включает в себя колебания

кремниевых тетраэдров Q2 и диборатных группировок, а второй кремниевых тетраэдров Q3 и диборатных группировок. Соотношение интенсивностей описанных комбинированных полос представлено на рисунке 2 (а). Разложение данной спектральной области с помощью гауссиан, рисунок 2 (б), позволило установить, что при введении в состав стекол оксидов РЗЭ происходит снижение интегральной интенсивности полос тетраэдров Q3 и диборатных группировок, уступая возрастанию интегральной интенсивности полосы тетраэдров Q2. Этот эффект максимален для стекол с большим содержанием Gd_2O_3 и выражен в меньшей степени для равного отношения оксидов РЗЭ.

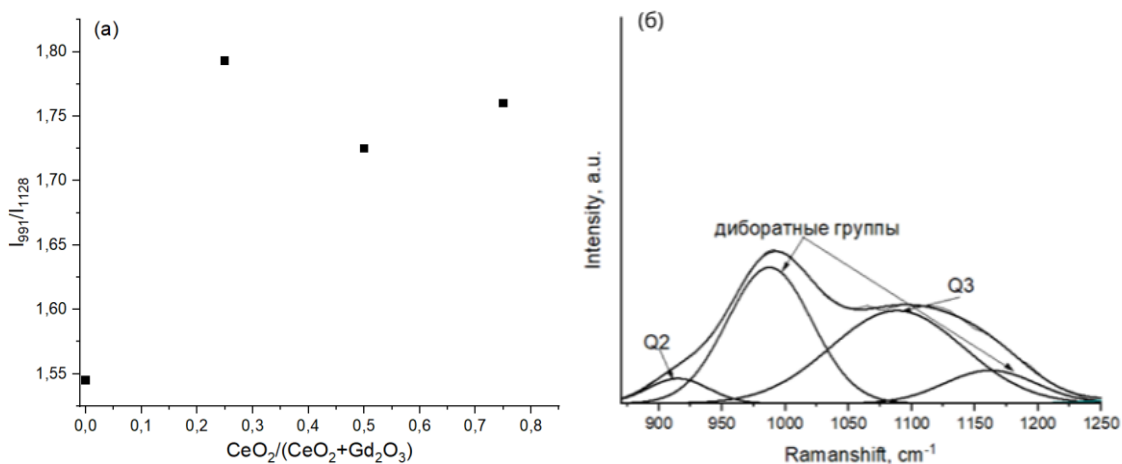


Рисунок 2. Зависимость отношения интенсивностей полос с максимумами при 991 и 1128 см⁻¹ от соотношения между оксидами РЗЭ (а) и график деконволюции спектральной области 850-1270 см⁻¹ на примере образца-матрицы (б)

Таким образом было установлено, что введение в состав CeO_2 и Gd_2O_3 деполимеризует как кремниевую, так и боратную сетку, что выражено в большей степени для повышенной концентрации Gd_2O_3 . Поэтому при разработке составов для иммобилизации радиоактивных изотопов необходимо обращать внимание не только на общее снижение количества радиационных дефектов в стекле, но и на тенденции в формировании предварительной структуры матрицы.

Литература

- [1] Е.В. Мальчукова, Е. И. Теруков, Известия РАН, 2022, **86(7)**, 956-961.
- [2] E.I. Kamitsos and G.D. Chryssikos, Journal of Molecular Structure, 1991, **247**, 1-16.
- [3] Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M.: J. Non-Cryst. Solids., 2003, **321**, 157-168.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ОКСИДА ГАЛЛИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Егошина А.А.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования,
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, г.
Москва, Миусская площадь, д.9
e-mail: egoshina.aa@mail.ru*

Введение:

Целью данной работы является изучение влияния спекающей добавки, оксида галлия, на получение высокоплотной керамики. Выбор данной добавки обусловлен способностью образования твердых растворов замещения и внедрения в решетке $MgAl_2O_4$, что положительно сказывается на спекании керамики из АМШ.

Теоретическая часть:

Из литературных источников, известно, чтобы получить высокоплотную керамику необходимо учесть три основных правила, характеризующих прозрачность керамики, имеющей наилучшие оптические свойства. Во-первых, плотность керамического материала должна стремиться к теоретической, во-вторых, структура решетки – кубическая, и самое главное это монофазность прекурсоров и материала.

Получить высокоплотную керамику из $MgAl_2O_4$ сложно в процессе спекания без давления. Поэтому было проведено несколько исследований процесса SPS для улучшения условий спекания. В результате оптимизировались такие факторы как: скорость нагрева, температура спекания, вспомогательные спекающие добавки и давление источник [1]. Известно, что АМШ способна образовывать несколько твердых растворов оксидов алюминия и магния [2]. Прозрачная структура $MgAl_2O_4$ достигается благодаря диффузионному механизму массопереноса, причем точечные вакансии являются основой данного механизма. Сам процесс характеризуется поглощением вакансий и увеличением диаметра образца за счет объемного диффузионного потока. Когда часть массового потока выходит из области межчастичного контакта, частицы начинают сближаться, а пористый материал сжимается и уплотняется [3].

Введение добавки, как правило, способствует ускорению процесса спекания, за счет повышения дефектности кристаллической решетки. Если добавка вводится равномерно по объему частиц спеченного порошка, то концентрации добавки на поверхности частиц не происходит, и распределение добавки остается равномерным даже в предварительно спеченных телах, где произошла значительная рекристаллизация. Поэтому роль добавки заключается лишь в том, чтобы увеличить степень концентрации дефектов в решетке кристалла, что

обеспечивает практически полное удаление пустот до того, как произойдет значительный рост кристаллов [4].

Экспериментальная часть:

Добавку в виде соли нитрата галлия ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) в количестве 1,5; 2,5; 3,5 мол.% в пересчете на оксид вводили на стадии измельчения алюмомагниевого шпинели на планетарной мельнице в тефлоновых барабанах с мелющими телами из диоксида циркония в течение 40 мин в среде спирта. Суспензию высушивали в сушильном шкафу при температуре 90 °С. Протирали через сито № 0062.

Формование заготовок проводили при давлении 100 МПа, полусухим одноступенчатым прессованием в качестве временной технологической связки использовали парафин П-2. Для удаления связки из полуфабриката и придания ему достаточной прочности получения высокоплотного материала необходимо было провести выжиг временной технологической связки на воздухе при температуре 1100 °С. Затем образцы подвергли обжигу до полного спекания. Этот процесс проводили в высокотемпературной вакуумной печи при температуре 1750 °С с выдержкой в течение 4 часов.

Результаты и обсуждение:

Микроструктуры порошков после введения добавки показывают наличие агрегатов, которые состоят из частиц размером до 5 мкм. На рисунке 1 а) распределение добавки равномерное, однако частицы имеют разную форму и размеры. Размеры частиц добавки находятся в диапазоне 1-3 мкм, а средний размер частиц составляет 2-5 мкм. На рисунке 1 б) частицы добавки имеют размер намного больше, чем основной порошок, это может затруднить процесс спекания прозрачной керамики из АМШ с добавкой. По данным СЭМ полученный дисперсный порошок состоит из частиц неправильной пластинчатой формы, что может благоприятно влиять на спекание до высокоплотного состояния (рис. 1 в)).

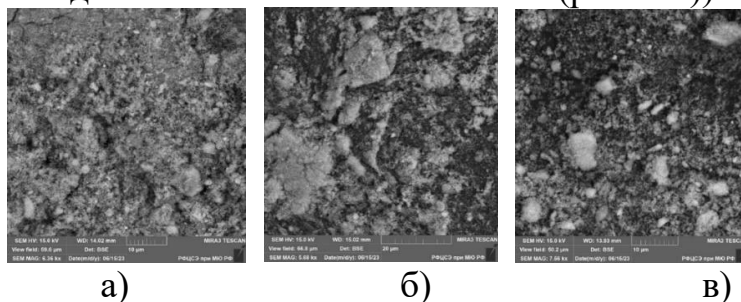


Рисунок 1. Микроструктура порошков АМШ с добавкой оксида галлия: а) 1,5 мол. %; б) 2,5 мол. %; в) 3,5 мол. %

На рисунке 2 представлено подтверждение образования одной фазы твердого раствора алюмомагниевого шпинели.

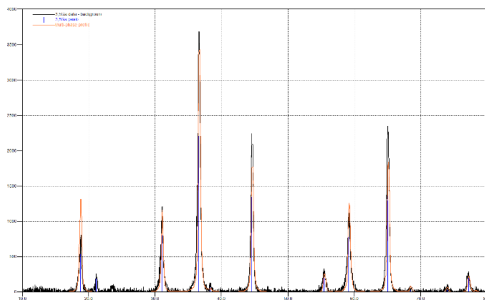


Рисунок 2. Рентгенограмма после синтеза шпинели с добавкой Ga₂O₃

Микроструктура полученного образца (рисунок 3 а)) демонстрирует плотный спекшейся материал с равномерной растворившейся в шпинели добавкой. На рисунке 3 б) представлен образец керамического материала, который обладает прозрачностью.

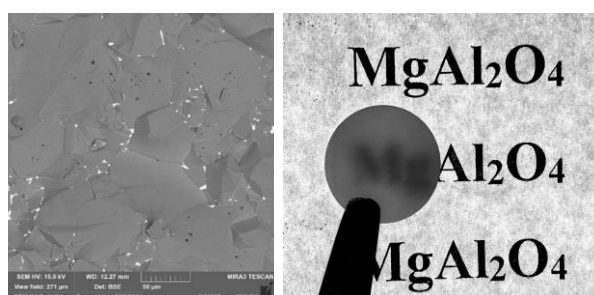


Рисунок 3. а) Микроструктура образца АМШ с добавкой 3,5 мол. % оксида галлия, обожженного при 1750 °С б) Образец после вакуумного обжига при 1750 °С. Полированный образец Ga₂O₃ с концентрацией добавки 3,5 мол. %

Результаты представлены в таблице 1 – результаты гидростатического взвешивания керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели, легированной оксидом галлия. Оптимальными свойствами обладает образец с добавкой 3,5 мол. % Ga₂O₃. Для образования твердого раствора оксида галлия со шпинелью добавку можно вводить несколькими способами: в прекурсор шпинели или в синтезированный порошок шпинели. В исследовании рассматривалось введение данной добавки в количестве 3,5 мол. % в порошок уже синтезированной шпинели.

Таблица 1. Результаты гидростатического взвешивания керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели, легированной оксидом галлия.

Концентрация легирующей добавки (Ga ₂ O ₃), мол. %	Средняя плотность, г/см ³	Открытая пористость, П _о , %	Относительная плотность, %
1,5	3,28	0	91,6
2,5	3,45	0	96,4
3,5	3,57	0	99,7

Значение средней плотности близко к значению истинной плотности алюмомагниевого шпинели ($\rho=3,58 \text{ г/см}^3$). Открытая пористость равна нулю. Наилучший результат показала концентрация 3,5 мол. % добавки Ga_2O_3 , с относительной плотностью равной 99,7 %. Применение данной концентрации может обеспечить получение высокоплотного прозрачного материала из MgAl_2O_4 .

Заключение:

Добавка Ga_2O_3 в шпинель является эффективным активатором процесса спекания. Можно сделать вывод о том, что с помощью введения оксида галлия возможно получение высокоплотной прозрачной керамики. Выгодным является способ введения спекающей добавки Ga_2O_3 с концентрацией 3,5 мол. % в синтезированный порошок АМШ. При такой концентрации удастся получить относительную плотность материала равную 99,7 %, что позволяет образцам обладать светопропусканием.

Литература:

- [1] Cao Wang Zhe Zhao. Transparent MgAl_2O_4 ceramic produced by spark plasma sintering // Scripta Materialia Volume 61, Issue 2, July 2009, Pages 193-196.
- [2] Hallstedt B. Thermodynamic Assessment of the System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ // Journal of American Ceramic Society. – 1992. Т. 76. - №6. – С.1497-1507
- [3] Макаров, Н. А. Физическая химия спекания / Макаров Н. А., Харитонов Д. В., Лемешев Д. О. – 2019. – РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва. –190 с.
- [4] Лукин, Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой структурой. Часть III. Микроструктура и процессы 137 рекристаллизации в керамических оксидных материалах / Лукин Е.С. // Огнеупоры и техническая керамика. - 1996. - № 7. - С. 2-7.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ МЕТАОТЕНИТА: МЕТАТОРБЕРНИТА И МЕТАЦЕЙНЕРИТА

Иванова М.К., Тагирова Я.Г.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: zbarska@inbox.ru*

Вторичные урановые минералы группы метаотенита $M[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_2] \times n(\text{H}_2\text{O})$, $M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}^{2+}, T = \text{As}, \text{P}$, $n = 8-12$ формируются на разных этапах образования зон окисления урановых месторождений [1]. Многие из них присутствуют в зонах окисления в значительных количествах и представляют промышленный интерес [2]. Уранил фосфаты из-за их чрезвычайно низкой растворимости в условиях около нейтрального pH и повсеместного присутствия фосфора в природных водах играют важную роль в миграции урана как в геологической среде [3], так и в могильниках отработавшего ядерного топлива. Например, в Финляндии и Швеции отработавшее ядерное топливо упаковывается в медные канистры, окисление которых приводит к образованию фаз, подобных торберниту [4].

На сегодняшний день в группе метаотенита установлен 21 минеральный вид. Наибольшее распространение получили метаотенит, метаторбернит и метацейнерит (Finch et al., 1999). Настоящее исследование направлено на изучение термического поведения метаторбернита $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$ (Shinkolobwe Mine, D.R. Congo) и метацейнерита $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$ (Jachymov, Czech Republic) методами монокристалльной и порошковой терморентгенографии. Минералы представлены хорошо огранёнными зелеными пластинчатыми кристаллами тетрагональной формы размерами до 4 мм.

Метаторбернит и метацейнерит изоструктурны, кристаллизуются в тетрагональной сингонии в пространственной группе $P4/nmm$ с параметрами элементарной ячейки $a = 6.9589(2) \text{ \AA}$, $c = 8.6170(4) \text{ \AA}$, $V = 417.29(3) \text{ \AA}^3$ ($R_1 = 0.021$) и $a = 7.0896(2) \text{ \AA}$, $c = 8.6802(5) \text{ \AA}$, $V = 436.29(4) \text{ \AA}^3$ ($R_1 = 0.054$) соответственно. В кристаллической структуре минералов полиэдры UO_6 и TO_4 ($T = \text{P}, \text{As}$) (рис. 1a,b), объединяясь по вершинам, образуют слои отенитового типа $[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)]^-$ (рис. 1c), между которыми располагаются атомы меди и молекулы воды (рис. 1d).

Порошковая терморентгенография в диапазоне от -180 до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ проводилась на дифрактометре Rigaku Ultima ($\text{CuK}\alpha$) с высокотемпературной камерой Rigaku HTA-1600. Шаг по температуре составлял $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Монокристалльные эксперименты проводились на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S ($\text{MoK}\alpha$) в диапазоне температур от 100 до 300 K . Минералы весьма неустойчивы на воздухе и способны дегидратироваться при комнатных условиях в результате воздействия вакуума и рентгеновского излучения.

По данным монокристалльной терморентгенографии тепловое расширение минералов резко анизотропно: $\alpha_{11} = 0.4(5)$, $\alpha_{33} = 22.3(2)$,

$\alpha_V = 23(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для метаторбернита и $\alpha_{11} = 16.3(3)$, $\alpha_{33} = 23.8(3)$, $\alpha_V = 56.3(4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для метацейнерита. Анизотропия теплового расширения минералов согласуется с анизотропией изменения длин связей в катионных полиэдрах. При нагревании длины связей в уранил ионах увеличиваются в среднем на 0.005 \AA , а в экваториальной плоскости урановых полиэдров на 0.002 \AA (рис. 1a,b). Отмечается существенная разница в изменении длин связей в тетраэдрах PO_4 (0.006 \AA) и AsO_4 (0.002 \AA) (рис. 1a,b). Наибольшее изменение длин связей характерно для полиэдров меди. Связи $\text{Cu-H}_2\text{O}$ увеличиваются в структуре метаторбернита на 0.007 \AA , а в структуре метацейнерита на 0.027 \AA . Связи меди с уранильными кислородами (Cu-O1 и Cu-O4) также изменяются анизотропно и увеличиваются на 0.011 \AA и 0.026 \AA в структуре метаторбернита и на 0.015 \AA и 0.035 \AA в структуре метацейнерита.

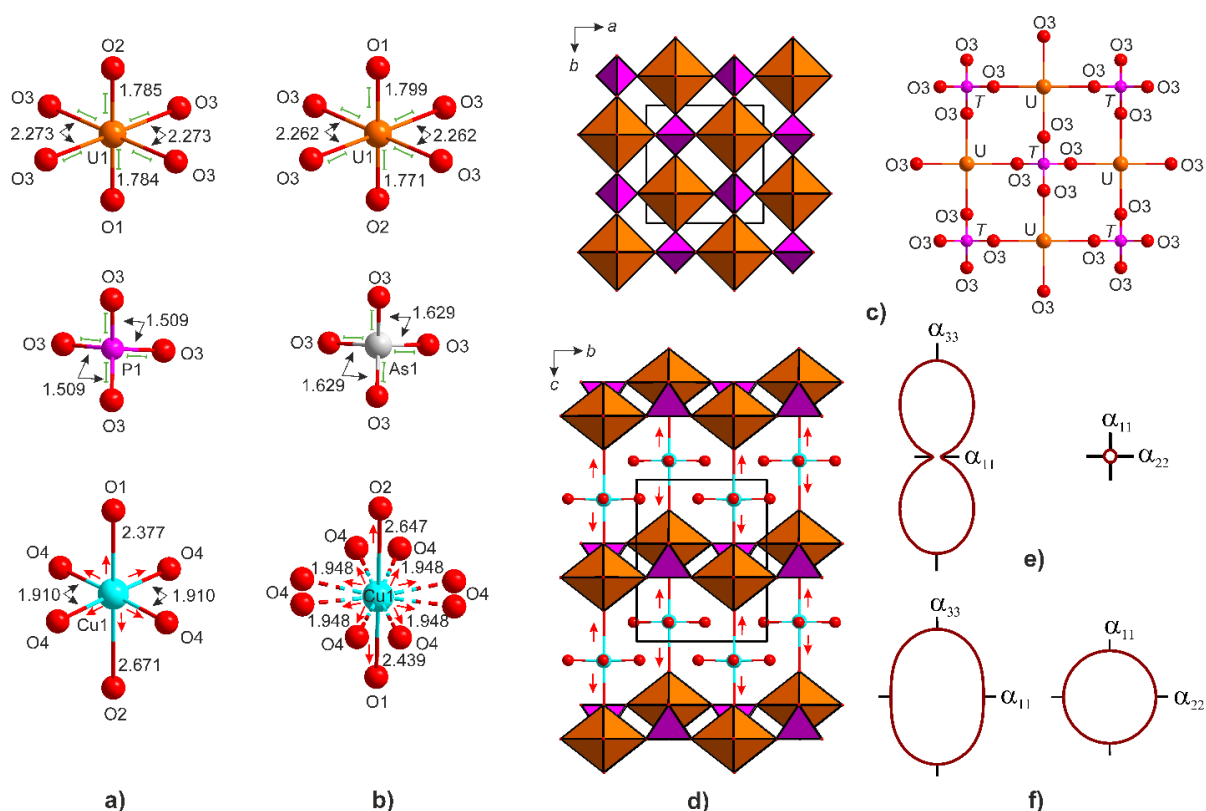


Рисунок 1. Координация атомов и изменение длин связей (красными стрелками отмечены связи, увеличивающиеся при нагревании, зелеными линиями – не изменяющиеся) в структурах метаторбернита (a) и метацейнерита (b). Проекция кристаллических структур на плоскость ab (c) и bc (d) (полиэдры UO_6 – коричневые, TO_4 – темно-фиолетовые). Центральное сечение фигуры главных коэффициентов теплового расширения в диапазоне 100-300 К для структур метаторбернита (e) и метацейнерита (f)

По данным порошковой терморентгенографии для метаторбернита выявлено три этапа дегидратации при температурах 100, 120 и 240 °С. Каждый переход отмечается сдвигом максимумов в дифракционной картине, что особенно ярко проявляется в положении максимума (001). При изучении теплового расширения метацейнерита установлено два этапа дегидратации

при 30 и 300 °С. Отметим, что полученные результаты порошковой терморентгенографии для температур первых этапов дегидратации минералов сходятся с результатами монокристалльных экспериментов (90±10 °С и 30±10 °С для метаторбернита и метацейнерита соответственно).

Литература

- [1] Burns P.C. *Can. Mineral.* 2005, 43, 1839-1894.
- [2] Cuney M., Kyser K. *Mineralogical Association of Canada*, Quebec city, 2008.
- [3] Cretaz F., Sznknect S., Clavier N., Vitorge P., Mesbah A., Descostes M., Poinsot C., Dacheux N. *J. Nucl. Mater.*, 2013, 442, 195-207.
- [4] Rosborg R., Werme L. *J. Nucl. Mater.*, 2008, 379, 142–153.

Рентгеновские исследования проведены с использованием оборудования РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО SmPO_4 ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Калашникова А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет) Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: akalash200@gmail.com*

Ортофосфаты редкоземельных элементов с общей формулой $REPO_4 \cdot (nH_2O)$ (RE = лантаноиды, Sc, Y) демонстрируют разнообразные функциональные свойства [1] и являются перспективными материалами для использования в различных областях науки и техники. Ортофосфаты РЗЭ обладают высокой химической стабильностью и устойчивостью, соединения на их основе могут использоваться в качестве матриц для хранения ядерных и других токсичных отходов [2]. Несмотря на большое число публикаций, посвященных изучению ортофосфатов РЗЭ, изучению их поведения в низкотемпературной области уделено недостаточно внимания. Целью работы было получение гидратированного ортофосфата самария со структурой рабдофана и изучение его термического поведения. Данные о температуре фазовой трансформации гидратированного $\text{SmPO}_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана в структуру безводного монацита, а также данные о размерах кристаллитов при термообработке могут быть полезны для разработки методики получения нанокристаллической керамики.

Длительное время считалось (после работы Муни [3 - 4]), что структура рабдофана - гексагональная. При этом были предложены две пространственные группы ($R\bar{3}_121$ и $R6_222$). Недавно, с использованием данных порошковой дифракции синхротрона, кристаллическая структура гидратированного рабдофана была определена как моноклинная (пространственная группа $C2$) [5].

Ортофосфат самария был получен методом осаждения при добавлении водного раствора монозамещенного фосфата аммония к водному раствору нитрата самария. Перемешивание осуществлялось в течение 15 минут, после чего осадок промывался с помощью центрифугирования и высушивался в течение 24 часов при 70°C .

Данные элементного анализа показали, что в образце количество самария больше, чем фосфора ($\text{Sm} : \text{P} = 1,37 : 1$). Это может быть вызвано погрешностью в определении более легкого элемента фосфора методом рентгеноспектрального микроанализа.

Были получены данные ТГ, ДТА и ДСК для полученного образца SmPO_4 (рис. 1). При нагреве образца SmPO_4 наблюдаются широкие эндо – пики: между 50 и 120°C и между 153°C и 187°C , и два узких экзо-пика при температурах около 264°C и 338°C . Первый эндо-пик очень широкий и соответствует испарению сорбированной на поверхности частиц воды, второй широкий эндо-пик соответствует процессу дегидратации частиц со

структурой рабдофана. Следующие два экзо - пика очень узкие и могут соответствовать изменению кристаллической структуры образца.

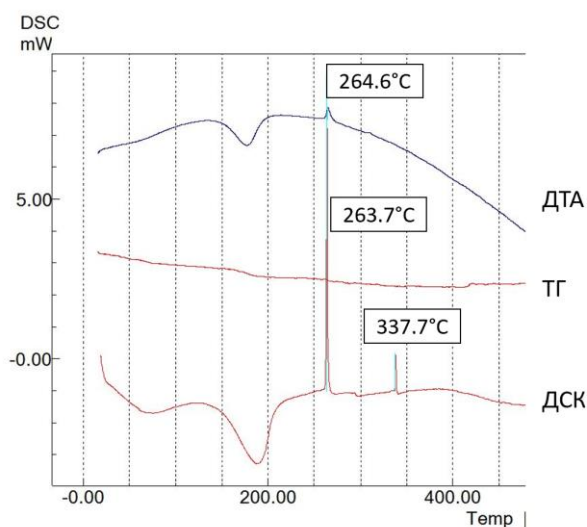


Рисунок 1. Термический анализ образца ортофосфата самария

Кривая ТГ потери веса показывает отдельные стадии; первая стадия происходит при температуре до 100°C и соответствует переходу от $\text{SmPO}_4 \cdot 0,667\text{H}_2\text{O}$ до $\text{SmPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Следующая стадия потери массы наблюдается между 150°C и 198 °C, где происходит потеря массы около 3%, что представляет собой постепенное удаление влаги в результате дегидратации и показывает переход от $\text{SmPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ к безводному SmPO_4 . Это согласуется с другими исследованиями [5].

При температуре около 264°C происходит фазовая трансформация в безводную структурную модификацию SmPO_4 . Следует отметить, что стабилизация неравновесных структурных состояний вследствие вхождения в кристаллическую структуру воды характерна для многих оксидных наночастиц, синтезируемых методами «мокрой химии».

Данные ТГ и ДСК кривых хорошо соответствуют друг другу по температурам.

На рисунке 2 были представлены данные высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии образца SmPO_4 .

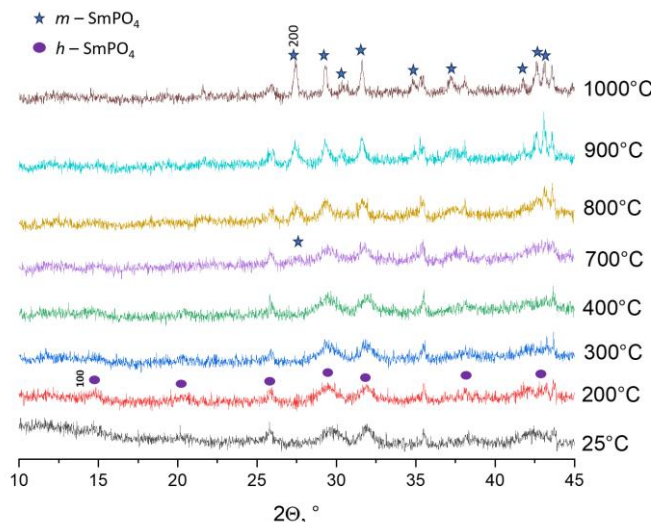


Рисунок 2. Данные высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии для образца SmPO_4

Установлено, что при нагреве до 400 °С значительных изменений в дифракционной картине не наблюдается. Образец имеет структуру рабдофана с размерами кристаллитов около 13 нм. После нагрева до 700 °С фаза рабдофана начинает превращаться в фазу монацита, но интенсивность дифракционных пиков фазы монацита низкая. При температуре нагреве до 800 °С и выше рефлексы моноклинной фазы становятся более интенсивными и более узкими, что свидетельствует о росте размеров кристаллитов фазы монацита с 11 нм при 700°С до 30 нм при 1000°С.

Литература

- [1] Achary, S.N, Bevara S., Tyagi A.K. Recent progress on synthesis and structural aspects of rare-earth phosphates. *Coord. Chem. Rev.*, 2017, 340, 266–297.
- [2] Deschanel X. et al. Swelling induced by alpha decay in monazite and zirconolite ceramics: A XRD and TEM comparative study. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 448(1–3), 184-194.
- [3] Mooney, R. C. Crystal structures of a series of rare earth phosphates. *The Journal of Chemical Physics*, 1948, 16(10), 1003-1003.
- [4] Mooney, R. C. X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification. *Acta Crystallographica*, 1950, 3(5), 337-340.
- [5] Mesbah, A., Clavier, N., Elkaim, E., Szenknect, S., & Dacheux, N. In pursuit of the rhabdophane crystal structure: from the hydrated monoclinic $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667 \text{H}_2\text{O}$ to the hexagonal LnPO_4 (Ln= Nd, Sm, Gd, Eu and Dy). *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 249, 221-227.

Выражаю благодарность О.В.Проскуриной за помощь в трактовке результатов.

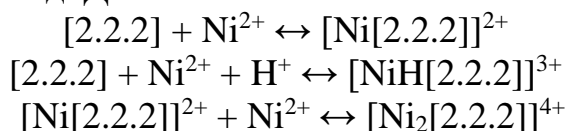
СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ Ni^{2+} С КРИПТАНДОМ[2.2.2] И КОНСТАНТЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ

Католикова А.С., Погодина Е.И.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
E-mail: katolikova17@mail.ru*

Криптанд[2.2.2] – объёмный полициклический лиганд, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$). Размер внутримолекулярной полости криптанада[2.2.2] подходит для размещения небольшого катиона никеля(II).

В работе методом потенциометрического титрования при температуре 298 К и ионной силе $\mu \rightarrow 0$ были определены константы устойчивости моноядерного, протонированного и биядерного комплексов криптанада[2.2.2] с ионом Ni^{2+} в водно-диметилсульфоксидных растворах в диапазоне составов растворителя 0.0÷0.6 мол.д. ДМСО:



Из эксперимента установлено, что устойчивость моноядерного криптата никеля(II) уменьшается с повышением концентрации диметилсульфоксида в растворе, а устойчивость биядерного комплекса возрастает. В области высоких концентраций диметилсульфоксида наблюдается также рост устойчивости протонированного криптата никеля(II). При обработке результатов титрования учитывали протекание реакций протонирования криптанада[2.2.2.], которые были взяты из работы[1].

С помощью литературных данных о растворимости хлорида никеля(II) в смесях вода-ДМСО [2] и значений ΔG° переноса хлорид-иона из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель[3] рассчитаны значения энергии Гиббса переноса иона никеля из воды водно-диметилсульфоксидные смеси. Оценка влияния пересольватации реагентов на изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования показала, что увеличение сольватации иона никеля(II) в смесях воды и диметилсульфоксида приводит к уменьшению стабильности его моноядерного комплекса с криптаном [2.2.2].

Структура криптантных комплексов никеля(II) установлена посредством квантово-химических расчетов *in vacuo*. Образование частиц $[\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}$ и $[\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}$ сопровождается вхождением катионов в полость криптанада[2.2.2] (рис. 1). Для биядерного комплекса никеля(II) предпочтительной оказалась структура, при которой один ион никеля(II) размещается внутри полости макроцикла, второй находится вне полости.

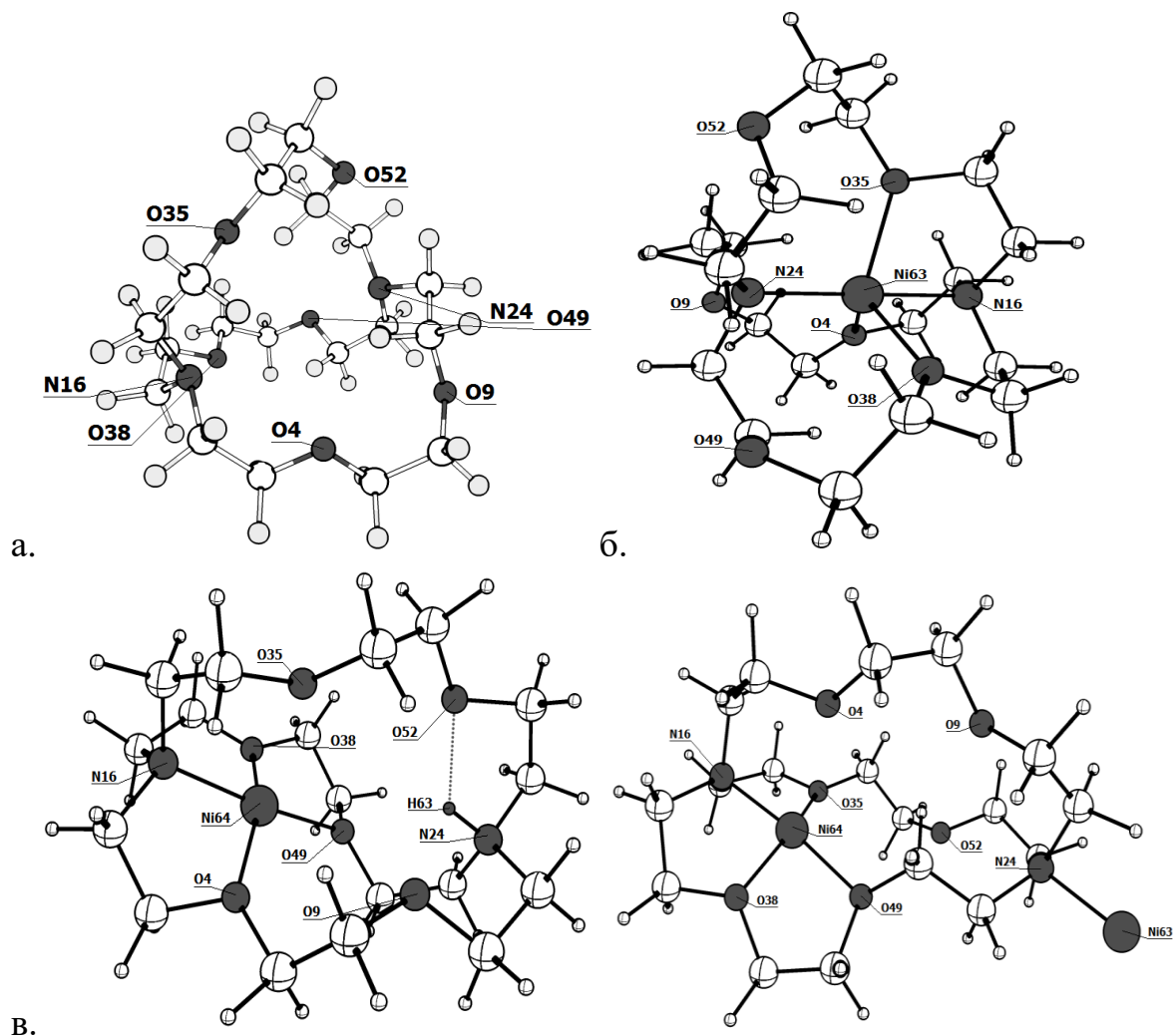


Рисунок 1. Оптимизированные геометрические модели *in vacuo* (а) свободного криптанда[2.2.2], (б) $[\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}$, (в) $[\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}$, (г) $[\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}$

Литература

- [1] Исаева В.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А. // Журн. физич. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 687.
 [2] Горбунов А. О., Цырульников Н. А., Тихомирова А. А., Богачев Н. А., Скрипкин М. Ю., Никольский А. Б., Пестова О. Н. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 4. С. 581.
 [3] Marcus Y. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 9. P. 3880.

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

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{HfSiO}_4\text{-ZrO}_2$

Ковальчук Н.А.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова Российской академии наук, Россия, 199034,
Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

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

Развитие современной науки и техники неразрывно связано с разработкой и исследованием новых материалов, обладающих ценными физическими, физико-химическими, механическими и другими свойствами. Минералоподобная керамика на основе силиката гафния (гафнона) рассматривается как перспективный материал для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов. Рассмотрен новый подход к матрицам с использованием в качестве матриц композитов на основе структуры типа гафнона (циркона).

Для получения керамических композитов на основе силиката гафния (HfSiO_4) и оксида циркония были синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{HfSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, где $x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 0.8$ и 1.0 . Синтез компонентов осуществлялся отдельно с помощью оригинальной золь-гель методики с использованием приема обратного осаждения; полученный коллоидный раствор $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и гелеобразный осадок $(\text{Hf}(\text{OH})_4-\text{H}_2\text{SiO}_3)$ затем смешивали и добавляли раствор аммиака для получения соответствующих композиций в виде гелей.

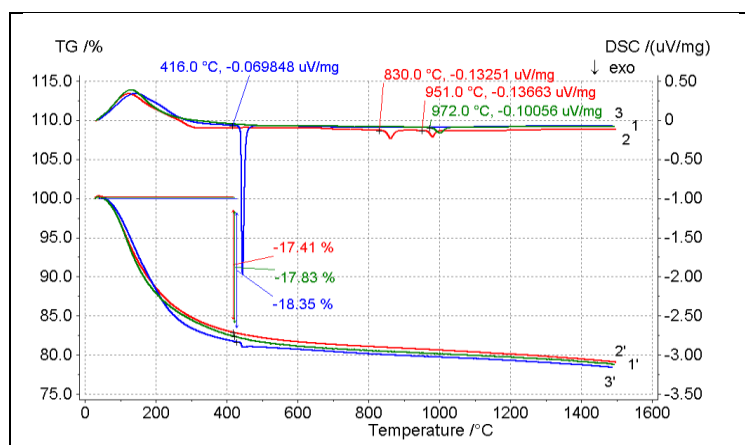


Рисунок 1. Кривые ДСК для: 1 – HfSiO_4 ; 2 – $0,5\text{HfSiO}_4-0,5\text{ZrO}_2$; 3 – ZrO_2 , и соответствующие им кривые ТГ (1', 2', 3')

Преобразования, происходящие в композиционных смесях при нагревании на воздухе до 1500°C показаны на кривых ДСК/ТГ. В первую очередь, это эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы и связанные с удалением воды из образцов и разложением H_2SiO_3 , $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{Hf}(\text{OH})_4$ с

образованием соответствующих оксидов. Эти процессы заканчиваются примерно до 400°C. Далее наблюдаются экзотермические эффекты, не сопровождающиеся потерей массы, которые связаны, по-видимому, с образованием и кристаллизацией нанодисперсных HfSiO_4 и ZrO_2 . Наибольшая потеря массы наблюдается у «чистого» ZrO_2 . Образец $0,5\text{HfSiO}_4-0,5\text{ZrO}_2$ теряет меньше массы, чем гафнон, по-видимому, из-за влияния оксида циркония на кристаллизацию гафнона (рис. 1, 2).

Рентгеновские дифрактограммы исходных композиций $(1-x)\text{HfSiO}_4-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ свидетельствуют о наноразмерности порошков-прекурсоров (рис. 2а). Исходя из данных ДСК/ТГ, наноразмерные порошки предварительно спрессовывали и последовательно прокачивали при 700 и 850°C по 2 ч для получения обезвоженных продуктов. Результаты РФА показывают, что добавление оксида циркония способствует кристаллизации HfSiO_4 (рисунки 2б дифрактограммы 4,5; 2в, дифрактограммы 3–5), в то время как оксид циркония в композициях присутствует в виде рентгеноаморфного продукта, поэтому его рефлексы не отображаются на дифрактограммах (рис. 2в, дифрактограммы 2–5).

Полученные при 850°C высокодисперсные порошки $(1-x)\text{HfSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ запрессовывали в таблетки и спекали при температурах 1000–1300°C по 24 ч для получения керамических композитов.

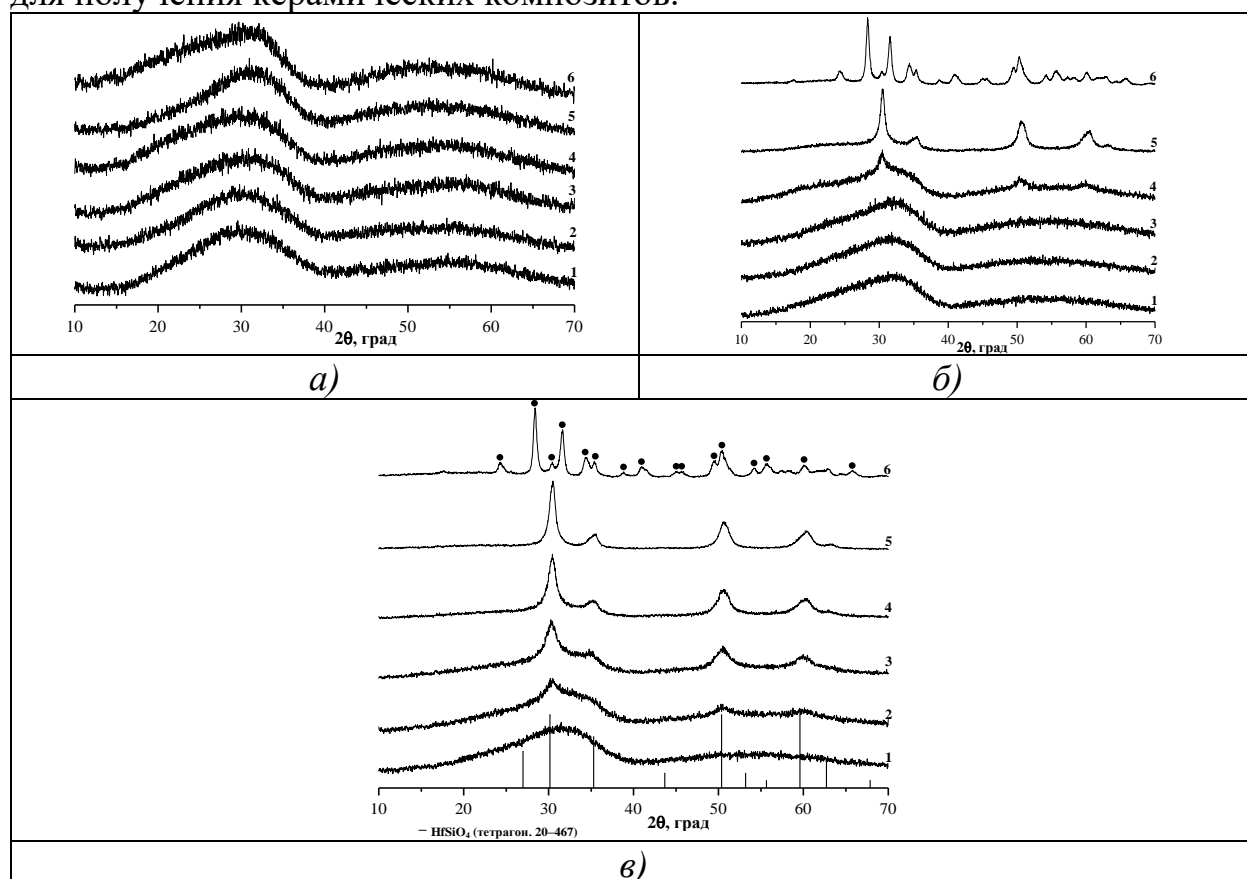


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы: (а) порошки $(1-x)\text{HfSiO}_4-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, синтезированных золь-гель методом; (б) – образцы $(1-x)\text{HfSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ после обжига при 700°C; (в) – образцы $(1-x)\text{HfSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ после обжига при 850°C, для $x = 0,0(1); 0,2(2); 0,5(3); 0,7(4); 0,8(5); 1,0(6)$

Изменения размеров образцов при нагревании видно на dilatометрических кривых (рис. 3). При нагревании примерно до 1200°C образцы не претерпевают усадки. После этой температуры наименьшую усадку демонстрирует гафнон. Для оксида циркония наблюдается переход из стабильной моноклинной фазы в тетрагональную при температуре примерно 1200°C.

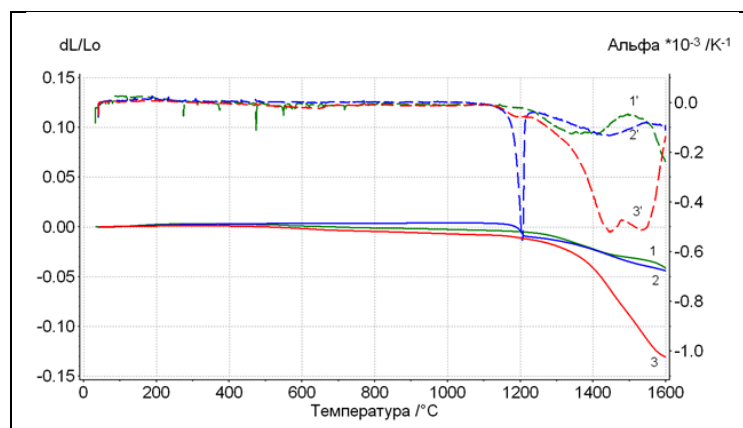


Рисунок 3. Дилатометрические кривые для образцов: 1 – HfSiO_4 ; 2 – $0,5\text{HfSiO}_4+0,5\text{ZrO}_2$; 3 – ZrO_2

Поверхность разрушения некоторых керамических образцов $(1-x)\text{HfSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, спеченных при 1300 °C, показана на рис. 4.

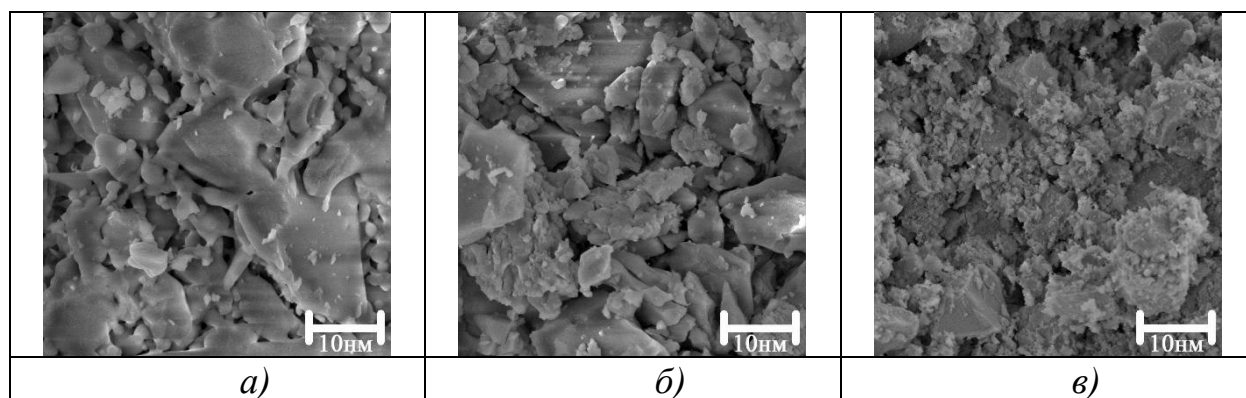


Рисунок 4. Электронные снимки поверхности разрушения керамических образцов (матриц): (а) – HfSiO_4 ; (б) – $0,5\text{HfSiO}_4-0,5\text{ZrO}_2$; (в) – ZrO_2

На снимках можно отметить наличие неопределенной формы зерен, принадлежащих гафнону (рис. 4а,б), и более мелких зерен, принадлежащих оксиду циркония (рис. 4б,в).

Таблица 1. Микротвердость керамических образцов (матриц)
(1-x)HfSiO₄-xZrO₂

Состав образца	Микротвердость, ГПа, ± 0.1		
	Температура термообработки, °С		
	1000	1200	1300
HfSiO ₄	8.9	14.3	18.6
0.8HfSiO ₄ -0.2ZrO ₂	8.4	14.1	18.1
0.5HfSiO ₄ -0.5ZrO ₂	7.9	12.3	16.5
0.3HfSiO ₄ -0.7ZrO ₂	6.8	10.4	15.1
0.2HfSiO ₄ -0.8ZrO ₂	7.2	10.9	15.4
ZrO ₂	7.4	11.5	16.3

Исследование выполнено по бюджетной программе ИХС РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Проект 0081-2022-0008)

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ Cu

Латыпов Р.С.

*Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, 220006,
Минск, ул. Свердлова, 13а
e-mail: latypov@belstu.by*

Перспективной основой для разработки материалов p -ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов является слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, характеризующийся высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, низкой теплопроводностью, а также устойчивостью на воздухе при повышенных температурах [1]. Термоэлектрические характеристики керамики на его основе недостаточно велики для практического применения, однако могут быть улучшены путем допирования или модифицирования $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [2-4], а также применения специальных методов и методик спекания керамики [5,6]. Эффективными модификаторами являются частицы благородных (Ag) [2] и переходных металлов (Co, Cu и др.) [3,4], введение которых в керамику позволяет снизить её пористость, повысить электропроводность и, в целом, улучшить термоэлектрические характеристики образующихся при этом композитов.

В данной работе продемонстрирована возможность улучшения термоэлектрических характеристик керамики на основе слоистого кобальтита кальция путём модифицирования её частицами меди.

Исходный кобальтит кальция получали из карбоната кальция CaCO_3 (ч.д.а) и оксида кобальта Co_3O_4 (ч.) по стандартной керамической технологии [4,5]. Далее порошок делили на две части (образец №1 и образец №2), к одной из которых добавляли 3 мас. % Cu (образец №2) и подвергали помолу в планетарной мельнице Pulverizette 6.0 (Fritsch), после чего обе части прессовали в бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм и спекали на воздухе в течение 6 ч при 1273 К с последующим отжигом в течение 72 ч при 1173 К для восстановления фазового состава [6].

Образцы были охарактеризованы при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD (CuK_α – излучение)), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV), определения кажущейся плотности и пористости керамики, а также исследования её электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S) [4,5]. Фактор мощности керамики (P) рассчитывали по формуле $P = S^2\sigma$.

Согласно результатам РФА, образец №1 был однофазным, а образец №2, помимо фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, содержал микроколичества примесных фаз, которые были идентифицированы нами как $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, Co_3O_4 и CuO (рисунок 1).

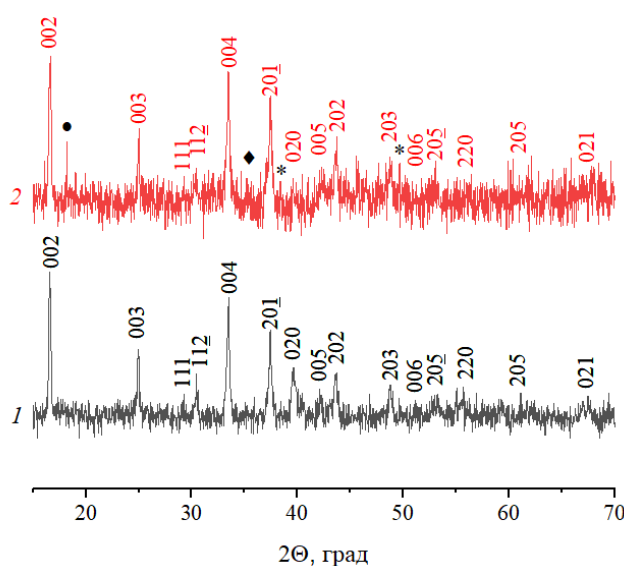


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1) и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3$ мас. % Cu (2), на которых отмечены индексы Миллера фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. * – CuO , ● – Co_3O_4 , ◆ – $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

Кажущаяся плотность образцов № 1 и № 2 составила $3,30$ и $3,85$ г/см³, что отвечает пористости 30 % и 20 % соответственно. Из результатов СЭМ (рисунок 2) видно, что керамика состояла из характерных для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ анизотропных частиц, окристаллизованность и размер которых увеличивались при введении в керамику частиц меди.

Зависимость $\sigma = f(T)$ образцов вблизи комнатной температуры носила металлический характер ($d\sigma/dT < 0$), который в области температур 380-520 К изменялся на полупроводниковый ($d\sigma/dT > 0$), что обусловлено фазовым переходом металл-полупроводник [7], а коэффициент их термо-ЭДС

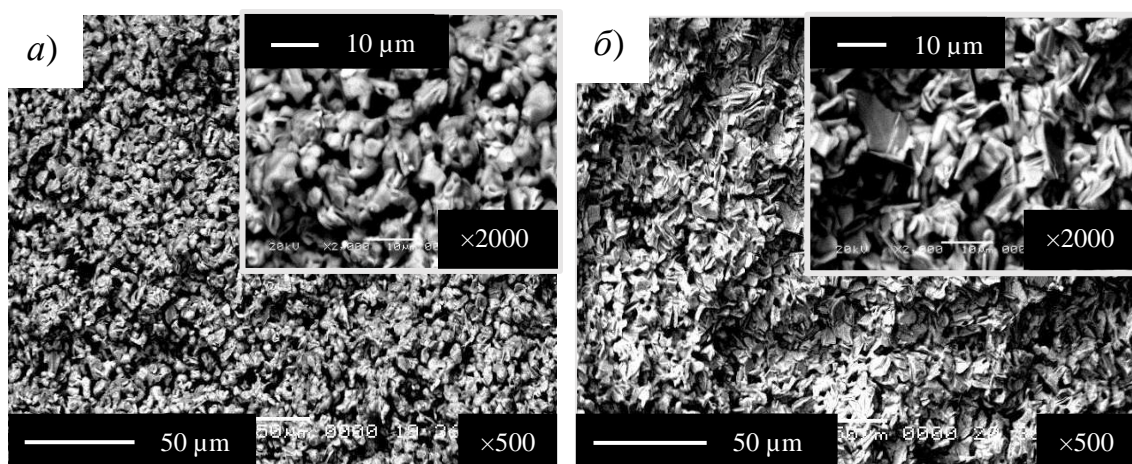


Рисунок 2. Электронные микрофотографии керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (а) и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3$ мас. % Cu (б)

практически линейно возрастал с ростом температуры и был положителен ($S > 0$), из чего следует, что основными носителями заряда являются «дырки» (рисунок 3, а, б). Электропроводность и коэффициент термо-ЭДС образцов увеличивались в 1,9–2,0 раза и на 10–20% соответственно при их модификации медью. Величины энергий активации электропроводности, рассчитанные из зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$, составили 86 и 98 мэВ для образцов №1 и №2 соответственно. Значения фактора мощности с ростом температуры увеличивались и для модифицированного частицами Cu материала были в 1,3–2,0 раза больше, чем для базового образца состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рисунок 3, в).

Вычисленные по методике [8] значения взвешенной подвижности носителей заряда («дырок») для образцов №1 и №2 при комнатной температуре составили

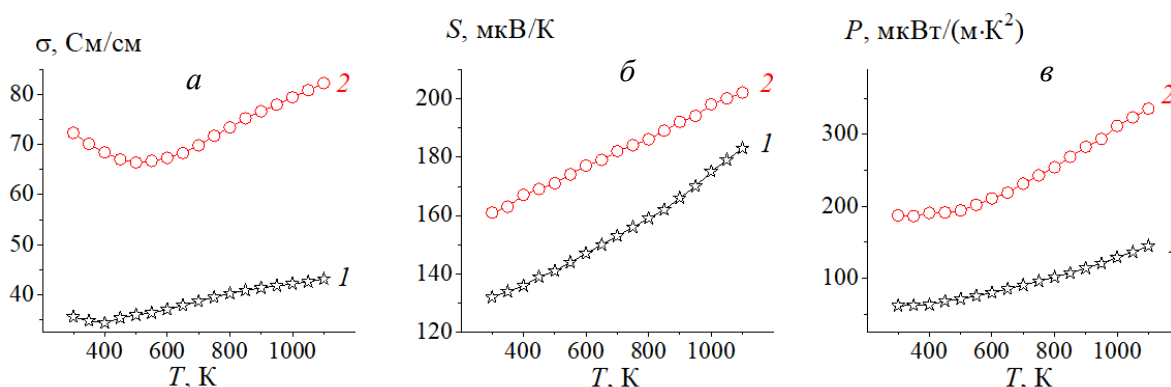


Рисунок 3. Температурные зависимости удельной электропроводности (σ) (а), коэффициента термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1) и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3$ мас. % Cu (2)

9,4 и 20,8 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{c})$ соответственно и уменьшались с ростом температуры. Концентрация основных носителей заряда («дырок») в образцах изменялась в пределах $2,2\text{--}11,7\cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, возрастая с ростом температуры и несколько уменьшаясь при модификации $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ частицами меди.

Литература

- [1] Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. *Research Signpost*, 2002, 255 p.
- [2] Shi Z., Gao F., Xu J. et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, **39**, 3086.
- [3] Constantinescu G., Sarabando A.R., Rasekh Sh. et al. *Materials*, 2020, **13**, 1060.
- [4] Клындюк А.И., Мацукевич И.В., Янек М. и др. *Неорганические материалы*, **56(11)**, 1263.
- [5] Клындюк А.И., Чижова Е.А., Тугова Е.А. и др. *Физ. хим. стекла*, 2020, **46(6)**, 605.
- [6] Katsuyama S., Takiguchi Y., Kaga H. et al. *J. Mater. Sci.*, 2008, **43(10)**, 3553.
- [7] Lin Y.-H., Lan J., Shen Z. et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 07217.
- [8] Snyder G.J., Snyder A.H., Wood M. et al. *Adv. Mater.*, 2020, 2001537.

Автор выражает благодарность руководителю работы доценту кафедры физической, коллоидной и аналитической химии Белорусского государственного технологического университета А.И. Клындюку за постановку задачи, помощь в выполнении эксперимента и обсуждении результатов работы.

СТЕКЛОНАПОЛНИТЕЛЬ СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ПЛОМБИРОВОЧНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SrO}$

Пугачёва С.А.

*ФГБОУ ВО «Российский химико–технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва,
Россия
e-mail: spugcheva@gmail.com*

В настоящее время наиболее распространенными и перспективными пломбировочными материалами являются композиты, состоящие из полимерной матрицы (органический матрикс), неорганического наполнителя и связующего вещества. В отличие от других реставрационных материалов, композиты обладают рядом преимуществ: высокая прочность, которая позволяет использовать их в различных клинических ситуациях; высокие и гибкие эстетические свойства, высокая технологичность; низкая полимеризационная усадка. В качестве неорганического наполнителя используют размельченные частицы алюмосиликатного стекла, кварца, бариевого стекла и других веществ [1].

Клинически существенными свойствами пломбировочных материалов являются требуемая механическая прочность, достаточная рентгеноконтрастность и хорошая инертность по отношению к зубной ткани и окружающим слизистым оболочкам, а также эстетические характеристики, способные согласовать цвет и структуру поверхности пломб. Регулировка цвета может быть выполнена использованием материалом с большей или меньшей прозрачностью, обеспечивая внешнее соответствие оригинальному цвету зуба [2]. Стекло в составе композитов положительно влияет на все характеристики, приведенные выше, поэтому усовершенствование состава стеклонполнителя является перспективным направлением в исследованиях улучшения реставрационных систем.

Целью работы является разработка неорганического наполнителя для стоматологического композитного материала на основе системы $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Был подобран химический состав стекла на основе следующих рассуждений: система алюмоборсиликатного стекла отвечает требованиям высокой химической устойчивости по отношению к различным реагентам и термической стойкости; содержание оксида бора в составе стекла положительно влияет на снижение температуры варки стекла, при этом не ухудшая химическую стойкость; добавление оксида стронция повышает рентгеноконтрастность; диоксид титана увеличивает показатель преломления и химическую стойкость [3].

Полученный состав стекла: $50\text{SiO}_2\text{-}21\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{SrO}\text{-}11\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{TiO}_2\text{-}1\text{ZrO}$ мол. % (SBSr1).

Варку стекла состава SBSr1 осуществляли в корундовом тигле при температуре $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в электрической печи вертикального типа в течение 60 мин. После выработки стекломассы в металлическую форму стекло отжигали

в термостате при температуре 550 °С в течение 4 часов. Далее были измерены физико-химические свойства образца. Путём гидростатического взвешивания была определена плотность стекла $\rho=2644 \text{ кг/м}^3$; на рефрактометре Аббе измерен показатель преломления $n_D=1,5456$; был проведён рентгенофазовый анализ (РФА): порошковая рентгенограмма показала широкую диффузную полосу, характерную для аморфных структур («аморфное гало»), результат отображён на рис.1.

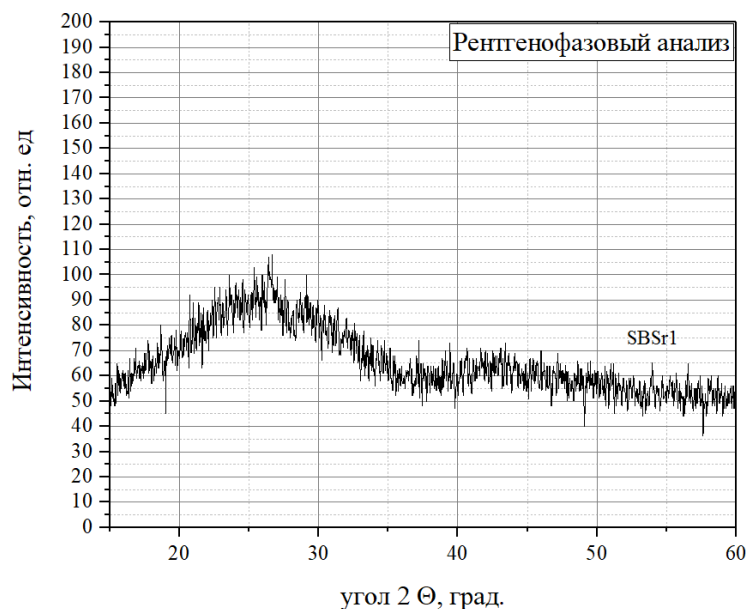


Рисунок 1. Рентгенофазовый анализ стекла состава

Исследование термического поведения стекла было осуществлено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Термограмма показала отсутствие кристаллизационных пиков, рис.2.

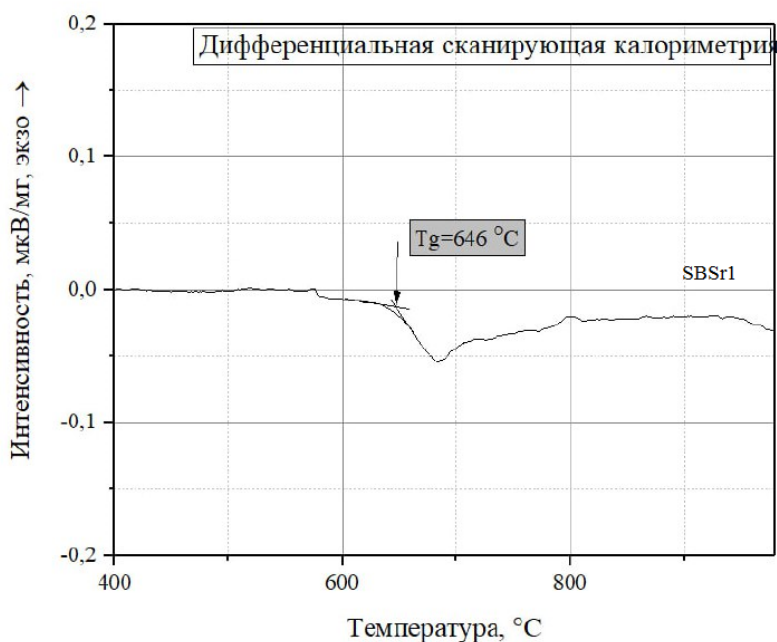


Рисунок 2. Кривая ДСК стекла состава SBSr1

Результаты испытаний образца данного состава показывают возможность его использования в качестве стеклонеполнителя для стоматологических пломб.

Литература

- [1] Современные материалы в стоматологии: учеб. пособие / Сост.: А.И. Булгакова, И.В. Валеев, Ф.Р.Хисматуллина, Л.М.Хазиева, И.Р. Шафеев – Уфа: Изд-во ГБОУ ВПО БГМУ Минздрава России, 2014. – 174с
- [2] Пат. 4177563 Соединенные Штаты Америки, МПК А61К 6/08, А61К 6/02, А61К 6/083. Dental filling material/ № 05907639; заявл. 19.05.1978; опубл. 11.12.1979/ Bayer Aktiengesellschaft – 5с
- [3] Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат, 1983.– 432 с.

ГРАНИЦА ПРОПУСКАНИЯ СТЕКОЛ С КРИСТАЛЛАМИ CsPbBr_3 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ ОТЖИГА

Седегова Т.Ю.

*Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29
e-mail: TatianaSedegova@yandex.ru*

Люминофоры являются предметом многочисленных научных исследований на протяжении уже нескольких лет. Люминисцирующие материалы эксплуатируются в солнечных элементах, плазменных дисплеях, конвекторах излучения, светоизлучающих диодах и т.п. [1]. Высоким потенциалом для описанного применения обладают галогенидные перовскиты (ГП) благодаря своим уникальным свойствам: высокому квантовому выходу люминесценции, высокой толерантности к дефектам и высокому коэффициенту поглощения [2].

При своих выдающихся достоинствах ГП обладают существенным недостатком – они деградируют под воздействием света, кислорода и влаги окружающей среды всего за несколько часов. С целью защитить нанокристаллы от внешнего воздействия их растят в растворах или твердотельной матрице [3].

Материал для нуклеации в нем люминисцирующих структур должен обладать прозрачностью в эксплуатируемом диапазоне длин волн, в данном случае это видимый диапазон. Также крайне желательны такие свойства матрицы, как устойчивость к кристаллизации, высокая химическая стойкость и не очень высокая температура стеклования чтобы при синтезе галогены не улетели из расплава. По данным критериям было выбрано боросиликатное стекло [4].

Для нуклеации в стекле ГП образцам необходимо дать дополнительную энергию, поэтому производится их термический отжиг при температуре, близкой к температуре стеклования матрицы.

ГП являются полупроводниковыми кристаллами, меняющими положение границы фундаментального поглощения в зависимости от их времени отжига [5], данный параметр вещества важно контролировать для его последующего применения в оптических устройствах.

В представленной работе приводятся результаты исследования зависимости положения границы пропускания боросиликатных стекол с ГП CsPbBr_3 от их времени отжига.

Получали образцы стеклообразной системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO-NaBr}$ традиционным синтезом в муфельной печи при температуре $T=1200^\circ\text{C}$, ГП формировались из PbBr_2 , NaBr , CsNO_3 .

В результате проведенного исследования были получены спектры пропускания боросиликатных стекол с ГП при разной длительности их отжига и выявлена зависимость изменения длины волны перехода с изменением длительности отжига образца.

Литература

- [1] Luminescence characterization of Eu³⁺ doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for visible red emission applications / K. Swapna, S. Mahamuda, A. S. Rao [et al.] // Journal of Luminescence. – 2014. – Vol. 156. – P. 80-86.
- [2] CsPbBr₃-Based Nanostructures for Room-Temperature Sensing of Volatile Organic Compounds / X. Xu, S. Wang, Y. Chen [et al.] // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2022. – Vol. 14. – № 34. – P. 39524-39534.
- [3] Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr₃: A new material for high-energy radiation detection / C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, J. A. Peters [et al.] // Crystal Growth and Design. – 2013. – Vol. 13. – № 7. – P. 2722-2727.
- [4] Ojovan M. I., Lee W. E. Immobilisation of radioactive wastes in glass //An introduction to nuclear waste immobilisation. – 2005. – С. 213-249.
- [5] Long-wavelength pass filter using green CsPbBr₃ quantum dots glass / X. Zhang, M. Lin, L. Guo [et al.] // Optics and Laser Technology. – 2021. – Vol. 138. – № August 2020. – P. 106857.

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

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО Теллурида $\text{NbFe}_{1+x}\text{Te}_3$

Степанова А.В.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва,
Ленинское горы 1с3
e-mail: ann.stepanova.2001@outlook.com*

В последнее время всё большее внимание научного сообщества привлекают 2D магнитные материалы [1]. Такой интерес обусловлен уникальной взаимосвязью транспортных и магнитных свойств, а также возможностью получения спин-поляризованного электрического тока. Гетероструктуры на основе 2D ферромагнитных материалов являются наиболее перспективными кандидатами для создания новых устройств спинтроники, таких, например, как магниторезистивная оперативная память (MRAM), которая в сравнении с классическим аналогом на основе полупроводников обладает энергонезависимостью, значительно более высокой плотностью и скоростью записи данных [2]. В то же время, фундаментальные исследования структуры и свойств подобных соединений важны для понимания природы магнетизма в 2D пределе.

Среди множества двухмерных ферромагнетиков особое место занимают халькогениды переходных металлов, именно этому классу соединений сейчас посвящается большое число исследований, на их основе создаётся множество различных устройств. По своему поведению теллуриды во многом отличаются от сульфидов и селенидов, что вызывает дополнительный интерес к их изучению [3].

Одним из достаточно детально изученных представителей двухмерных теллуридов, содержащих тяжёлый 5d элемент, является $\text{TaFe}_{1+x}\text{Te}_3$. Его структура содержит слои, состоящие из искажённых октаэдров Ta@Te_6 и тетраэдров Fe@Te_4 , соединённых общими рёбрами [4,5]. Такие слои, ограниченные атомами теллура, связаны друг с другом только слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями, а между ними располагается частично заселённая позиция железа. Результаты исследований свойств этого соединения говорят о наличии антиферромагнитного упорядочения ($T_N \approx 200$ К), имеющего вид волны спиновой плотности [6], а также существенной магнитной анизотропии [7] и металлической проводимости. Интересно, что тип магнитного упорядочения внутри одного слоя отличается от типа магнитного упорядочения между несколькими слоями [6,8].

Для $\text{TaFe}_{1+x}\text{Te}_3$ известно изоструктурное соединение, содержащее ниобий – $\text{NbFe}_{1+x}\text{Te}_3$ [9], однако несмотря на то, что оно впервые было получено более 30 лет назад, в литературе нет полного и систематического исследования его свойств и структуры. В настоящей работе проведён синтез высококачественных монокристаллов данного соединения методом химических транспортных реакций с использованием йода в качестве транспортного агента. Уточнение структуры методом Ритвельда по данным

порошковой рентгеновской дифракции перетёртых кристаллов позволило получить усреднённую модель кристаллической структуры. Исследование с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии помогло более прецизионно изучить сложную локальную структуру данного соединения и позволило обнаружить неизвестные ранее детали строения межслоевого пространства. Результаты измерений магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности говорят о наличии антиферромагнитного перехода при $T_N = 179$ К и выраженного ферромагнитного гистерезиса, который наблюдается при низких значениях температуры и напряжённости приложенного магнитного поля. Кроме того, полученные данные позволяют сделать предположение о возможном сосуществовании упорядоченного антиферромагнитного состояния и состояния спинового стекла [10].

Литература

- [1] Gibertini M., Koperski M., Morpurgo A.F. et al. *Nat. Nanotechnol.*, 2019, **14**, 408–419.
- [2] Yang H., Valenzuela S.O., Chshiev M. et al. *Nature*, 2022, **606**, 663–673.
- [3] Su J.W., Liu K.L., Wang F.K. et al. *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, **6**, 1900741.
- [4] Badding M.E., Li J., DiSalvo F.J., et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, **100**, 313–324.
- [5] Neuhausen J., Potthoff J., Tremel W., et al. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1993, **48**, 797–811.
- [6] Liu R.H., Zhang M., Cheng P., et al. *Phys. Rev. B*, 2011, **84**, 184432.
- [7] Rajeswari R.C., Samik D., Chandan P., et al. *Phys. Rev. Mater.*, 2022, **6**, 084408.
- [8] Ke X., Qian B., Cao H., et al. *Phys. Rev. B*, 2012, **85**, 214404.
- [9] Li J., McDonnell S.L., McCulley F. *Journal of Alloys and Compounds*, 1993, **197**, 21–24.
- [10] Verchenko V.Yu., Stepanova A.V., Bogach A.V., Kirsanova M.A., Shevelkov A.V. *Dalton Transactions*, 2023, **52**, 5534–5544.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10019. Автор выражает благодарность своему научному руководителю В.Ю. Верченко за постоянное внимание к работе и ценные замечания, Богачу А.В. за содействие в проведении измерений магнитных свойств и Шевелькову А.В. за координирование всех исследовательских процессов. Автор благодарит Сколковский институт науки и технологий и Кирсанову М.А. за предоставленную возможность изучения образцов на просвечивающем электронном микроскопе и помощь в интерпретации полученных экспериментальных данных.

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕНООБРАЗНОГО ПЕРОВСКИТА TbFeO₃, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ

Тиханова С.М.

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

Перовскитоподобные материалы на основе TbFeO₃ представляют значительный научный интерес вследствие развитых магнитных и диэлектрических свойств, вызванных сильным взаимодействием между катионами Tb³⁺ и Fe³⁺ [1]. Уникальные структурные и электромагнитные параметры позволяют использовать вещества этого типа в производстве СВЧ-керамики, магнито-восстанавливаемых катализаторов, магнитных устройств, электрохимических накопителей водорода.

Известно, что TbFeO₃ со структурой перовскита был синтезирован твердофазным методом, методом зонной плавки, золь-гель методом, микроволновым методом, и сонохимическим методом. Однако, современные подходы имеют некоторые недостатки, в том числе сложность и многостадийность процесса, высокое потребление энергии и т. д. Относительно небольшое количество работ посвящено одностадийному получению наночастиц TbFeO₃ методом растворного горения [2].

Этот метод позволяет управлять структурой образца, варьируя условия синтеза и получать чистый продукт в одну стадию. Дополнительным преимуществом метода растворного горения является высокая удельная поверхность и пористая морфология его продуктов, что делает перспективным потенциальное применение в фотокатализе, кроме того, магнитные свойства позволяют создавать магнитоуправляемые материалы.

Образцы были получены методом растворного горения. В ходе синтеза нитраты соответствующих металлов и глицин были растворены в дистиллированной воде при постоянном перемешивании и нагреты до испарения воды и самовоспламенения реакционной смеси, приводящего к образованию темно-коричневого пенообразного вещества. Исследование комплексом физико-химических методов показало, что полученный образец представляет собой однофазный феррит тербия TbFeO₃ (ICSD#189730, *Pbnm*), имеющий структуру перовскита, обладает высокопористой пенообразной морфологией и мезопористой структурой. Также были исследованы магнитные свойства полученного вещества.

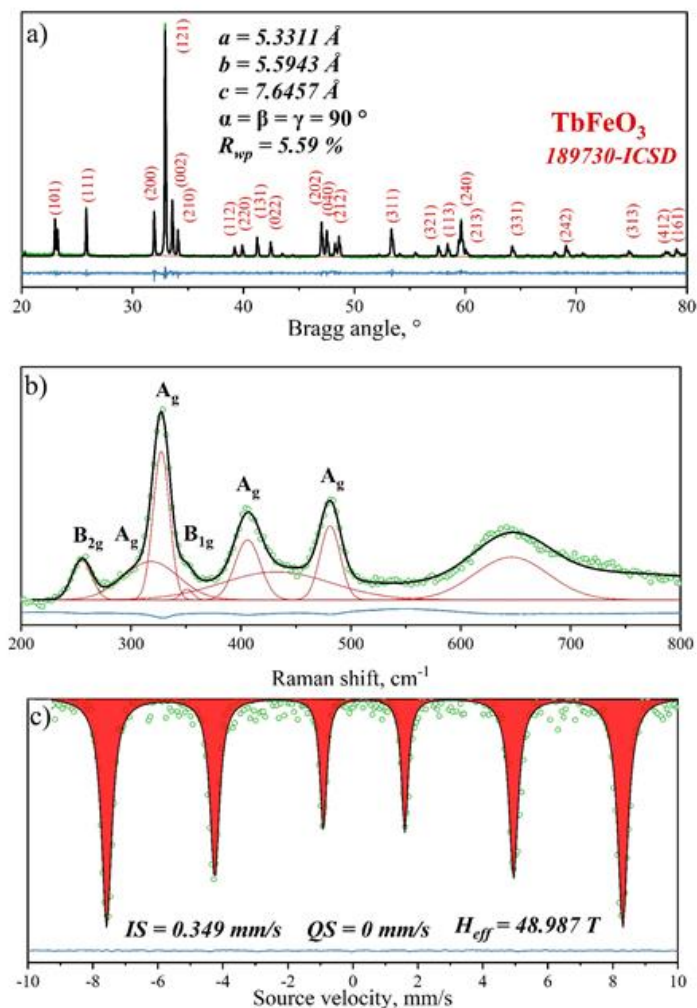


Рисунок 1. Порошковая рентгенограмма (а), спектр комбинационного рассеяния (б) и ^{57}Fe Мессбауэровский спектр при $T = 294 \text{ K}$ (в) TbFeO_3

Было показано, что TbFeO_3 со структурой перовскита может быть получен в результате одностадийного синтеза методом растворного горения. Пенообразная морфология и мезопористая структура образца, а также выраженные магнитные свойства делают его перспективным материалом для магнитоуправляемых фотокатализаторов.

Литература

- [1] Far-IR magneto spectroscopy of magnons and electromagnons in TbFeO_3 single crystals at low temperatures / T. N. Stanislavchuk, Y. Wang, S. W. Cheong, A. A. Sirenko // *Physical Review B*. – 2017. – Т. 95. – № 5. – С. 1-11.
- [2] Facile combustion synthesis of TbFeO_3 nanocrystals with hexagonal and orthorhombic structure / K. D. Martinson, V. A. Ivanov, M. I. Chebanenko [и др.] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2019. – Т. 10. – № 6. – С. 694-700.

Автор благодарит своего научного руководителя Попкова Вадима Игоревича за помощь в интерпретации и обсуждении результатов работы.

ВЛИЯНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ $GdFe_{0,6}Cr_{0,4}O_3$

Торгаева А.Н.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Республика Казахстан,
г. Алматы, 050038, пр. аль-Фараби, 71
arajlymtorgaeva9@gmail.com

Для восстановления окружающей среды, в том числе для обеззараживания водных источников, используется множество методов. Фотокатализ и реакции Фентона являются ведущими направлениями в области очистки воды от органических загрязнений [1].

Соединения редкоземельных элементов с перовскитной структурой $LnA_{1-x}B_xO_3$ вызывают большой интерес в качестве фотокаталитических материалов в видимом свете. Наличие этого свойства объясняется особенностью их кристаллической структуры [2].

Цель данного исследования заключается в определении влияния пероксида водорода на фотокаталитическую активность соединения $GdFe_{0,6}Cr_{0,4}O_3$ (GFCO) с перовскитной структурой, полученного методом высокотемпературного твердофазного синтеза, а также в выявлении основных отличий фотокатализа от реакции Фентона..

Образцы были получены высокотемпературным твердофазным методом.

Данные рентгеновской дифрактометрии образцов приведены на рис. 1. Дифрактограмма соответствует орторомбической системе $Pbnm$. Смещение основного пика от $GdFeO_3$ связано с разницей ионных радиусами Fe^{3+} (ионные радиусы $0,645 \text{ \AA}$ в координации VI) по сравнению с замещенным Cr^{3+} (ионные радиусы $0,615 \text{ \AA}$ в координации VI).

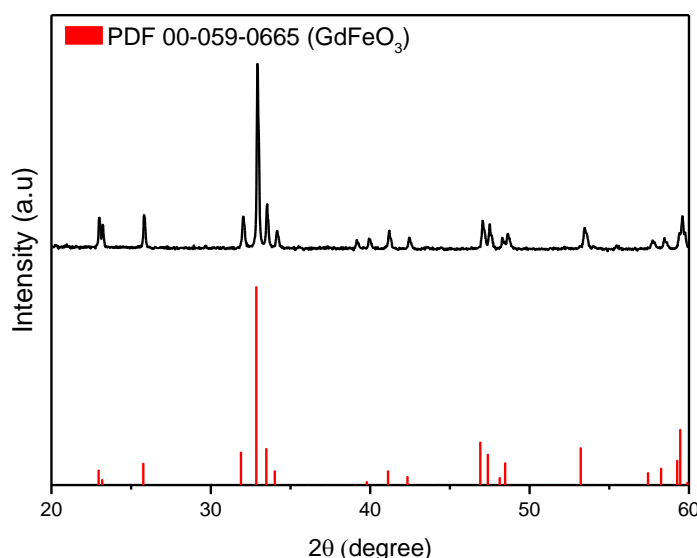


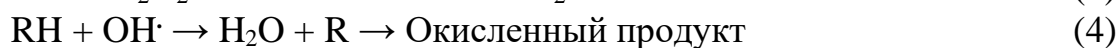
Рисунок 1. Рентгеновская дифрактограмма GFCO

Фотодеградация RhB на GFCO в зависимости от времени показана на рисунке 2, где видно что чистый GFCO не проявляет фотокаталитической активности. После выдерживания системы GFCO/ H_2O_2 /RhB в темноте после

установления адсорбционно-десорбционного равновесия начальное поглощение увеличивалось в присутствии пероксида водорода. После установления равновесия через 240 мин происходит снижение концентрации красителя до 30% без освещения. Из этого следует, что GFCO действительно действует как гетерогенный катализатор типа Фентона.

Гетерогенная фотокаталитическая деградация RhB подчиняется, по-видимому, кинетике псевдопервого порядка. Константа скорости «k» для фотокатализатора GFCO в присутствии H₂O₂ без освещения составляет около 0,89*10⁻³ мин⁻¹, а для GFCO+H₂O₂+hν увеличивается до 3,9*10⁻³ мин⁻¹.

Как сообщалось ранее, наноразмерные соединения на основе железа могут катализировать активацию H₂O₂ с образованием радикалов OH посредством реакции Фентона, что приводит к усиленному разложению органических загрязнителей [3]:



Когда небольшое количество H₂O₂ было введено в суспензию системы GFCO/RhB, межфазные атомы Fe (обозначенные как: FeIII) GFCO могли реагировать с H₂O₂ с образованием радикалов OH посредством реакции типа Фентона (реакции 1-3). Тем временем в наночастицах GFO при освещении видимым светом формировались фотогенерированные электронно-дырочные пары. Таким образом, электроны легко захватывались H₂O₂ с образованием радикалов OH. Очевидное увеличение эффективности удаления RhB при добавлении H₂O₂ можно объяснить синергическим эффектом фотокаталитического окисления полупроводников и гетерогенной реакции Фентона.

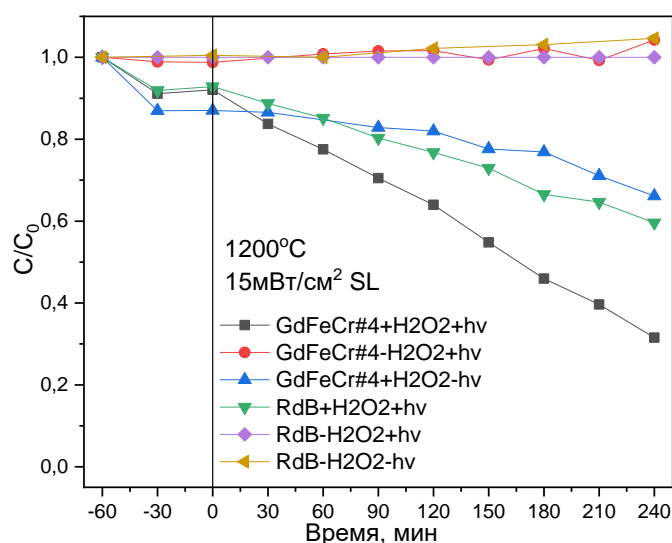


Рисунок 2. Эффективность фотодegradации RhB в зависимости от времени облучения в различных условиях

В результате установлено, что соединение $GdFe_{0,6}Cr_{0,4}O_3$ со структурой перовскита проявляет фотокаталитические свойства типа Фентона, который усиливает фоторазложение органических красителей при добавлении пероксида водорода в видимом свете.

Литература

- [1] Dong C., Xing M., Zhang J.: Recent Progress of Photocatalytic Fenton-Like Process for Environmental Remediation. *Frontiers in Environmental Chemistry*, 2020 . 673-4486
- [2] Pushkar K., Zhong C.: A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts. *Molecules*, 2014 . 1420-3049
- [3] Aref S., Mahdi S.F.: A critical review in Fenton-like approach for the removal of pollutants in the aqueous environment. *Environmental Challenges*, 2022. 100534

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, доктору PhD Кенес К.М. за руководство и поддержку в процессе подготовки, а также PhD докторанту Оразов Ж. за ценные советы при проведении экспериментов по определению фотокаталитических свойств.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ В СИСТЕМЕ GdPO₄-YPO₄

Яковлева А.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия,
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
e-mail: yakovleva2001@inbox.ru*

Интерес к материалам на основе ортофосфатов РЗЭ (*RE*) связан с их уникальными физико-химическими свойствами: высокая температура плавления ($T_{пл}=1900-2300$ °С) [1], небольшая растворимость в водных и агрессивных средах, высокая изоморфная ёмкость по отношению к ионам RE^{3+} , Bi^{3+} , V^{5+} , Pu^{3+} , ^{228}Ac , [2,3]. Многокомпонентные материалы на основе $REPO_4$ находят применение в люминесценции, теплоизоляционной и иммобилизационной керамики [4,5]. В данной работе проведено исследование влияния температуры отжига на фазовый состав образцов в системе GdPO₄-YPO₄.

В качестве исходных реактивов использовали нитрат гадолиния Gd(NO₃)₃·6H₂O (хч), нитрат иттрия Y(NO₃)₃·6H₂O (хч) и монозамещённый фосфат аммония NH₄H₂PO₄ (хч). Синтез осуществляли методом осаждения при комнатной температуре, при pH=1 в течение 15 минут при постоянном перемешивании. Затем образцы промывались до pH=7, высушивались и измельчались в агатовой ступке. Хорошо высушенные порошки прессовались при $P \leq 1$ бар и отжигались в следующих режимах: 7 суток при 1000 °С, 5 суток при 1200 °С и 2 суток при 1400 °С. Образцы Gd_{1-x}Y_xPO₄ (x=0...1) исследовались методами РФА и СЭМ. Образцы, полученные при $T=1000-1400$ °С, содержат фазы переменного состава со структурами монацита, ксенотима и ангидрита.

Литература

- [1] Bondar I. A., Mezentseva L. P. Single crystals of rare-earth oxides: Constitution and properties: Progress in Crystal Growth and Characterization., 1988, 16, 81–141.
- [2] Mathur A., Halappa P., Shivakumara C. Synthesis and Characterization of Sm³⁺ Activated La_{1-x}Gd_xPO₄ Phosphors for White LEDs Applications: J. Mater. Sci. Mater. Electron., 2018, 29(23), 19951–19964.
- [3] Mikhailova P., Burakov B., Eremin N. et al. Plutonium-Doped Monazite and Other Orthophosphates – Thermodynamics and Experimental Data on Long-Term Behavior: Sustainability., 2021, 13(3), 1203.
- [4] Li W., Ding X., Meng C. et al. Phase structure evolution and chemical durability studies of Gd_{1-x}Yb_xPO₄ ceramics for immobilization of minor actinides.: Journal of Materials Science., 2018, 53(9), 6366–6377.
- [5] Wu J., Liu C., Jia H. et al. Optical properties, energy transfer and thermal stability of spherical nano-phosphor YPO₄:Eu³⁺:Sm³⁺: Journal of Luminescence., 2022, 245, 16 p.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 21-13-00260).

Секция 3.2

ПОЛИМЕРНЫЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ НАНОКОМПОЗИТЫ

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ТИПА NAFION МОДИФИЦИРОВАННЫХ СШИТЫМ ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ

Вавилова В.Д.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: mao232698916@mail.ru

В настоящее время глобальной мировой задачей является защита окружающей среды, что предопределило развитие исследований для новых технологий в области преобразования энергии. Особый интерес представляет получение гибридных мембран на основе перфторированных функционализированных сульфокислотными группами протонопроводящих полимеров для использования в составе топливных элементов различного типа. Исследования в этой области направлены на модификацию химической структуры мембран с целью улучшения комплекса физико-химических, электрохимических, диффузионных, теплофизических свойств, возможности увеличения необходимого влагосодержания мембран при повышенных температурах.

Однако такие мембраны обладают также высокой проницаемостью для метанола и, кроме того, большой стоимостью, что свидетельствует о необходимости их модификации. С этой целью был выбран поливиниловый спирт (ПВС), что обусловлено его высокой гидрофильностью и способностью удерживать воду при высоких температурах. Сшивка ПВС поперечными связями позволяет регулировать водопоглощение, степень набухания, термическую, химическую и механическую стабильность полимера [1,2].

В качестве базового перфторированного сульфокислотного сополимера для получения композиционных мембран был использован сополимер типа Nafion (LSC), полученный водно-эмульсионным методом с эквивалентной массой 1030 г-экв/моль $-SO_3H$ групп. Использовали ПВС с ММ = 60 кДа. В качестве сшивающих агентов для ПВС использовали глутаровый альдегид (ГА) или эпихлоргидрин (ЭХГ). На рисунке 1 приведены реакция сшивки и структурная формула ПВС, сшитого ГА, а на рисунке 2 — реакция сшивки и структурная формула ПВС, сшитого ЭХГ.

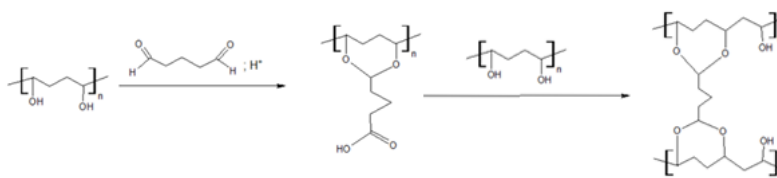


Рисунок 1. Реакция сшивки и структурная формула ПВС, сшитого с помощью ГА

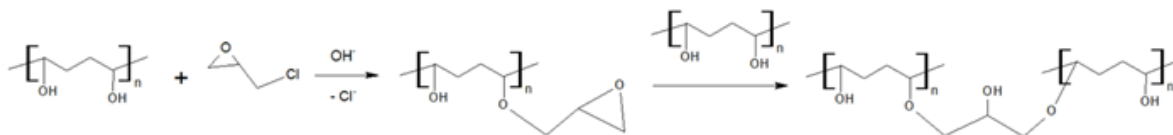


Рисунок 2. Реакция сшивки и структурная формула ПВС, сшитого с помощью ЭХГ

Методами ТГА и ДТГ проведен анализ термической стабильности образцов мембран LSC-ПВС, сшитых ГА и ЭХГ. Выявлены три основных этапа термической деструкции образцов мембран. Основное значение имеет этап в температурной области 250-400°C, на котором активная потеря масс связана с процессом десульфирования. Начало этого процесса определяет термическую стабильность исследуемых мембран. Как можно видеть на рис. 4, происходит снижение температуры максимальной скорости процесса термодеструкции сульфокислотных групп относительно исходной мембраны LSC (336,3°C) для мембраны LSC-ПВС-ЭХГ и рост температуры для мембраны LSC-ПВС-ГА (326.5 и 343.7°C, соответственно).

Результаты структурных исследований мембран LSC-ПВС с различными сшивающими агентами представлены на рисунке 3. Дифрактограммы мембран характеризуются кристаллическим рефлексом при угле рассеяния $2\theta=17.5$ град и аморфным гало при $2\theta=38.0$ град. Это означает, что в процессе формирования композиционных мембран с разным содержанием ПВС сохраняется структура исходной мембраны LSC, которая меняется незначительно при увеличении содержания ПВС в композите.

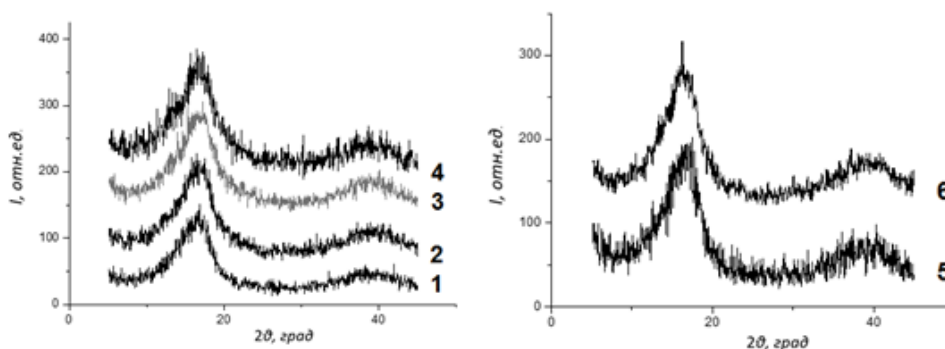


Рисунок 3. Дифрактограммы мембран а) LSC (1); LSC + 1% ПВС, сшитого ГА (2); LSC + 2.5% ПВС, сшитого ГА (3) ; LSC + 5% ПВС, сшитого ГА (4); б) LSC + 2.5% ПВС, сшитого ЭХГ (5); LSC + 5% ПВС, сшитого ЭХГ (6)

Топография поверхности полученных композиционных мембран изучена методом АСМ. На рисунке 4 приведены изображения поверхности пленок LSC-ПВС с различным содержанием ПВС, сшитых ГА.

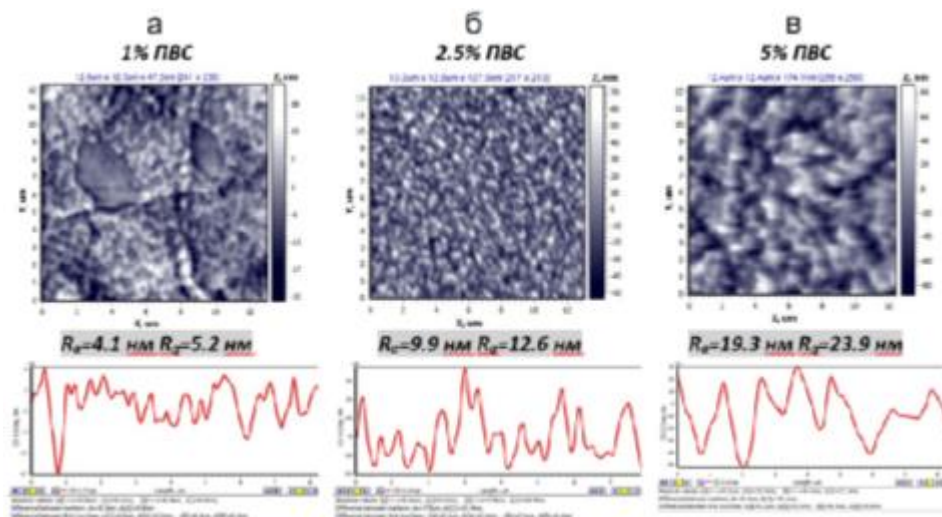


Рисунок 4. АСМ изображения образцов LSC-ПВС, сшитых с помощью ГА:
а) 1% ПВС; б) 2,5% ПВС; в) 5% ПВС

Наблюдается устойчивый и явный рост шероховатости поверхности образцов с увеличением содержания сшитого ПВС: от 4.1 до 19.3 нм. В случае же сшивки ЭХГ наблюдается аномальный рост шероховатости при увеличении содержания ПВС. Так, при увеличении содержания сшитого ПВС от 1 до 2.5% значение шероховатости увеличивается от 1.9 нм до 17.7 нм. Дальнейшее увеличение содержания сшитого ПВС приводит к снижению параметров шероховатости до 5.4 нм.

Введение ПВС в количестве 1-5 масс% в состав композиционной мембраны почти не влияет на протонопроводящие свойства.

На основании полученных данных можно предположить, что сформированные композиционные материалы являются полу-ВПС, характеризующимися структурно-морфологическими свойствами, существенно отличными от свойств исходных полимерных компонентов.

Литература

- [1] Иванчев С.С., Лихоманов В.С., Примаченко О.Н., Хайкин С.Я., Барабанов В.Г., Корнилов В.В., Одинокоев А.С., Кульвелис Ю.В., Лебедев В.Т., Трунов В.А. Научные основы новой технологии получения перфторированного полимерного электролита для топливных элементов// Мембраны и мембранные технологии, 2012. Т. 2. № 1. С. 3-12.
- [2] Primachenko O. N., Odinokov A. S., Marinenko E. A., Kulvelis Yu. V., Barabanov V. G., Kononova S. V. Influence of sulfonyl fluoride monomers on the mechanism of emulsion copolymerization with the preparation of proton-conducting membrane precursors // Journal of Fluorine Chemistry 2021, V. 244, No 4, P. 109736.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю С.В. Кононовой за постоянное внимание к работе и ценные замечания, а также сотрудникам Института высокомолекулярных соединений РАН: О.Н. Примаченко, Е.А. Мариненко, Г.Н. Губановой, М.Э. Вылегжаниной, В.К. Лаврентьеву за существенную помощь в ее выполнении.

ПОЛУЧЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ МЕТОДОМ «ПСЕВДОЖИВОЙ» ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ В ПРИСУТСТВИИ КСАНТАТА

Казаренко Ю.С.

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

В настоящее время все большее внимание исследователей привлекает «псевдоживая» радикальная полимеризация, одним из вариантов которой является радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации. Такой процесс позволяет получать полимеры заданного строения с узким молекулярно-массовым распределением (малой полидисперсностью) [1,2].

В данной работе поставлена задача получить статистический сополимер N-винилсукцинимида (ВСИ) и N-винилпирролидона (ВП) с эквимольным соотношением звеньев, используя для управления процессом реакцию передачи цепи на ксантат (дитиокарбонат). Таким образом, в работе использовали ВСИ и ВП (в качестве мономеров), динитрил азобисизомаасляной кислоты (ДАК, инициатор), O-этил S-(бензил)ксантат (агент обратимой передачи цепи), а также 1,4-диоксан (в качестве растворителя) в количествах, приведенных в таблице 1.

Таблица 1. Мольные соотношения и количества используемых реагентов

	ВСИ	ВП	ДАК	Агент обратимой передачи цепи
Молекулярная масса, г/моль	125	111	164	212
Соотношение (моль)	1	1	10^{-3}	10^{-2}
Загрузка, г	2.1070	1.7713	0.0052	0.0679

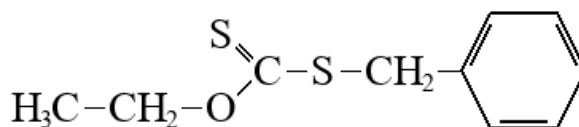


Рисунок 1. Структурная формула агента передачи цепи (O-этил S-(бензил)ксантат)

Контролируемую сополимеризацию ВСИ с ВП при эквимольном соотношении мономерной смеси проводили в растворе 1,4-диоксана (взяты в количестве 2,5981 г) в стеклянных ампулах в среде аргона при 80°C в течение

8ч. По окончании полимеризации реакционную массу трижды переосаждали из 1,4-диоксана в диэтиловый эфир, сушили в вакууме при 70°C до постоянной массы. Выход сополимера составил 38 %.

Далее определяли соотношение звеньев ВСИ и ВП в полученном сополимере. Для этого провели щелочной гидролиз 5% раствором NaOH, в ходе которого звенья ВСИ переходят в звенья N-виниламидоантарной кислоты. Затем полученную солевую форму сополимера N-виниламидоантарной кислоты с N-винилпирролидоном переводили в кислотную, путем пропускания через катионит, лиофильно сушили. Протекание реакции доказывали с помощью ИК-спектра сополимера, приведенного на рисунке 2.

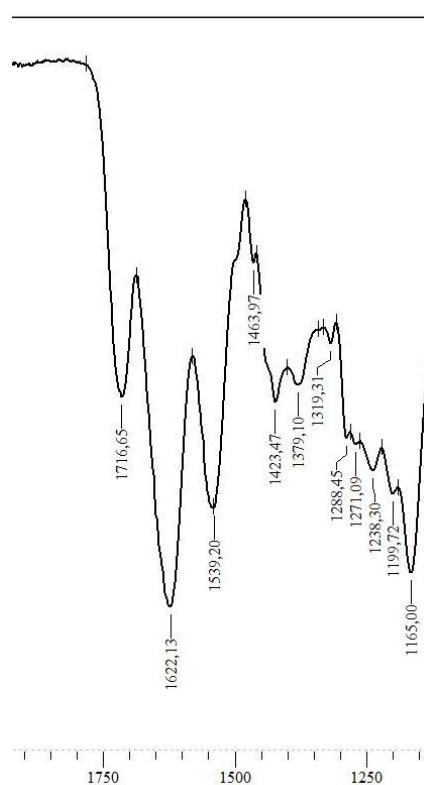


Рисунок 2. ИК-спектр сополимера N-виниламидоантарной кислоты с N-винилпирролидоном

На ИК-спектре полимера можно увидеть наличие двух полос, которые являются типичными для амидов: 1622 см⁻¹ (амидный пик I) и 1539 см⁻¹ (амидный пик II). Данные пики свидетельствуют о протекании гидролиза и трансформации звеньев ВСИ в звенья N-виниламидоантарной кислоты. Также хорошо различим пик 1716 см⁻¹, который можно отнести к валентному колебанию карбонильной группы карбоксила в протонированной форме.

Методом обратного потенциометрического титрования сополимера N-виниламидоантарной кислоты с N-винилпирролидоном было рассчитано количество карбоксильных групп, по которому определили содержание звеньев ВСИ, составившее 50.9 мол%.

Таким образом, методом «псевдоживой» радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации в присутствии агента обратимой передачи цепи О-этил S-(бензил)ксантата, был получен статистический сополимер N-винилсукцинимида с N-винилпирролидоном, содержащий 50.9 мол% ВСИ и 49.1 мол% ВП, что соответствует поставленной задаче.

Литература

- [1] T. B. Zheltonozhskaya, S. V. Fedorchuk, V. G. Syromyatnikov, "Processes for obtaining linear block copolymers", RUSS CHEM REV, 2007, 76 (8), 731–76
- [2] Гостев, А.И. Контролируемый синтез полимерных матриц на основе N-винилсукцинимида и N-винилпирролидона для иммобилизации низкомолекулярных активных фармацевтических ингредиентов / А.И. Гостев, Е.В. Сивцов, Д.В. Григорьев, В.Е. Ситникова, В.М. Тихомиров // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – № 6. – С. 750–763.

Автор выражает благодарность д.х.н. Е.В. Сивцову и ст. пр. А.И. Гостеву за внимание к работе и помощь при ее выполнении.

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ОБРАБОТКИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ХРОМ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ НА ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА

Киселева Д.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: dascha_2001@mail.ru*

Полимерные электретные материалы широко используются при промышленном производстве электретных микрофонов, электретных фильтров и респираторов [1]. Регулирование электретных характеристик полимеров возможно по методу молекулярного наслаивания (МН) с помощью прививки Ti, P, V-оксидных структур. Представляло интерес провести модификацию полимерных пленок хромоксидными структурами по методу МН с целью улучшения электретных свойств исходного полимера, так как данные исследования ранее не проводились.

Целью работы является исследование влияния последовательности обработки пленок полиэтилена высокого давления (ПЭВД) фосфор- и хромсодержащими реагентами на электретные характеристики полученных продуктов.

Синтез фосфор- и хромоксидных группировок на поверхности полимера проводили в установке МН проточного типа при температуре 60 °С.

В качестве объектов исследования использовали пленки полиэтилена высокого давления (ГОСТ 16337-77) толщиной 27 мкм. В качестве низкомолекулярных реагентов для модифицирования поверхности ПЭВД применяли оксохлорид фосфора (V) и диоксид-дихлорид хрома (VI) и H₂O.

В ходе работы на поверхности образцов полиэтилена были синтезированы монокомпонентные (ПЭВД-Cr, ПЭВД-P) и двухкомпонентные системы (ПЭВД-Cr-P, ПЭВД-P-Cr), которые отличались последовательностью обработки реагентами. Пленку ПЭВД-P-Cr обрабатывали парами POCl₃ и H₂O, а затем парами CrO₂Cl₂ и H₂O, а образец ПЭВД-Cr-P модифицировали в обратной последовательности.

Электретные свойства пленок полиэтилена исследовали методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) в режиме линейного нагрева образцов с постоянной скоростью. Предварительную зарядку образцов осуществляли в положительном коронном разряде в течение 30 с до одинакового заранее заданного значения начального поверхностного потенциала $V_0 = +1900$ В.

Данные ТСРПП показали, что исходная пленка полиэтилена проявляет слабые электретные свойства, что может быть связано с наличием примесей в её составе, которые обеспечивают объёмную проводимость пленки, и исходя из этого она не может эффективно удерживать заряд (рисунок 1).

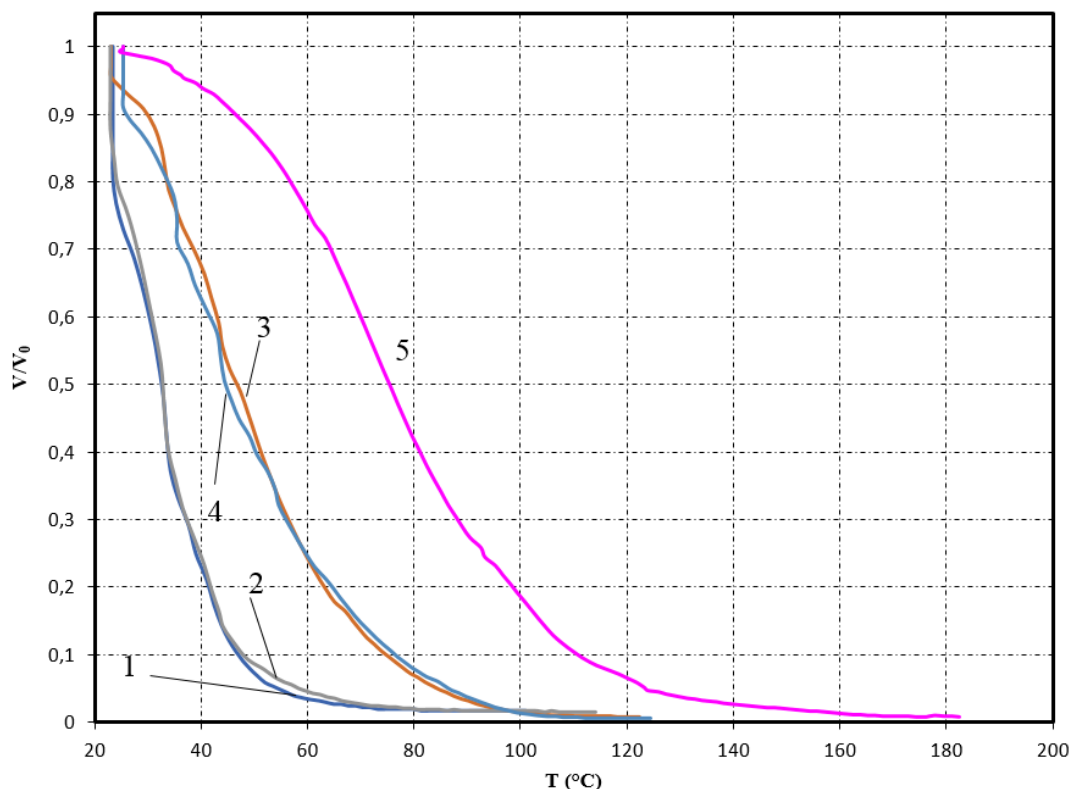


Рисунок 1. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в исходном и модифицированных образцах ПЭВД: 1 – исходный образец; 2 – фосфорсодержащий образец; 3 – хромсодержащий образец; 4 – образец с системой P-Cr; 5 – образец с системой Cr-P

Термостабильность пленок полиэтилена оценивали по температуре полуспада заряда ($T_{0,5}$) – температуре при $V/V_0 = 0,5$ (таблица 1).

Таблица 1. Температуры полуспада электретного заряда для пленок полиэтилена

Образец	$T_{0,5}$, °C
Исходный ПЭВД	33
ПЭВД-P	33
ПЭВД-Cr	47
ПЭВД-P-Cr	45
ПЭВД-Cr-P	76

Было установлено, что модифицирование пленок полиэтилена фосфорсодержащими структурами не приводит к увеличению стабильности электретного заряда. Вероятно, прививки исключительно фосфороксидных структур недостаточно для обеспечения стабилизации электретного состояния.

Пленки ПЭВД-Cr и ПЭВД-P-Cr обладают большей стабильностью электретного состояния, чем исходная пленка. Однако наилучшую термостабильность электретного заряда показывает система ПЭВД-Cr-P, предположительно, из-за проявления синергического эффекта в системе при данной последовательности обработки реагентами.

Можно отметить, что обработка поверхности пленок ПЭВД парами диоксид-дихлорид хрома способствует наиболее сильному повышению стабильности их электретного заряда, что справедливо как для моно-, так и для двухкомпонентных систем.

Таким образом, модифицирование элементоксидными структурами поверхности полиэтилена высокого давления приводит к стабилизации электретного состояния. Важно отметить, что на стабильность электретного состояния влияет порядок введения модифицирующих добавок, так для ПЭВД с двухкомпонентной системой P-Cr происходит незначительное изменение электретных свойств, так же как для одиночной хромоксидной системы. При введении модифицирующих добавок в другой последовательности, ПЭВД-Cr-P, происходит значительное улучшение электретных свойств.

Литература

[1] Бойцов, В.Г., Рычков Д.А. // Изв. РГПУ им. А.И. Герцена, 2002, 4, 118.

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Кулешова А.Д.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: arinakuleshova15@gmail.com

Одним из распространенных методов переработки полимерных отходов является гликолиз. Его сущность заключается в деструкции полимера под действием многоатомных спиртов. Пара свободных электронов на кислороде гликоля инициирует реакцию, атакуя карбонильный углерод сложноэфирной группы полиэфира. После чего атом кислорода в гидроксильной группе гликоля образует ковалентную связь с карбонильным углеродом полиэфира, разрывая длинную цепь на короткоцепочные олигомеры.

В работе получены продукты взаимодействия вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) с различными многоатомными спиртами (триэтиленгликоль, диэтиленгликоль).

Разработанные модификаторы на основе вторичного ПЭТ и многоатомных спиртов смешивали при температуре 60–80 °С с эпоксидной смолой ЭД-20, в результате получались вязкие жидкости от темно-коричневого до светло-желтого цвета в зависимости от применяемого спирта при гликолизе ПЭТ.

Модифицированные смолы были охарактеризованы методом ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 1).

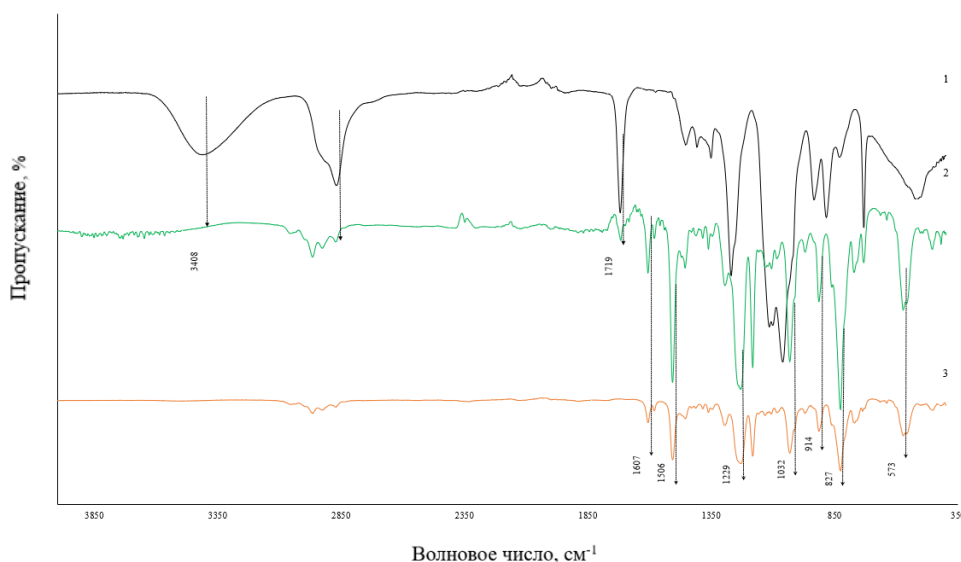


Рисунок 1. Сравнение ИК спектров эпоксидной смолы ЭД-20 (1), синтезированного олигоэфирполиола (2) и модифицированной эпоксидной смолы продуктами гликолиза вторичного ПЭТ (3)

При сравнении ИК-спектров чистой смолы ЭД-20, олигоэфирполиола (ОЭП) и модифицированной смолы наблюдаются значительные изменения (таблица 1). В ИК-спектре олигоэфирполиола присутствует полоса средней

интенсивности на участке 3408 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями гидроксильных групп (ν_{OH}), тогда как в спектре сополимера интенсивность полосы значительно ниже, что свидетельствует о протекании реакции. В то же время наблюдается изменение формы и интенсивности полос поглощения, возникающих в результате валентных симметричных и ассиметричных колебаний между группами атомов CH_2 , расположенных между 2960 см^{-1} и 2870 см^{-1} . В случае модифицированной смолы полосы, соответствующие этим колебаниям, подвергаются значительному ослаблению относительно исходного олигоэфирполиола. Характерные полосы валентных колебаний карбонильных групп ($\nu_{\text{C=O}}$), расположенных при 1712 см^{-1} , и сложноэфирных ($\nu_{\text{CO-O}}$), расположенных при 1250 см^{-1} , которые присущи ИК-спектрам олигоэфирполиола подвергаются незначительному ослаблению и хорошо идентифицируются в спектре сополимера.

Кроме того, анализ данных по изменению интенсивности пика 914 см^{-1} , отвечающего за валентные симметричные колебания эпоксидной группы, показал динамику относительных изменений оптической плотности в максимуме характеристических полос поглощения A_i/A_s , где в качестве стандартной полосы поглощения выбраны колебания ароматического фрагмента средней интенсивности при 1607 см^{-1} слабо изменяющиеся от степени конверсии эпоксидных групп в процессе модификации. В ИК-спектре образцов продукта реакции ОЭП с ЭД-20 пик деформационных колебаний при 914 см^{-1} , характерный для эпоксидной группы, наиболее часто применяемый для контроля степени конверсии эпоксидной смолы, закономерно уменьшается в зависимости от количества ОЭП (рисунок 2).

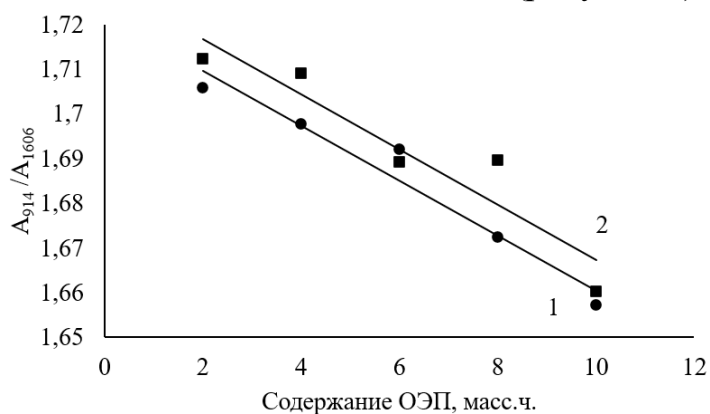


Рисунок 2. Зависимость относительного изменения оптической плотности характеристической полосы (914 см^{-1}) от содержания ОЭП в смоле; 1 – ряд ПД, 2 – ряд ПТ

Таблица 1. Волновые числа и соответствующие им группы в анализируемых спектрах

Содержание ОЭП, масс.ч.	Волновое число, см ⁻¹		
	914 ν_{sy} (эпокси группа)	1031 ν (метиленовая группа)	1607 ν (ароматическое кольцо)
	Площадь под пиком для волнового числа, у.е.		
для сополимера, полученного на основе ЭС и ОЭП с триэтиленгликолем			
2	558,0±1,2	627,0±2,	325,9±5,4
4	547,3±2,0	600,0±0,5	320,3±0,2
6	529,3±3,2	588,5±1,4	313,3±1,6
8	522,1±2,7	563,4±1,3	309,0±0,3
10	503,7±3,2	549,5±1,0	303,4±0,6
12	494,0±3,5	1064,6±5,2	-
для сополимера, полученного на основе ЭС и ОЭП с диэтиленгликолем			
2	553,3±2,7	626,1±2,0	324,4±0,4
4	546,8±1,9	616,0±0,3	322,1±0,3
6	538,1±2,0	599,1±0,5	318,0±0,2
8	524,0±2,2	1298,9±3,2	313,3±0,6
10	512,8±2,5	1275,9±2,2	309,4±0,3

По результатам проделанной работы можно сделать вывод, что эпоксидная смола ЭД-20 реагирует с разработанными модификаторами, и таким образом ПЭТ в виде гликолизата может быть включен в структуру эпоксидной смолы.

СИНТЕЗ ПОЛИСТИРОЛА МЕТОДОМ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА

Малова В.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: malova.valeria.1@mail.ru

Синтез полимеров с заданным молекулярно-массовым распределением (ММР) и составом является одной из перспективных областей химии высокомолекулярных соединений. Одним из методов, справляющихся с данной задачей, является контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома – atomic transfer radical polymerization (ATRP) [1,2].

Инициирование полимеризации, а также рост цепи осуществляется за счет обратимой передачи атома галогена, от частиц, находящихся в неактивном состоянии, к комплексу металла (катализатору), что приводит к образованию радикалов и окислению металла в составе комплекса. Процесс контролируется благодаря обратимости реакции окисления. Активация комплекса может происходить путем использования традиционных радикальных инициаторов. Также активацию можно осуществить агентом нерадикальной природы, что позволяет снизить концентрацию катализатора [2]. Такой метод контролируемой радикальной полимеризации получил название activator generated by electron transfer atom transfer radical polymerization (AGET ATRP).

В данной работе исследован процесс полимеризации полистирола методом AGET ATRP. В качестве катализатора использовался $[\text{Cu}(\text{II})(2\text{-Py-dtz})_2](\text{TsO})_2$, который активировался избытком восстановителя (для восстановления применялись – $\text{N}_2\text{H}_6(\text{TsO})_2$, аскорбиновая кислота)

Инициирование процесса происходило путем отрыва от метил- α -бромизобутирата атома брома за счет окисления комплекса меди (I) и образования радикала, как изображено на рисунке 1:

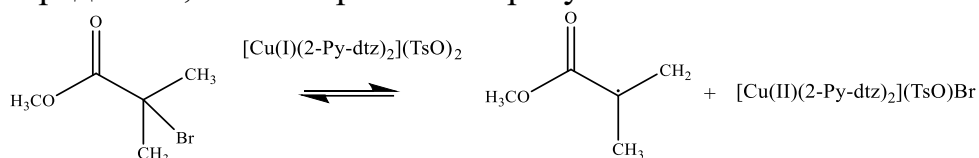


Рисунок 1. Схема реакции образования радикала метилзобутирата

Образовавшийся радикал метил изобутирата присоединяет молекулу стирола образуя растущий радикал, который дезактивируясь переходит в $\text{P}_n\text{-Br}$ (рис. 2). $\text{P}_n\text{-Br}$ вступает в обратимую окислительно-восстановительную реакцию с комплексом меди (I) (рис. 2), в результате чего происходит контролируемый рост цепи.

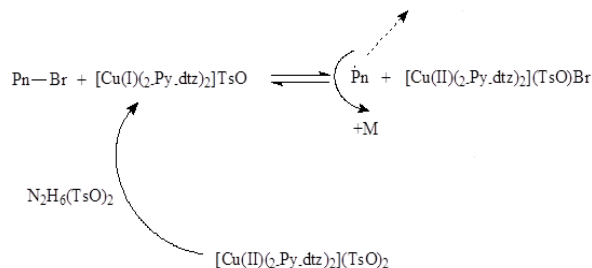


Рисунок 2. Схема AGET ATRP с применением $\text{N}_2\text{H}_6(\text{TsO})_2$ в качестве восстановителя комплекса меди (II)

Методом AGET ATRP были получены образцы полистирола при различных мольных соотношениях реагентов (табл. 1), а также при различной температуре реакции (табл. 2). Полимеризация проводилась в растворе диметилформамида, в среде аргона. По окончании реакции полимер выделялся высаждением в петролейный эфир, в котором выпадал осадок полистирола, который выделяли и высушивали. В таблице 2 представлены молекулярно-массовые характеристики образцов, полученные методом гелепроникающей хроматографии.

По результатам проведенных синтезов можно сделать несколько выводов. Образцы I-IV имеют более узкое молекулярно-массовое распределение по сравнению с образцом промышленного полистирола (ППС) – их полидисперсность (\bar{M}) не превышает 2.2, тогда как у ППС она составляет 3.4. Также стоит отметить, что полистирол, полученный методом AGET ATRP, имеет унимодальное ММР в отличие от образца промышленного полистирола.

Теоретическая среднечисловая молекулярная масса (M_n) была рассчитана при условии, что весь метил- α -бромизобутират вступил в реакцию с $[\text{Cu}(\text{I})(2\text{-Py-dtz})_2](\text{TsO})$. Полученная разница между теоретическими и реальными M_n образцов вызвана, по-видимому, более легким отщеплением Br от $\text{P}_n\text{-Br}$, чем от метил- α -бромизобутирата. Показано, что в иницировании было задействовано 5.5, 1.9, 0.93 и 0.15% метил- α -бромизобутирата для образцов I, II, III, IV соответственно, что привело к небольшому числу растущих цепей. Причем, с уменьшением концентрации катализатора (активатора) (табл. 1), количество растущих цепей падает при постоянстве концентрации инициатора (образцы III, IV).

Таблица 1. Мольные соотношения реагентов получения полистирола методом AGET ATRP

Название образца	Метил- α -бромизобутират	Стирол	$[\text{Cu}(\text{II})(2\text{-Py-dtz})_2](\text{TsO})_2$	$\text{N}_2\text{H}_6(\text{TsO})_2$
I	1	100	0.1	1
II	1	100	0.1	1
III	1	100	0.01	0.1
IV	1	100	10^{-4}	10^{-3}

Обращает внимание, что скорость активации метил- α -бромизобутирата по отношению к скорости активации макроцепей уменьшается примерно втрое при увеличении температуры с 80°C до 100°C (табл. 2, обр. I, II).

Таблица 2. Условия реакции и характеристики полученных образцов

Название образца	T, °C	Продолжительность реакции, час	Выход полимера, %	Mn	Теоретическая M _n	Đ
I	80	5	24	46000	2600	2.0
II	100	6	25	134800	3630	1.7
III	105	4.5	8	90400	1017	2.0
IV	105	4.5	1	81500	301	2.2
V	100	12	22	23500	5500	1.4
ППС*	-	-	-	79500	-	3.4

* ППС – промышленный полистирол

Несмотря на довольно высокую полидисперсность полученных образцов, схема AGET ATRP реализуется, поскольку в противном случае в данных условиях невозможно радикальное инициирование процесса.

Полученные данные показали, что повысить эффективность инициирования и добиться большего количества растущих цепей можно увеличением концентрации комплекса (табл. 3).

Таблица 3. Условия реакции и характеристики полученных образцов

Название образца	метил- α -бромизобутират	Стирол	[Cu(II)(2-Py-dtz) ₂](TsO) ₂	Аскорбиновая к-та
V	1	250	0.2	16

С использованием соотношения представленного в таблице 3 удалось добиться более узкого (Đ=1.4) ММР по сравнению с образцами I-IV (табл. 2), причем доля прореагировавшего метил- α -бромизобутирата составила 24.6%.

Литература

- [1] Mingkang Sun, Grzegorz Szczepaniak, Sajjad Dadashi-Silab, Ting-Chih Lin, *Macromol: Chem. Phys.*, 2023, 224.
- [2] Новые каталитические системы для контролируемой полимеризации на основе карборановых комплексов рутения и производных фенотиазина : специальность 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Князева Надежда Александровна : ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – Нижний Новгород, 2023. – 153 с.

Автор выражает благодарность д.х.н Е.В. Сивцову и старшему преподавателю кафедры физической химии А.И. Гостеву за помощь и поддержку во время работы. Комплекс предоставлен старшим науч. сотр., к.х.н. А.В. Ерёмным (ИВС РАН).

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И БИОМЕТАЛЛОВ

Николаев А.А., Лопашина Е.П., Снегирёва А.А.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
"Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы", Россия, 117198, Москва,
ул. Миклухо-Маклая, 6
e-mail: nikolaev-anan@rudn.ru*

Многообразие химических свойств хитозана обусловлено наличием нескольких реакционных центров и строением гетерополимера: количественным соотношением ацетилированных и деацетилированных звеньев. Наличие первичной аминогруппы, гидроксильной и карбонильной групп в составе полимерной цепи позволяет хитозану взаимодействовать с катионами металлов и образовывать прочные координационные соединения.

Большое количество водородных связей в хитозане определяет кристаллический характер, отличающий его от большинства углеводных полимеров [1]. При образовании координационных соединений хитозана с катионами металлов степень кристалличности понижается, что обусловлено участием реакционных центров хитозана ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) во взаимодействии с катионом металла, и как результат, ослаблением водородных связей. Это, в свою очередь, приводит к удлинению агрегированной цепи хитозана, увеличению положительного заряда и увеличению антимикробного действия соединений.

В ходе работы были синтезированы координационные соединения на основе хитозана (молекулярная масса ≈ 200 кДа, степень деацетилирования $\approx 90\%$, производитель ЗАО «Биопрогресс») и солей $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (производитель «АО РЕАХИМ», классификация «чистые») в мольном соотношении полимер:металл 1:1.

Для получения координационных соединений 20 мг хитозана (Cs) растворяли в 20 мл 1% уксусной кислоты, перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре (450 оборотов в минуту) 20 минут до полной гомогенизации раствора, после чего добавляли необходимый объём 0,2 моль/л раствора соли металла в мольных соотношениях полимер:металл 1:1, рН коллоидного раствора $\approx 5,0$. Далее растворы полимерных систем были заморожены при -70 °С в течение 48 часов, а затем лиофильно высушены.

Полученные соединения охарактеризовали методом РФА (ДРОН-7, 5° - 50° 2θ , $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$, время экспозиции 3 сек). При обработке и анализе полученных дифрактограмм было выявлено, что как исходные вещества, так и синтезированные полимерные металлические комплексы являются рентгеноаморфными. Расчёт кристалличности полимеров приводился согласно апробированной методике [2], исходя из интенсивности рентгеновских профилей, средний размер кристаллитов (область когерентного

рассеяния) был рассчитан по уравнению Шеррера [3], вклад микродеформаций структуры – по уравнению Стокса-Вильсона [4].

Таблица 1. Анализ дифрактограмм полимерных композитов

Вещество	Степень кристалличности (%)	Размер кристаллитов D_{cp} (нм)	Вклад микродеформаций $\epsilon_{cp} * 10^3$	Плотность дислокаций ($1/нм^2$)
Хитозан (Cs) (200 кДа, С.Д-я = 90%)	66,39	24,94	45,78	0,1048
Хитозан + Mn^{2+} (1:1)	55,01	5,61	79,12	0,2302
Хитозан + Ni^{2+} (1:1)	59,19	6,61	69,52	0,1410
Хитозан + Cr^{3+} (1:1)	50,76	4,77	78,04	0,2055
Хитозан + Al^{3+} (1:1)	53,98	9,00	49,49	0,1165

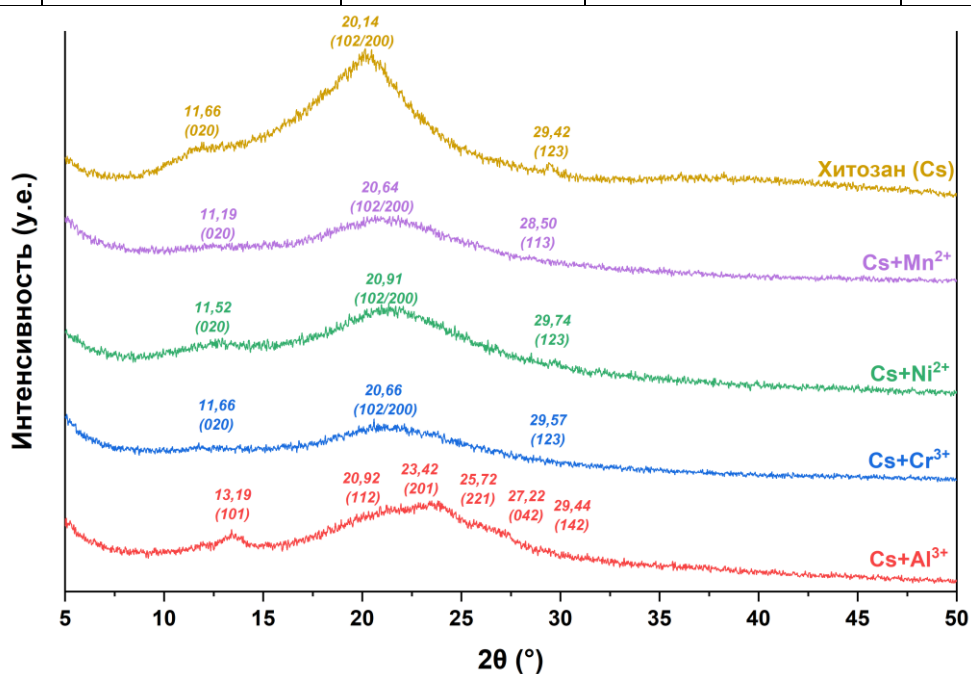


Рисунок 1. Дифрактограммы хитозана и полученных координационных соединений

Можно заметить схожесть изменения свойств полученных координационных соединений и их отличие от свойств исходного полимера: уменьшение размера кристаллитов, уменьшение кристалличности композитов, что может быть обусловлено изменением структурной геометрии хитозана при проявлении взаимодействия «полимер-металл». Подобное поведение, вероятнее всего, связано с деформацией прочных межмолекулярных водородных связей из-за связывания свободных аминогрупп хитозана, причем чем меньше степень кристалличности, тем сильнее взаимодействие «полимер-металл» [5]. Таким образом, влияние ионов металлов, имеющих большие положительный заряд и способность к комплексообразованию, на хелатирующую способность хитозана изменяется по ряду $\text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

Методом рентгенофазового анализа не было выявлено образование новых кристаллических фаз, кроме того, результаты РФА показали отсутствие фаз соответствующих солей в полимерных металлических системах на основе хитозана, что может свидетельствовать о существовании данных композитов в виде криоаэрогеля [6]. Относительно высокая степень кристалличности (>50%) является признаком наличия регулярности в строении полимерных образцов и делает возможным отнесение координационных соединений хитозана с изученными ионами к полукристаллическим нано-/микроразмерным полимерам.

Литература

- [1] Wang X. и др. Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and Structure-activity study // Polym. Bull. 2005. Т. 55, № 1–2. С. 105–113, DOI: 10.1007/s00289-005-0414-1.
- [2] Ioelovich M. Crystallinity and Hydrophilicity of Chitin and Chitosan // Res. Rev. J. Chem. 2014. Т. 3, № 3. С. 7–14.
- [3] Jenkins R., Snyder R. Introduction to X-ray powder diffractometry. John Wiley & Sons, 2012. 432 с.
- [4] Stokes A.R., Wilson A.J.C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I // Proc. Phys. Soc. 1944. Т. 56, № 3. С. 174–181, DOI: 10.1088/0959-5309/56/3/303.
- [5] Pereira F.S. и др. Thermal and morphological study of chitosan metal complexes // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. Т. 129, № 1. С. 291–301, DOI: 10.1007/s10973-017-6146-2.
- [6] Zhao S. и др. Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications // Angew. Chemie Int. Ed. 2018. Т. 57, № 26. С. 7580–7608, DOI: 10.1002/anie.201709014.

Автор выражает благодарность научным руководителям – к.х.н. доценту Курасовой М.Н. и д.х.н. профессору Критченкову А.С. Работа выполнена при поддержке РНФ (23-23-00022) с использованием оборудования ЦКП ФХИ РУДН.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРЕТНОГО СОСТОЯНИЯ ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФОР-, ТИТАН- И ВАНАДИЙОКСИДНЫМИ СТРУКТУРАМИ

Подкопаева Е.Д.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: podkop.1701@gmail.com*

Благодаря специфике структуры и ряду особенностей электретного состояния полимерные волокнистые материалы являются востребованными в изготовлении электретных фильтров, предназначенных для очистки многофазных газовых сред [1]. Стабилизации формируемого в волокнитах электретного состояния способствует направленное изменение их структуры и свойств путем введения в макромолекулы полимеров группировок иной химической природы, которые могут выступать в качестве центров захвата электретного заряда [1]. Одним из актуальных направлений создания подобных материалов является метод молекулярного наслаивания (МН), заключающийся в попеременной обработке поверхности подложки низкомолекулярными реагентами в заданной последовательности [2].

Целью работы является исследование электретных свойств полипропиленового волокнита, модифицированного фосфор-, титан- и ванадийоксидными наноструктурами.

В качестве исходного объекта использовали волокнистый материал на основе полипропилена, изготовленный по технологии meltblown (№ РЗН 2020/10280). Для модифицирования полипропиленового волокнита (ППВ) использовали оксохлорид фосфора (V), тетрахлорид титана (IV), оксохлорид ванадия (V) и воду.

Синтез элементоксидных наноструктур проводили путем обработки ППВ парами реагентов в токе осушенного воздуха на установке проточного типа при 80 °С. Для подбора оптимальных режимов синтеза необходимо было варьировать продолжительность обработки ППВ низкомолекулярными реагентами (10, 20, 30 мин).

Электретное состояние в исходных и модифицированных образцах формировали на воздухе при помощи зарядки в положительном коронном разряде в течение 30 с до начального потенциала +2000 В. Исследование электретных свойств полимерных материалов проводилось методами термостимулированной (ТСРПП) и изотермической релаксации поверхностного потенциала (ИТРПП) [3]. Термостабильность электретного заряда полимерных пленок оценивали по температуре начала спада заряда ($T^{0,99}$, при которой $V/V_0 = 0,99$), и по температуре полуспада заряда ($T^{0,5}$, при которой $V/V_0 = 0,5$) [4]. В методе ИТРПП исследование времени жизни электретов осуществлялось при постоянной температуре +27 °С.

В ходе исследования было установлено, что обработка полимера парами низкомолекулярных реагентов и воды приводит к улучшению электретных

характеристик по сравнению с немодифицированным образцом. Так, прививка фосфороксидных структур на ППВ способствует увеличению стабильности электретного состояния полимера по сравнению с немодифицированным образцом, предположительно, за счет образования высокоэнергетических ловушек заряда – фосфороксидных структур. Однако увеличение времени хемосорбции паров POCl_3 не приводит к изменению стабильности электретного состояния (таблица 1).

Таблица 1. Температуры полуспада электретного заряда для ППВ

№	Образец	$T^{0,5}$, °C
1	ППВ-исх	151
2	ППВ-P-10	151
	ППВ-P-20	151
	ППВ-P-30	151
3	ППВ-Ti-10	167
	ППВ-Ti-20	165
	ППВ-Ti-30	163
4	ППВ-V-10	169
	ППВ-V-20	168
	ППВ-V-30	167

Обработка волокнита титан- и ванадийоксидными системами также способствует повышению стабильности электретного состояния, однако характер релаксации заряда в образцах различается в зависимости от времени хемосорбции низкомолекулярных реагентов на ППВ. Образец, модифицированный парами TiCl_4 в течение 10 минут, демонстрирует наилучшую термостабильность электретного состояния по сравнению с исходным ППВ и образцами, модифицированными в течение 20 и 30 минут (таблица 1). Установлено, что обработка ППВ ванадийоксидными структурами приводит к аналогичным результатам. По-видимому, при увеличении концентрации титан- и ванадийсодержащих групп на ППВ формируется проводящий слой, который может ускорять релаксацию поверхностного потенциала.

Наибольшей термостабильностью электретного заряда из всех модифицированных образцов ППВ обладает образец, модифицированный ванадийоксидными структурами в течение 10 минут (таблица 1). Поэтому данный образец был выбран для исследования времени жизни электрета методом ИТРПП. Экспериментальные результаты, полученные методом ИТРПП при комнатной температуре (27 °C), свидетельствуют о том, что при обработке ППВ ванадийоксидными структурами в течение 10 минут происходит увеличение временной стабильности заряда (рис. 1). Видно, что в исследованном временном интервале спад поверхностного потенциала электретов из ППВ-V-10 происходит значительно медленнее по сравнению с немодифицированным образцом.

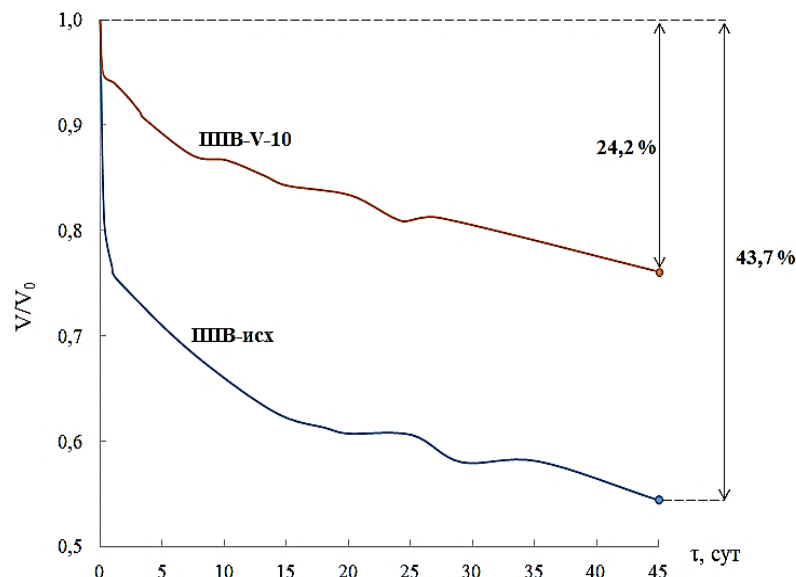


Рисунок 1. Начальные участки кривых ИТРПП (при 27 °С) образцов исходного волокнита и модифицированного ванадийоксидными структурами в течение 10 мин

Так, при комнатной температуре даже в исходном полипропиленовом волокните заряд релаксирует достаточно медленно – за 45 суток поверхностный потенциал снижается на 43,7 % от начального значения. Для образца с ванадийоксидными структурами спад поверхностного потенциала за тот же временной интервал составляет лишь 24,2 % от начального значения.

Литература

- [1] Гольдаде В.А. и др. *Известия РГПУ им. А.И. Герцена*, 2009, № 79, 76.
- [2] Малыгин А.А. *ЖПХ*, 1996, 69(10), 1585.
- [3] Рычков А.А., Бойцов В.Г. *Электретный эффект в структурах полимер-металл*. СПб: РГПУ, 2000. 250 с.
- [4] Новожилова Е.А. и др. *ЖПХ*, 2021, 94(6), 767.

Работа выполнена в Первом всероссийском инжиниринговом центре технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2021-028). Автор выражает благодарность своему научному руководителю Е.А. Новожиловой за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

КИНЕТИКА НАБУХАНИЯ И СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКРИЛОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ, НАПОЛНЕННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОАЛМАЗАМИ

Пономарева А.Д., Головки А.И.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: ponomar009@icloud.com*

В настоящее время гидрогели нашли широкое применение в медицине и фармацевтике. Гидрогели представляют собой трехмерные полимерные сетки. Подобные системы применяют для лечения различных повреждений кожи (например ожогов или ран). Большинство известных гидрогелей не обладают собственной биологической активностью, поэтому в структуру гидрогеля вводят лекарственные препараты. В зависимости от введенного лекарственного вещества такие материалы могут способствовать быстрому заживлению, обладать болеутоляющим эффектом, дезинфицирующим или противовоспалительным действием. Также гидрогели выполняют барьерную функцию за счет создания влажной среды и активного газообмена.

Примером таких систем являются акриловые гидрогели. Данные гидрогели хорошо изучены. Данный материал имеет высокую сорбционную емкость, они способны поглощать и удерживать большие объемы жидкости. Также акриловые гидрогели не оказывают токсического действия на организм и являются биосовместимыми. Данные гели имеют высокий выход продукта и не требуют сложного технологического оборудования при изготовлении, что способствует низкой себестоимости продукта. Также важным плюсом акриловых гидрогелей является их способность изменять свойства под действием внешних факторов. Возможность изменять физико-химические свойства гелей, изменяя технологические и параметры синтеза делает возможным их настройку под конкретные цели.

При большом спектре достоинств гидрогели имеют низкие физико-механические свойства, что мешает их использованию в медицинских целях. Для повышения данных свойств используют несколько слоев геля, где один слой содержит лекарственное вещество для оказания необходимого терапевтического эффекта, а другие используются для усиления физико-механических характеристик. Также для улучшения данных характеристик можно варьировать параметры синтеза либо использовать различные наполнители.

Наполнителем могут служить детонационные наноалмазы (ДНА). Данные частицы обладают необходимыми физическими и химическими свойствами для использования в качестве многофункциональных носителей для множества биоактивных молекул. ДНА состоят из ядра и покрова, в состав которого входят различные функциональные группы. Функциональные группы на поверхности ДНА обеспечивают конъюгацию данных частиц с полимерными цепями, что приводит к улучшению физико-механических характеристик. В тоже время они могут вступать во взаимодействие с

лекарственным веществом и способствовать пролонгированному высвобождению препарата из полимерной сетки, обеспечивая более длительный терапевтический эффект.

В ходе работы была синтезирована серия акриловых гидрогелей, наполненных ДНА. Образцы отличались между собой концентрацией сшивающего агента метиленбисакриламида (МБА) и наполнителя. Было проведено реологическое исследование, изучены физико-механические свойства гидрогелей, определена предельная степень и скорость набухания. Также был определен характер диффузии и подобрана кинетическая модель набухания наилучшим образом, описывающая поведение изученных систем в растворе.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОКРЫТИЯ НАНОЧАСТИЦ С ПОМОЩЬЮ ПЭГ НА МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА CoFe_2O_4 /ПВДФ

Сальников В.Д., Ага-Тагиева С.Э.

*Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, 236041, Калининград, Россия
e-mail: visalnikov.d@gmail.com*

Материалы, на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) с включением магнитных наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4 (CFO), представляют собой магнитоэлектрические композиты, которые недавно привлекли внимание в связи с их потенциальным использованием в биомедицине [1]. Это исследование нацелено на анализ воздействия покрытия полиэтиленгликолем (ПЭГ) поверхности частиц CFO на изменение структурных и магнитных свойств композита CFO/ПВДФ [2, 3].

Важными факторами, влияющими на магнитоэлектрические свойства композита, являются его пьезоэлектрические и магнитные характеристики, а также структура и упаковка включенных частиц [1]. Анализ показывает, что модификация поверхности ПЭГ приводит к заметному улучшению равномерности распределения частиц в матрице ПВДФ. Это было установлено с использованием комплементарных методов исследования, таких как сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и рентгеновская томография. Исследование образцов с помощью силовой микроскопии пьезорезонанса показывает увеличение на ~40% локального пьезоэлектрического отклика. Также при покрытии частиц уменьшается интенсивность магнитного межчастичного дипольного взаимодействия с ~900 Э до ~800 Э, что было оценено на вибрационном магнитометре.

В целом, исследование локальных электрических и магнитных свойств подтвердило, что полученные композиты обладают необходимыми магнитными и пьезоэлектрическими свойствами для возникновения магнитоэлектрического эффекта.

Литература

- [1] Sharifi Dehsari, M. Hassanpour Amiri, K. Asadi, Solution-Processed Multiferroic Thin-Films with Large Magnetoelectric Coupling at Room-Temperature, ACS Nano. 17 (2023) 8064–8073.
- [2] S. Mandal, Y. Hou, M. Wang, T.D. Anthopoulos, K.L. Choy, Surface Modification of Heterophase Nanoparticles for Low-Cost Solution-Processable High-k Dielectric Polymer Nanocomposites, ACS Appl. Mater. Interfaces. 15 (2023) 7371–7379.
- [3] V. Botvin, A. Fetisova, Y. Mukhortova, D. Wagner, S. Kazantsev, M. Surmeneva, A. Kholkin, R. Surmenev, Effect of Fe_3O_4 Nanoparticles Modified by Citric and Oleic Acids on the Physicochemical and Magnetic Properties of Hybrid Electrospun P(VDF-TrFE) Scaffolds, Polymers (Basel). 15 (2023) 3135.

Представленная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-30032). Мы также благодарим Центр развития одаренных детей (г. Калининград) за предоставленную возможность проведения рентгеноструктурного

анализа, А.О. Товпинца за проведение исследований по рентгеновской томографии, А.С. Омелянчика, В.Г. Колесникову и В.В. Родионову за концептуализацию и рецензирование.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ АЦЕТОФЕНОНА 1,1,3,3 – ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНОМ

Сапоговская Т.Г.

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

Каталитическое гидросилилирование – один из методов восстановления карбонильной связи. Гидросилилированием кетонов одностадийно образуются силиловые эфиры, которые могут быть легко переведены в спирты по реакции гидролиза [1]. Помимо использования комплексов на основе благородных металлов, в настоящее время актуален вопрос о применении комплексов на основе неблагородных металлов с переменной валентностью (для удешевления производства).

Гидросилилирование ацетофенона 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном (мольное соотношение 1:3) приводит к образованию силиловых эфиров 1-фенилэтанола как за счет одной, так и двух групп Si-H (рис. 1).

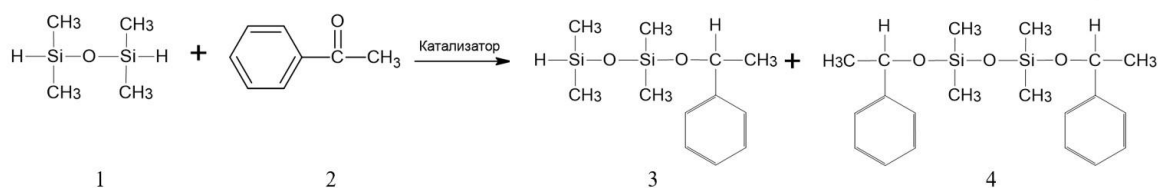


Рисунок 1. Схема реакции гидросилилирования ацетофенона 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном

В типичном спектре ^1H ЯМР реакционной смеси (рис. 2) гидросилилирования наблюдаются характерные пики диметилсилокси групп в области δ_{H} 0,04-0,49 м.д., дублет метильных групп продукта моноприсоединения δ_{H} 1,50-1,52 м.д., в случае двойного присоединения дублет δ_{H} 1,47-1,48 м.д., синглет метильной группы ацетофенона при δ_{H} 2,66 м.д. (при неполной конверсии), мультиплет групп Si-H δ_{H} 4,74 м.д., дублет протонов группы C-H силиловых эфиров δ_{H} 4,96-5,06 м.д., мультиплеты ароматических протонов в области δ_{H} 7,17-8,12 м.д. (рис. 2).

По соотношению сигналов метильных групп силиловых эфиров 1-фенилэтанола легко определить соотношение продуктов моно- (δ_{H} 1,51 м.д. дублет, J 22,4 Гц) и диприсоединения (δ_{H} 1,48 м.д. дублет, J 22,5 Гц).

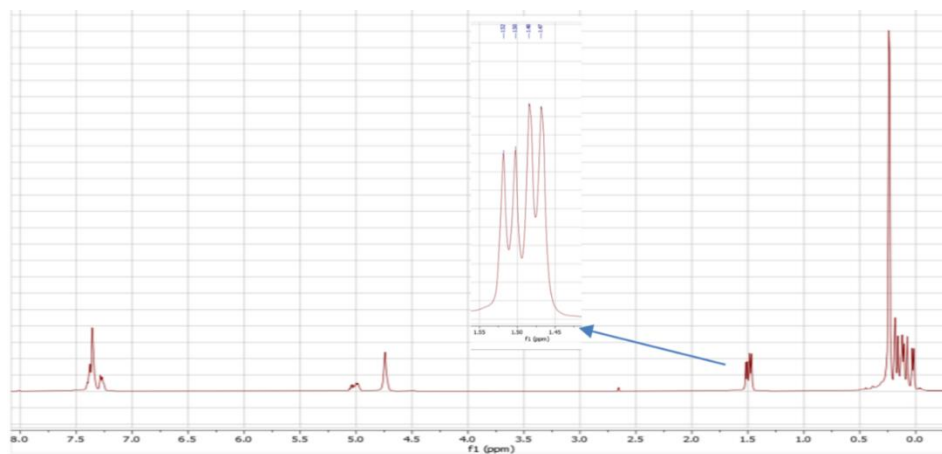


Рисунок 2. ^1H ЯМР спектра гидросилилирования ацетофенона 1,1,3,3–тетраметилдисилоксаном

Контроль за ходом реакции на комплексах Co(III) , Ni(II) , Cr(III) (рис. 3, Ск 0,005М, 120°C) дополнительно осуществляли методом ГЖХ.

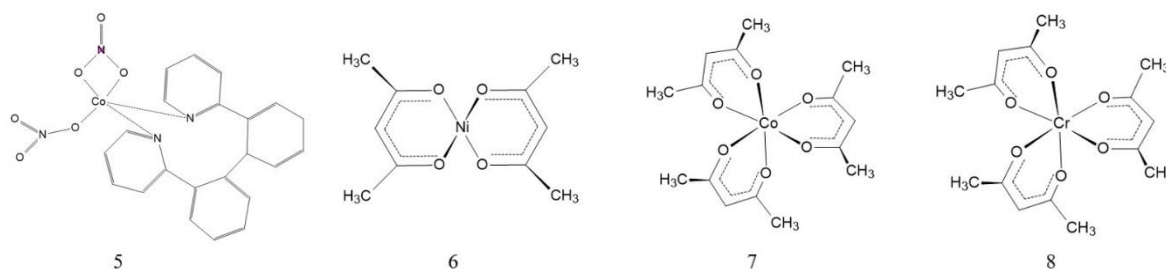


Рисунок 3. Структура комплексов

Типичная хроматограмма реакционной смеси (рис. 4) содержит пики ТМДС (в.у. 4,5 мин), ацетофенона (в.у. 8,3 мин, при неполной конверсии), силиловых эфиров (в.у. 9,4 мин и 12,6 мин для продуктов моно- и диприсуоединения соответственно).

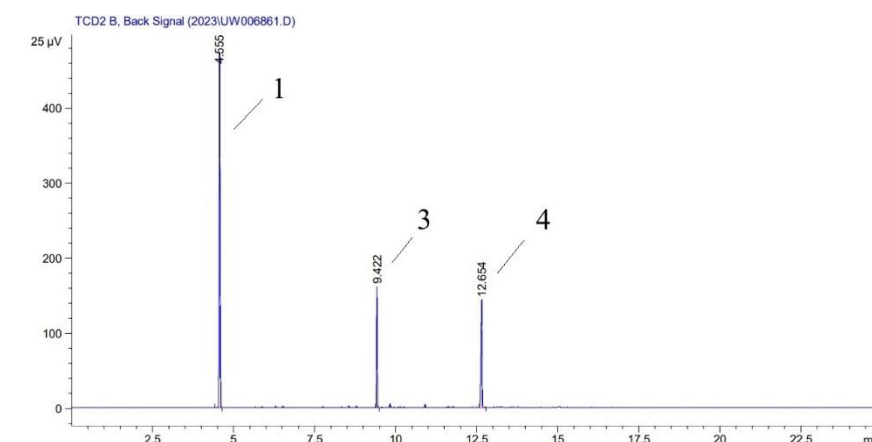


Рисунок 4. Типичная хроматограмма гидросилилирования ацетофенона 1,1,3,3–тетраметилдисилоксаном

Соотношение продуктов 3 и 4 зависит от общей активности катализаторов, обусловленной подвижностью лигандов и природой комплексообразующего металла (табл. 1).

Таблица 1. Выход продуктов гидросилилирования на различных катализаторах

Комплекс	Время, ч	Выход 3, %	Выход 4, %
5	16	56	44
6	17	98	2
7*	32	41	43
8*	32	79	5

* конверсия ацетофенона 84%

Катализаторы 5 и 6 проявляют высокую каталитическую активность в реакции гидросилилирования (через 16 ч и 17 ч конверсия ацетофенона 100%, выход продукта моноприсоединения 56% и 98%, продукта диприсоединения 44% и 2% для катализаторов 5 и 6 соответственно).

Комплексы 7 и 8 проявляют меньшую каталитическую активность в данной системе. Через 32 часа конверсия ацетофенона на обоих комплексах 84%. Выход по продукту моноприсоединения 41% и 79% для 7 и 8 комплексов соответственно.

Высокое значение выхода продукта диприсоединения при использовании катализаторов 5 и 7 обусловлено, по-видимому, природой металла.

Недостатком комплекса 8 является протекание побочного процесса – диспропорционирования 1,1,3,3- тетраметилдисилоксана (рис. 5).

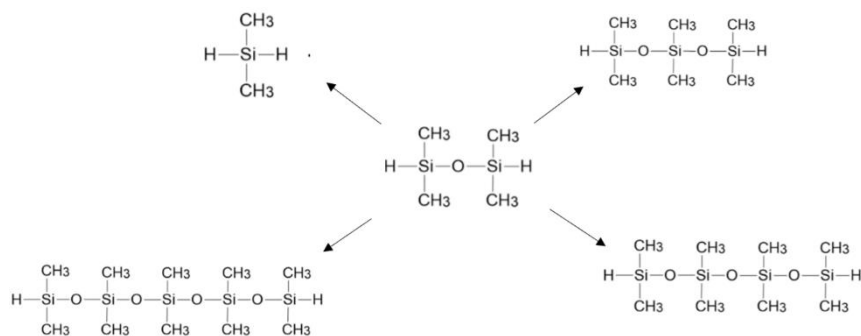


Рисунок 5. Схема диспропорционирования TMDS

Литература

- [1] Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances // ed. by B. Marcinec – Dordrech: Springer, 2009, 289 p.

Секция 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В МЕДИЦИНЕ, ФАРМАКОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ

Беляева И.Д.

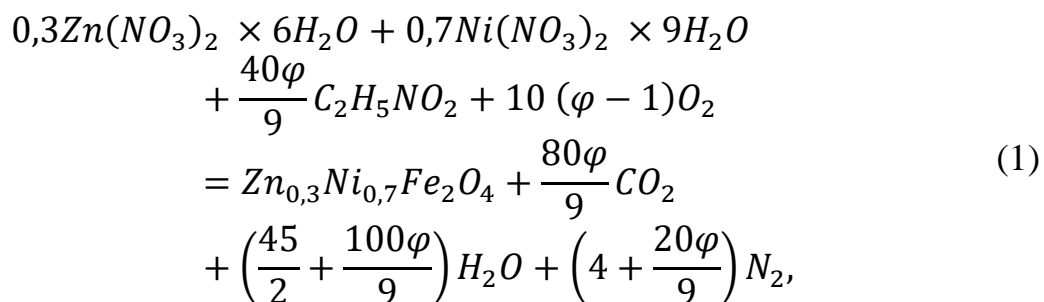
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: belyaevairina97@gmail.com

Ферриты-шпинели различного состава широко используются в производстве электронных компонентов различного назначения, керамики гражданского и военного назначения, катализаторов и фотокатализаторов, сорбентов для очистки сточных вод, а также создания антимикробных материалов [1].

С целью получения новых функциональных материалов с лучшими свойствами ферриты могут быть модифицированы с помощью покрытия биосовместимыми полимерами. Такие их свойства как высокая адсорбционная способность, селективность, биосовместимость, экологичность и экономичность позволяют создавать различные комплексы феррит-биополимер, что увеличивает гидрофильность наноструктур, а также повышает стабильность получаемого комплекса [2].

Целью работы был синтез биокомплекса на основе феррита-шпинеля и грибного хитозана для применения в медицине и экологии.

Синтез исходного феррита состава $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ проводили в две стадии. На первой стадии синтеза исходный рентгеноаморфный порошок получали в условиях горения раствора с значительным недостатком органического топлива. На второй стадии синтезированные продукты подвергались термической обработке на воздухе при температуре 650 °С в течение 5 ч. Основные массовые порции рассчитывали по реакции образования конечных продуктов:



где $\varphi = 1$ — соответствует стехиометрическому соотношению глицина (выбрано $\varphi = 0,2$ — существенный недостаток) [3].

Хитозан получали биотехнологическим путем с использованием культуры гриба *Rhizopus oryzae*, в составе клеточной стенки которого присутствует хитин-хитозановый комплекс. Для этого проводили деацетилирование биомассы с последующей деминерализацией.

Синтез биоконплекса проводили методом последовательного смешения, схема которого представлена на Рисунке 1.

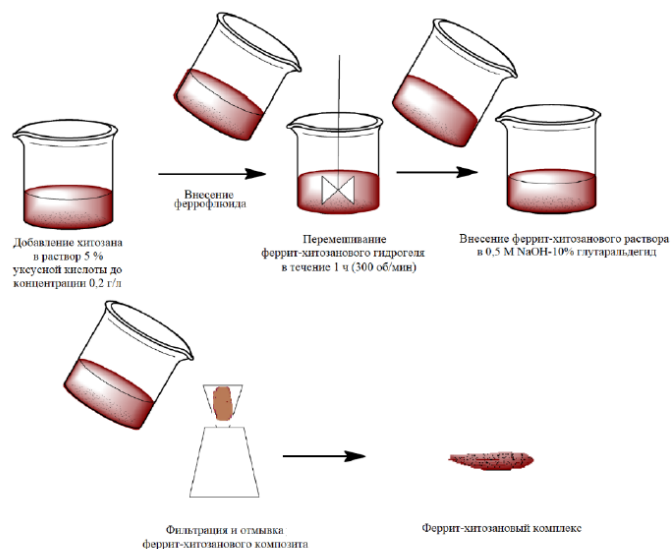


Рисунок 1. Схема синтеза биоконплекса на основе феррита-шпинеля и грибного хитозана

Для модификации поверхности никель-цинкового феррита грибным хитозаном готовили суспензию выделенного сорбента в разбавленной уксусной кислоте и смешивали с нанопорошком феррита. Для связывания компонентов использовали 0,5 М раствора NaOH-10 % глутарового альдегида.

Проводили первичную оценку полученного комплекса сканирующей электронной микроскопией и просвечивающей электронной микроскопией, исследовали его антимикробные свойства. Результаты первичной оценки приведены на Рисунке 2.

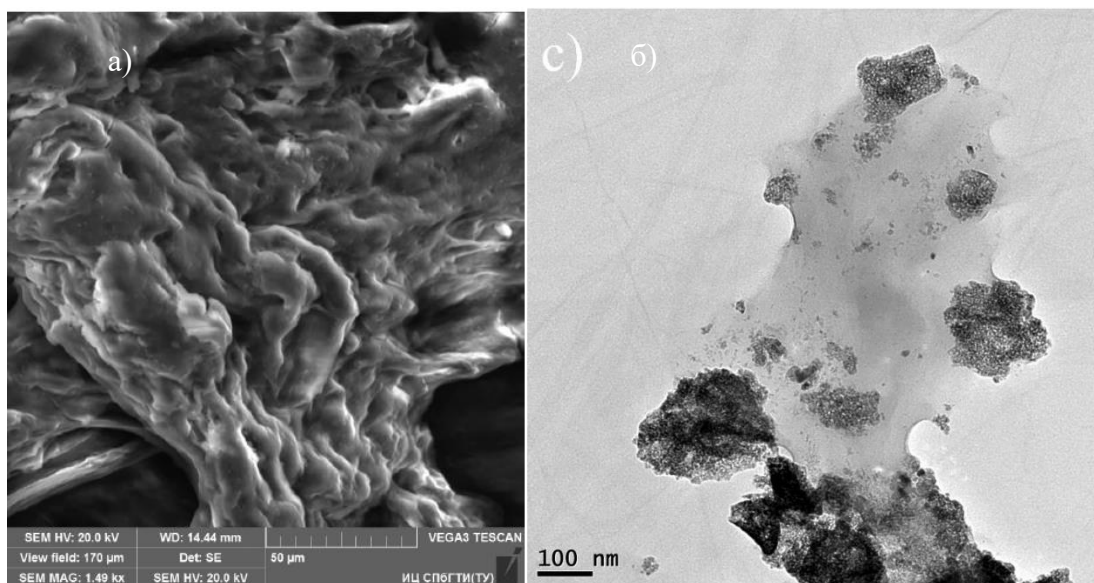


Рисунок 2. Микрофотографии синтезированного биоконплекса, полученные с использованием: а) СЭМ, б) ПЭМ.

Отмечено, что полученный биоккомпозит на основе грибного хитозана и никель-цинкового феррита имеет развитую морфологию и пористую структуру. Установлено, что процесс модификации феррита грибным хитозаном прошёл успешно: на хитозане наблюдаются агломераты от 100 до 150 нм, представляющие собой скопления частиц феррита размером 5-10 нм.

Методом последовательных разведений определяли антимикробную активность синтезированного биоккомплекса. Исследования проводили относительно культур *Bacillus cereus* (грамположительная, спорообразующая), *Escherichia coli* (грамотрицательная, неспорообразующая) и *Candida tropicalis* (дрожжи) из коллекции микроорганизмов кафедры технологии микробиологического синтеза. Установлено, что комплекс никель-цинковый феррит/ грибной хитозан обладает ингибирующим влиянием на используемые тест-культуры. Так полученный биоккомпозит проявил себя в качестве перспективного антимикробного материала и может найти своё применение в медицинской отрасли.

Литература

- [1] P. Thakur *et al.* Recent advances on synthesis, characterization and high frequency applications of Ni-Zn ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2021**, 530, 167925.
- [2] Kumar, M. *et al.* Magnetic zinc ferrite–chitosan bio-composite: synthesis, characterization and adsorption behavior studies for cationic dyes in single and binary systems, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2018**, 28(3), 880-898.
- [3] K.D. Martinson *et al.* Synthesis, Structure, and Antimicrobial Performance of $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0, 0.3, 0.7, 1.0$) Magnetic Powders toward *E. coli*, *B. cereus*, *S. citreus*, and *C. tropicalis*. *Water*, **2022**, 14(3), 454.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-73-10033. Автор выражает благодарность своему научному руководителю М.А. Пешиковой за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

СОЗДАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ, СОДЕРЖАЩЕГО СУЛЬФАНИЛАМИД

Гудкин А.В.

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

Кожа – самый крупный человеческий орган, служащий защитным барьером и препятствующий проникновению, развитию инфекций. На сегодняшний день известно большое количество заболеваний, вызывающих повреждения кожных покровов (микозы, дерматиты, пиодермии). Для их местного лечения используются традиционные лекарственные формы (мази, порошки, кремы), применение которых в сочетании с классическими бинтовыми повязками имеет ряд существенных минусов. перевязка ран доставляет боль из-за присыхания бинтовой повязки к ране. Кроме того, происходят флуктуации лекарственного вещества (ЛВ).

В связи с этим сегодня создание перевязочных материалов, не обладающих перечисленными недостатками, является актуальной задачей [1]. Особое внимание в медицине уделяется полимерным композиционным материалам (ПКМ) с контролируемыми физико-механическими характеристиками. Один из видов таких систем – это акриловые гидрогели. Гидрогели на основе акриловых полимеров представляют собой полиэлектролиты с различной степенью сшивки, которые способны абсорбировать и удерживать большие объемы различных жидкостей. Акриловые гидрогели могут быть использованы как нетоксичные, обладающие высокой сорбционной емкостью полимерные матрицы [2]. ПКМ на их основе находят применение в медицине в качестве раневых повязок. При этом акриловые гидрогели характеризуются низкими физико-механическими свойствами и не обладают собственной биологической активностью.

Для улучшения эксплуатационных характеристик гидрогеля можно ввести активный наполнитель. В работе был выбран дисперсный неорганический наполнитель: детонационные наноалмазы (ДНА). ДНА характеризуются химической стойкостью алмазного ядра, активностью периферической оболочки [3]. На поверхности ДНА обнаружены функциональные группы, которые за счет образования сетки водородных связей с молекулами гидрогелевой матрицы, значительно улучшают механические характеристики гидрогелей. Кроме того, наноалмазы обладают собственной биологической активностью. Прооксидантная активность наноалмазов доказана результатами многочисленных исследований. Продуцируя активные формы кислорода, ДНА нарушают рост микромицетов и продукцию белка микроорганизмами [3]. В итоге, ДНА одновременно

повышают физико-механические характеристики гелей и придают им антимикробную и антимикотическую активности.

Для придания гелю целевой терапевтической активности в работе было выбрано ЛВ сульфаниламид (СФА). Данное ЛВ обладает бактериостатическим эффектом и уже долгое время успешно применяется при лечении воспалительных процессов на коже и инфицированных ожогов.

В работе была исследована кинетика релиза СФА из полимерной матрицы гидрогеля. Для математического описания этого процесса были рассмотрены четыре модели десорбции: модель Хигучи, модель Бейкера-Лонсдейла, модель Корсмаера-Пеппаса, модель Хопфенберга. С использованием УФ-спектроскопии была получена зависимость процента выделившегося ЛВ от времени (предварительно также с помощью УФ-спектроскопии была построена калибровочная прямая для различных диапазонов концентраций сульфаниламида). Эта зависимость представляет собой полином второй степени. Максимальный процент выделившегося лекарства 30,4%. На основании экспериментальных данных, а именно, коэффициента детерминации ($R^2 = 0,86$) и с учетом допущений была выбрана модель Корсмаера-Пеппаса, которая наилучшим образом описывает процесс десорбции СФА из гидрогеля.

Также в работе была изучена кинетика набухания гидрогеля. Получена зависимость степени набухания от времени и определен механизм диффузии, найден коэффициент диффузии. Для математического описания процесса набухания были рассмотрены четыре широко применяемые модели набухания: модель Фика, модель псевдопервого и псевдвторого порядков, модель Пелега. На основании экспериментальных данных была выбрана модель псевдопервого порядка, которая наилучшим образом описывает процесс набухания гидрогеля.

По времени полного высвобождения СФА из гидрогеля был сделан вывод о возможности пролонгированного терапевтического эффекта при использовании гидрогеля в качестве раневой повязки.

Литература

- [1] Nguyen M.H., Ngoc Le M.H. Biomedical materials for wound dressing: recent advances and applications: RSC Advances., 2023, 13, 5509.
- [2] Luneva O.V., Fateev A.D. Study of the Properties of Semi-Interpenetrating Networks Based on Acrylic Hydrogel and Collagen: Journal of Siberian Federal University. Chemistry., 2022, 15(3), 318.
- [3] Dolmatov V.Y., Ozerin A.N. Detonation nanodiamonds: new aspects in the theory and practice of synthesis, properties and applications: Russian Chemical Reviews., 2020, 89(12), 1428.

УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА {Mo₇₂Fe₃₀}

Гусейнова А.А.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002,
Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: aysel-guseynova-2002@mail.ru

Полиоксометаллат Mo₇₂Fe₃₀ (ПОМ) является перспективным наноразмерным объектом для применения в качестве транспортной единицы адресной доставки лекарственных препаратов благодаря своим физико-химическим и биологическим свойствам. В частности, комплексные исследования на животных и клеточных культурах не выявили наличия у него токсического действия по отношению к живым организмам. Формула Mo₇₂Fe₃₀:

[Mo₇₂Fe₃₀O₂₅₂(CH₃COO)₁₂{Mo₂O₇(H₂O)}₂{H₂Mo₂O₈(H₂O)}(H₂O)₉₁] · 150H₂O [1]

В воде ПОМ переходит в анионную форму и благодаря наличию большого заряда и способности связывать лекарственные препараты может выступать в качестве безопасного носителя лекарств в процедуре электрофореза. После проникновения через кожу в область патологии, его накопление в подкожно-жировой клетчатке и постепенная деструкция обеспечит высвобождение лекарства и его пролонгированное действие.

При связывании ПОМ с препаратами происходят значительные изменения физико-химических и биологических свойств получаемой наночастицы. Достаточное количество информации о закономерностях таких изменений в будущем может позволить создавать наночастицы с заданными свойствами.

При использовании ПОМ в качестве средства доставки при электрофоретическом введении препаратов ключевыми свойствами для наночастицы являются заряд, размер и способность проникать через кожу. В данной работе проведено изучение влияния связывания частиц нанокластера с молекулами доксорубина (DOX) и тетрациклина (ТС) на данные свойства.

Были получены данные о дзета-потенциале наночастиц в растворе Mo₇₂Fe₃₀ при добавлении DOX и ТС методом электрофоретического рассеяния света, проведено определение размера частиц в растворах ассоциатов Mo₇₂Fe₃₀(DOX)₁₂ и Mo₇₂Fe₃₀(ТС)₁₂ с помощью метода динамического рассеяния света и моделирование электрофоретического переноса наночастиц Mo₇₂Fe₃₀(DOX)₁₂ через кожу.

При добавлении к раствору ПОМ доксорубина (в растворе существующего в форме монокатиона) наночастицы становятся нейтральными при соотношении близком к заряду Mo₇₂Fe₃₀ (22-). Далее происходит перезарядка наночастиц из-за дополнительного связывания молекул DOX вероятно за счёт специфической сорбции поверхностью ПОМ или π-стэкинга между молекулами DOX. Таким образом, связывание с доксорубином позволяет управлять зарядом наночастицы вплоть до смены

знака на положительный. Тетрациклин существует в растворе в форме цвиттер-ионов, при добавлении к раствору ПОМ изменения дзета-потенциала наночастиц не происходит.

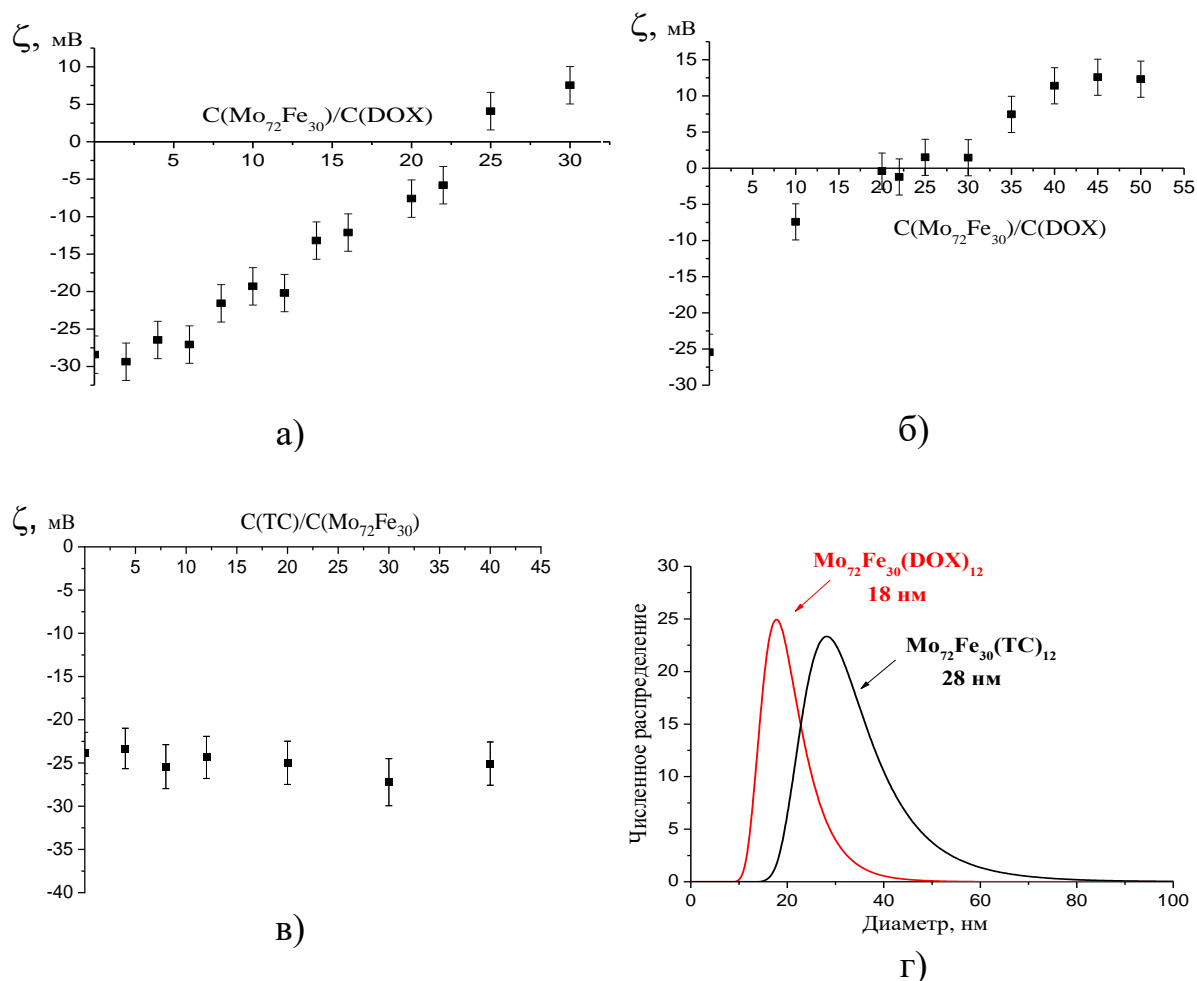


Рисунок 1. Зависимость дзета-потенциала частиц от соотношения компонентов в водных растворах: а) DOX+ $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ (концентрация $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30} = 1 \cdot 10^{-5}$), б) DOX+ $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ (концентрация $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30} = 1 \cdot 10^{-6}$), в) TC+ $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ (концентрация $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30} = 5 \cdot 10^{-5}$), г) численное распределение частиц по размеру в водном растворе $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ с лекарственными препаратами.

Связывание ПОМ с препаратом изменяет как радиус полученного иона, так и способность к самоассоциации в растворе. В водном растворе ассоциатов $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}(\text{DOX})_{12}$ и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}(\text{TC})_{12}$ обнаружены частицы с узким распределением по размеру, средний диаметр которых составил: 18 и 28 нм, соответственно. Известно, что наиболее эффективно в клетку проникают наночастицы размером 10–60 нм.

Для моделирования электрофоретического переноса препарата через кожу в составе наночастицы на основе ПОМ был выбран DOX. Для проведения эксперимента была собрана оригинальная установка: в качестве нативной мембраны была использована кожа лабораторной крысы. Основываясь на полученных экспериментальных данных, был проведен расчет коэффициента диффузии по уравнению Нернста-Планка методом последовательных приближений (кожа описывалась как однородная

мембрана). Количество перенесенного DOX определялось флюоресцентным методом.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что связывание ПОМ с лекарственным препаратом уменьшает коэффициент диффузии из-за увеличения размера частиц, но в то же время повышает эффективность переноса DOX.

Таблица 1. Рассчитанные коэффициенты диффузии в исследуемых растворах

№	Переносимое вещество	Концентрация доксорубина $\times 10^{-8}$, моль/л	Коэффициент диффузии $\times 10^{-10}$, м ² /с
1 параллель	DOX	1,73	1,75
2 параллель	DOX	1,96	1,79
1 параллель	Mo ₇₂ Fe ₃₀ -(DOX) ₁₂	9,44	0,858
2 параллель	Mo ₇₂ Fe ₃₀ -(DOX) ₁₂	3,50	0,519



Рисунок 2. Схема электрофоретической установки

Полученные данные подтвердили возможность использования ПОМ для электрофоретической доставки лекарственных препаратов. Была показана возможность управления размером и зарядом наночастиц на основе Mo₇₂Fe₃₀ путем его самопроизвольного связывания с лекарственными препаратами в водном растворе при заданных соотношениях компонентов.

Литература

- [1] A Müller, S Sarkar, SQ Shah, H Bögge, M Schmidtman, P Kögerler, B Hauptfleisch, AX Trautwein, V Schünemann V: Archimedean Synthesis and Magic Numbers: "Sizing" Giant Molybdenum-Oxide-Based Molecular Spheres of the Keplerate Type, 1999

Автор выражает благодарность Тонкушиной М.О., Андреевой М. А., Гагарину И. Д., Терзиян Т.В., Остроушко А. А. за помощь в проведении исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (в рамках Государственного задания проект №123031300049-8).

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ БИОДЕСТРУКЦИИ

Кузнецова С.М.

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Россия,
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1
e-mail: sofya.kuznetsova.2001@list.ru*

Полимерные материалы являются неотъемлемой частью нашей жизни и используется практически во всех сферах промышленности. Наряду с увеличением объемов потребления, растет уровень негативного воздействия на окружающую природную среду, поскольку время деградации (разложения) полимерных отходов варьируется от десятков до нескольких сотен лет. В настоящий момент полимерные отходы потерявшие потребительские свойства перерабатывают механическим методами, захоранивают на полигонах и свалках или утилизируют сжиганием (все кроме ПВХ) [1,2]. На переработку отправляется лишь 10% всего мирового пластика [3]. Согласно данным различных исследований наиболее перспективным и экологически безопасным методом переработки полимерных материалов является биодеструкция [4,5].

Основной целью данной работы является исследование влияния предварительной химической обработки полимеров щелочным реагентом на эффективности процессов биодеградации.

Ранее на кафедре промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева был выделен штамм микроорганизмов, использующий полиэтиленовый пакет в качестве единственного источника углерода [6].

Для интенсификации процесса биодеструкции, было решено использовать в качестве предварительной обработки полимеров щелочной гидролиз. В качестве реагента щелочного гидролиза была выбрана NaOH (46%, 23% и 11,5%). Пластики обрабатывались щелочью в конических колбах на протяжении двух недель, после чего они обрабатывались культурой 8.1.

Методом глубинного периодического культивирования проводили изучение эффективности деградации основных видов пластика бактериальной культурой 8.1. В подготовленную к опыту питательную среду (LB) вносили такой объём культуральной суспензии, чтобы обеспечить в колбе количество засевного материала 10% [7]. Засев производили стерильных условиях. Колбы выдерживали 24-48 часов при комнатной температуре 25°C в аэробной среде.

В минеральную среду LCFBM отдельно добавляли в качестве единственного источника углерода шесть видов пластика, таких как полиэтилентерефталат (далее ПЭТ), поливинилхлорид (далее ПВХ), полиэтилен низкого давления (далее ПНД), полиэтилен высокого давления (далее ПВД), полипропилен (далее ПП) и полистирол (далее ПС). Пластики ПЭТ, ПНД, ПВД и ПП представляли собой гранулы цилиндрической формы, а ПЭТ, ПВХ и ПС, в свою очередь, использовались в виде флексы. Аликвотная часть суспензии культуры из питательной среды вносилась в колбу с LCFBM

после стерилизации автоклавированием в полностью стерильных условиях. По истечении двух недель пластик доставали и высушивали в сушильном шкафу при 105°C, после чего измеряли потери его массы. Эффективность деструкции определяли по дефектам массы объектов. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Эффективность биодеструкции полимеров, %

Вид пластика	ПП	ПВД	ПНД	ПВХ	ПЭТ	ПС
Без обработки	0,00%	0,00%	0,00%	0,16%	0,77%	0,02%
46% NaOH	0,06%	0,08%	0,00%	20,34%	0,81%	0,00%
23% NaOH	0,14%	0,18%	0,18%	34,84%	0,48%	0,00%
11,5% NaOH	0,36%	0,14%	0,14%	2,02%	0,28%	0,06%

Из данных таблицы 1 видно, что щелочная обработка позволяет в среднем на 0,2-0,4 % увеличить степень деструкции, при этом для ПВХ степень деструкции выросла до 35 %. Полученная информация может быть использована в процессах эксплуатации полигонов ТКО, с целью повышения их эффективности и снижения объёмов депонируемых ПВХ.

Литература

- [1] Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В. Использование коагулянтов на основе хлоридов титана и кремния в процессах очистки фильтрата полигона твердых коммунальных отходов // Химическая промышленность сегодня. 2017. № 8. С. 36 – 40.
- [2] Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Азопков С. В. Очистка сточных вод линии переработки полимеров// Химическая промышленность сегодня. 2019. № 4. С. 36 – 40.
- [3] How Big Oil Misled the Public Into Believing Plastic Would Be Recycled // National Public Radio URL: <https://www.npr.org/> (дата обращения: 26.10.2023).
- [4] Kaigorodov, K.L., Tarabanko, V.E., Pashenova, N.V., Loskutov, S.R., Mazurova, E.V., Voronchikhin, V.D. and Smirnova, M. A. Biodegradation of polymers based on styrene and polyangelicalactone. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 176 –185.
- [5] Joo S., Cho I. J., Seo H., Son H. F., Sagong H.-Y., Shin T. J., et al. (2018). Structural Insight into Molecular Mechanism of Poly (ethylene Terephthalate) Degradation. Nat. Commun. 9 (1), 382. 10.1038
- [6] Кузнецова С.М., Астахов П.С., Шулаев С.В. Влияние кислотной предобработки полимерных материалов (ПЭТ и ПВХ) на их биодеструкцию. // Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Дни науки в ИГХТУ». - Иваново: Студенческое научное общество ФГБОУ ВО «ИГХТУ», 2023. - С. 68.
- [7] Особенности биосинтеза внеклеточной металлопротеиназы *Proteus mirabilis* / Н. М. Замалютдинова, М. Р. Шарипова, Л. М. Богомольная [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия биологическая. – 2015. – № 1. – С. 27.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н., доценту кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева Е. Д. Мурзиной.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТУШЕНИЯ СОБСТВЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АЛЬБУМИНА
ПРИВИТЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ ПОЛИАЛЛИЛАМИНА
И НАНОЧАСТИЦАМИ ФЕРРИТА**

Самойленко М.О.

*Белорусский государственный университет, Республика Беларусь, 220050, Минск, ул.
Ленинградская, 14, ГНУ “Институт химии новых материалов Национальной академии наук
Беларуси”, Республика Беларусь, 220141, Минск, ул. Франциска Скорины, 36
e-mail: fvkvv66@gmail.com*

При разработке биоинертных материалов, нанокапсул для «адресной» доставки лекарственных препаратов и наночастиц для функциональной диагностики актуален анализ их взаимодействия с белками плазмы крови, до 60 % которых представлены альбумином. Одним из информативных и высокочувствительных методов изучения структуры, биохимической активности и процессов связывания альбуминов с другими соединениями является флуоресцентная спектроскопия [1]. Альбумин содержит два триптофановых остатка, на эмиссию которых влияет микроокружение аминокислотного остатка, полярность растворителя, присутствие ионов и связывание с молекулами-тушителями (Q).

Цель исследования – определить параметры связывания с бычьим сывороточным альбумином (БСА) полиаллиламина гидрохлорида (ПАГ), его привитых сополимеров с разной степенью замещения аминогрупп (χ) боковыми цепями полиэтиленгликоля (ПЭГ) и декстрана (ДЕК) и модифицированных полиэлектролитной оболочкой наночастиц феррита.

Привитые сополимеры ПАГ-ПЭГ и ПАГ-ДЕК с $\chi=0,05; 0,1$ и $0,2$ получали согласно [2]. Наночастицы феррита кобальта-цинка $Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ синтезировали соосаждением солей металлов гидроксидом натрия [3]. Мультислойную оболочку (ПАГ/ПСС)₃, где ПСС – полистиролсульфонат, на их поверхности формировали методом послойной сборки аналогично [4]. Интенсивность флуоресценции раствора БСА измеряли на спектрофлуориметре CM2203 Solar, Беларусь в диапазоне длин волн 300-450 нм при длине волны возбуждения 280 нм через 3-5 мин после добавления раствора тушителя к раствору альбумина.

Явление тушения флуоресценции в общем случае описывается уравнением Штерна-Фольмера (1) или его модифицированной формой – уравнением Хилла (2):

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV}[Q], \quad (1)$$

$$\ln \frac{F_0 - F}{F} = \ln K + n \cdot \ln[Q] \quad (2)$$

где F_0 и F – интенсивности флуоресценции в отсутствие и присутствии тушителя, отн.ед.; $[Q]$ – концентрация тушителя, мг/мл; K_{SV} – постоянная

тушения Штерна-Фольмера, мл/мг, n – коэффициент Хилла или число центров связывания белка с тушителем; K – константа связывания, мл/мг [5].

Полиаллиламин гидрохлорид и его привитые сополимеры с ПЭГ и ДЕК активно тушат флуоресценцию БСА (рис. 1,а).

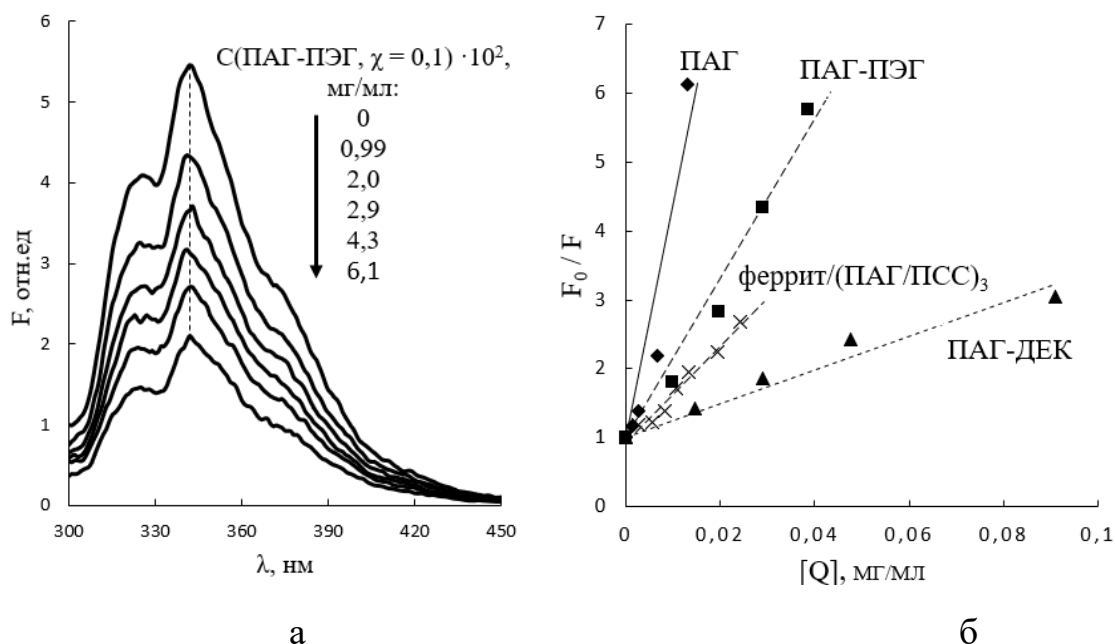


Рисунок 1. а) Спектр собственной флуоресценции 2,5 мг/мл раствора БСА в присутствии различных концентраций ПАГ-ПЭГ с $\chi = 0,1$; б) Зависимость тушения флуоресценции БСА от концентрации ПАГ, ПАГ-ПЭГ и ПАГ-ДЕК с $\chi = 0,05$ и наночастиц феррит/(ПАГ/ПСС)₃ в координатах Штерна-Фольмера

Зависимость тушения флуоресценции от концентрации полиэлектролитов и наночастиц в координатах Штерна-Фольмера или Хилла представляет собой прямую (рис. 1,б), по наклону которой можно рассчитать константы (табл. 1).

Таблица 1. Количественные характеристики тушения флуоресценции БСА полиэлектролитами и наночастицами

Полиэлектролит	χ	K_{SV} , мл/мг	$\ln K$	n
ПАГ	0	340,9	7,71	1,45
ПАГ-ПЭГ	0,05	115,3	5,85	1,32
	0,1	23,7	3,37	1,07
	0,2	4,69	1,68	1,08
ПАГ-ДЕК	0,05	24,5	2,89	0,87
	0,1	21,4	3,20	1,04
	0,2	17,3	1,90	0,67
феррит/ПАГ	–	57,8	4,22	1,05
феррит/(ПАГ/ПСС) ₃	–	65,7	4,51	1,09

Увеличение степени замещения аминогрупп χ в полиэлектролите приводит к уменьшению константы связывания альбумина с тушителем, что согласуется с уменьшением числа заряженных аминогрупп при увеличении числа боковых цепей в сополимере и экранированием этих групп от молекул белка. Бóльший гидродинамический объем и сродство к воде ДЕК по сравнению с ПЭГ приводит к меньшим константам связывания альбумина с сополимером ПАГ-ДЕК. Величина n всех исследованных полиэлектролитов равна $\sim 1,0$, что говорит об одинаковом механизме связывания белка. Биосовместимость сополимеров выше, чем немодифицированного ПАГ, а влияние χ на эффективность тушения определяется природой боковых цепей.

Наночастицы ферритов, модифицированные полиэлектролитной оболочкой, являются эффективными тушителями флуоресценции БСА (табл. 1). При этом тушение флуоресценции наблюдалось как для положительно, так и для отрицательно заряженных наночастиц. Формирование оболочек на основе сополимеров ПАГ с полиэтиленгликолем и декстраном позволит снизить константы связывания с БСА, а также улучшить агрегативную устойчивость частиц и резистентность их поверхности к адсорбции белков [4,6].

Литература

- [1] Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer Science Business Media, 2006, 954 p.
- [2] К.С. Ливонович, Т.Г. Шутова, Properties of layer-by-layer coatings based on poly(allylamine)-graft-poly(ethylene glycol) copolymers and dextran sulfate. Тезисы доклада. Sviridov Readings 2018: 8-th Intern. Conf. on chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, 10-13 April, 2018: Book of Abstr. – Minsk: Krasiko-Print, 2018, P. 92.
- [3] Haiduk Y.S. [et al.] Preparation and characterization of cobalt and cobalt-zinc ferrites for magnetorheological materials. Condensed Matter and Interphases, 2022, 24(1), pp. 19-28.
- [4] Shutava T.G., Livanovich K.S., Pankov, V.V. Synergetic effect of polyethylene glycol-grafted chitosan and bovine serum albumin on colloidal stability of polyelectrolyte nanocapsules. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 539, pp. 69-79.
- [5] Суковатая И.Е. [и др.] Фотобиофизика. Красноярск: ИПК СФУ, 2008. 438 с.
- [6] Shutava T.G., Livanovich K.S., Pankov V.V. Influence of copolymer structure and layer-by-layer shell on aggregative stability of (chitosan-graft-polyethylene glycol / polystyrene sulfonate)_n nanocapsules. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2018, 54(2), pp. 135-145.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю профессору, д. х. н. Панькову В.В. и научному руководителю от ИХНМ НАН Беларуси к.х.н. Шутовой Т.Г. за руководство и помощь в проведении исследования. Автор благодарит Тимоненкову А.С. за советы при планировании эксперимента и н.с., к.х.н. Ливоновича К.С. за синтез сополимеров с заданной структурой.

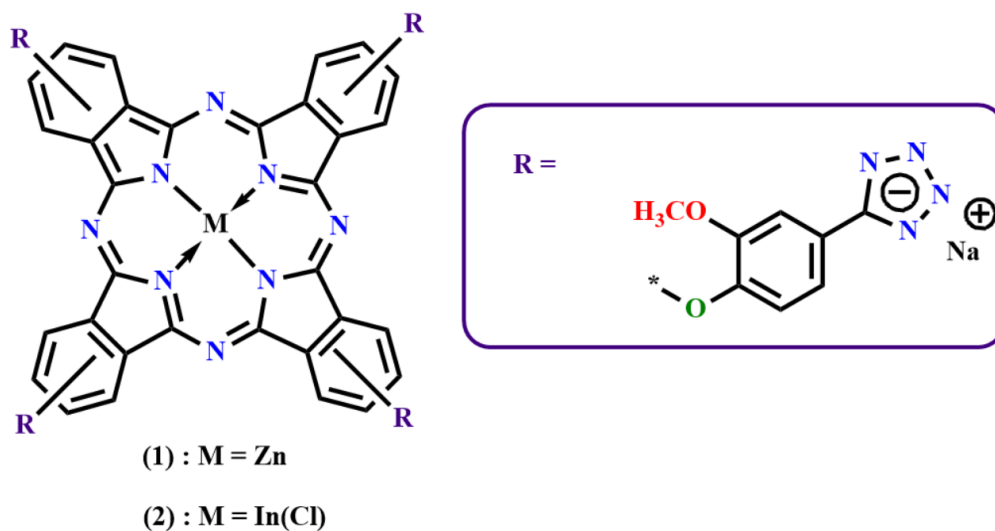
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФОТОФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕТРАНАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ В-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАКИС[2-МЕТОКСИ-4-(1H-ТЕТРАЗОЛ-5-ИД)ФЕНОКСИ]ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА И ХЛОРИДА ИНДИЯ

Хотянович Д.В., Форсова К.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
кафедра химической технологии органических красителей и фототропных соединений, Россия,
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: dima_hal@bk.ru

Фталоцианины - органические красители, обладающие высокой термо- и фотостабильностью, являются перспективными для применения в качестве фотокатализаторов, полупроводников и фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака. Замещенные металлофталоцианины обладают интенсивным поглощением в видимой красной области с высокими коэффициентами экстинкции, высокими квантовыми выходами триплетов, и высокими квантовыми выходами синглетного кислорода [1].

В связи с этим были получены тетранатриевые соли β -замещенных тетракис[2-метокси-4-(1H-тетразол-5-ид)фенокси]фталоцианинов цинка (**1**) и хлорида индия (**2**).



В докладе будут обсуждаться методологии синтезов целевых металлофталоцианинов (**1**) и (**2**), строение будет подтверждено ЯМР-спектроскопией, сравнение фотофизико-химических свойств будет продемонстрировано с помощью УФ-спектроскопии.

Литература

- [1] Зиминов А.В., Пудова Д.И., Колганова А.И., Стретович М.А., Фурман М.А., Рамш С.М. Синтез 4-(4-гидразинилфенокси)фталонитрила и фталонитрилов на его основе, содержащих N-гетероциклы. Макрогетероциклы, 2015, **8(1)**, 26-31.

КОНЬЮГАТЫ ПОРФИРИНА И ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ЗАДАЧ ФОТОМЕДИЦИНЫ

Шмакова А.В., Тыщенко А.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 198504, Санкт-Петербург,
Петергоф, ул. Университетский пр., 26
e-mail: st110803@student.spbu.ru*

Благодаря системе сопряженных мезомерных связей порфирины получили широкое распространение в качестве главных действующих веществ в таких методах, как фотодинамическая и фототермическая терапия лечения опухолевых заболеваний. Повсеместное использование этого класса веществ в диагностике и терапии обуславливается их способностью накапливаться в активно делящихся тканях организма и давать интенсивный люминесцентный и тепловой отклик в ответ на внешнее воздействие. Однако в последнее время часто возникает необходимость поиска новых альтернативных подходов к лечению, что связано не только с требованием улучшения характеристик уже имеющихся веществ, но и с растущими показателями резистентности атипичных клеток к разработанным и внедренным в клиническую практику препаратам.

Одним из путей решения этих проблем является разработка гибридных структур на основе известных противоопухолевых веществ в сочетании с наноструктурными материалами.

В данной работе разрабатываются гибридные наноструктуры, представляющие собой конъюгаты ядра, в качестве которого использовались золотые наночастицы (ЗНЧ), полученные методом лазерной абляции в жидкости, и эфира N-гидроксисукцинимид тетрафенилпорфирина (NHS-TPP), обладающего фотоактивными свойствами. Для образования амидной связи между молекулой активного вещества (порфирина NHS-TPP) и ядром поверхность ЗНЧ покрывалась полимерной оболочкой полиаллиламин гидрохлорида (РАН). Схема получения гибридных наноструктур представлена на рис. 1.

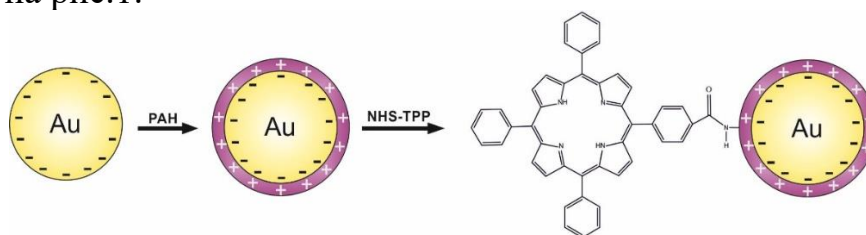


Рисунок 1. Схема получения гибридных наноструктур с ковалентной связью

Важной характеристикой разрабатываемых гибридных молекулярно-плазмонных наноструктур является их стабильность, в том числе способность молекул порфирина формировать прочную химическую связь с полимерной оболочкой золотых наночастиц. Оптимальным с точки зрения стабильности вариантом такой связи является ковалентная. Для подтверждения

формирования ковалентной связи в данной работе использовался метод ИК-Фурье спектроскопии, который был реализован на спектрометре Shimadzu IRPrestige-21. Выявлено, что конъюгаты стабильны в водных растворах.

Проведены исследования интенсивности люминесценции полученных структур и исследуемого порфирина. Выявлено, что как порфирин, так и конъюгаты имеют люминесцентный отклик. Для определения оптических свойств конъюгатов получены люминесцентные изображения клеток с включением свободного порфирина и гибридных наноструктур (Рис.2).

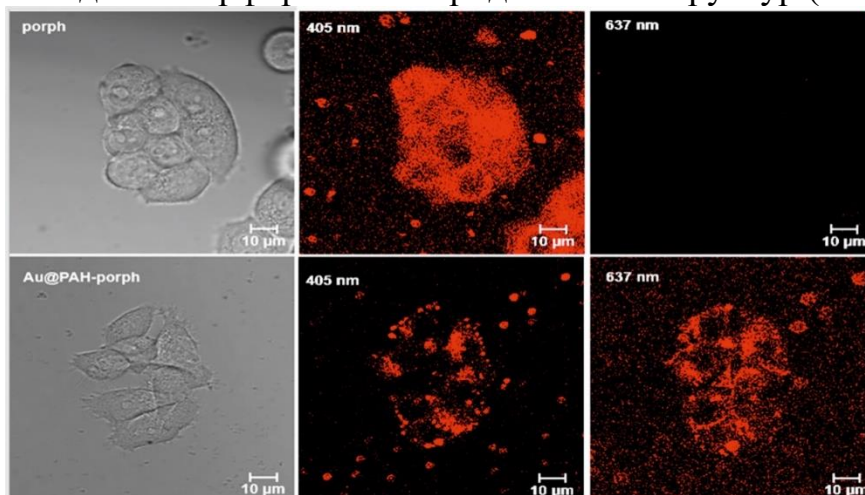


Рисунок 2. Люминесцентные изображения клеток HeLa в присутствии NHS-TPP(A) и Covalent conjugate(B)

Доказано, что конъюгаты успешно проникают в клетку и дают высокий оптический отклик системы при накачке с длиной волны 660 нм, которая не возбуждает аутолюминесценцию.

Термометрический анализ показал прямую зависимость интенсивности флуоресценции от температуры, что открывает возможность использования полученных структур в термометрических методах терапии.

Для исследования возможности использования полученных конъюгатов в биологических объектах проведён МТТ-тест на цитотоксичность на клеточной линии аденокарциномы шейки матки HeLa. Тест продемонстрировал отсутствие токсичности как для отдельных компонентов системы, так и для самих конъюгатов.

Полученные экспериментальные данные демонстрируют большой потенциал практического применения разрабатываемых наноструктур в таких областях как биоимиджинг, люминесцентная термометрия и фототермическая терапия.

При выполнении проекта использовалось оборудование ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества», Научный парк СПбГУ. Авторы благодарят Санкт-Петербургский государственный университет за поддержку, проект №94031307. Авторы выражают благодарность научному руководителю, д.ф.м.н., Поволоцкому А.В. за чуткое руководство, внимательность и наставление во время проведения научно-исследовательских работ, а также к.х.н. Соловьевой Елене Викторовне за помощь в экспериментальной работе.

Секция 5

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ, ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Володина Д.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: dasha13129@gmail.com*

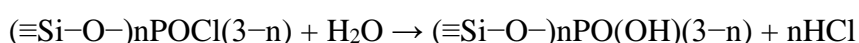
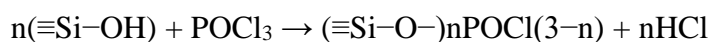
Фосфороксидные системы, нанесенные на поверхность пористого кремнезема, активно используются в качестве катализаторов и сорбентов [1, 2]. Одним из эффективных способов их получения является метод молекулярного наслаивания (МН). Идея метода заключается в наращивании монослоев заданного химического состава на поверхности твердофазной матрицы за счет ее попеременной обработке соответствующими низкомолекулярными реагентами.

С точки зрения возможности регулировать состав продуктов МН важным оказывается понимание постадийного механизма и кинетических характеристик формирования фосфорсодержащих структур, изучение которых традиционными экспериментальными методами затруднено в силу комплексного характера влияния различных факторов, среди которых можно отметить температуру на различных стадиях процесса, концентрацию реагентов в газовой фазе, состояние и функциональный состав подвергаемой модифицированию поверхности, на характеристики продуктов синтеза.

Это делает актуальным сочетание экспериментальных исследований с расчетными квантовохимическими подходами для анализа протекания локальных химических превращений при получении покрытий методом МН [1], позволяющими получить дополнительную информацию о специфике рассматриваемых процессов.

Цель работы – расчетная оценка влияния условий синтеза на состав фосфорсодержащих структур, расчет активационных барьеров и констант скоростей возможных химических превращений, оценка наиболее вероятных маршрутов реакций, приводящих к формированию фосфороксидных структур на поверхности кремнезема и сопоставление расчетных результатов с экспериментальными данными.

Квантовохимические расчеты выполнялись с использованием программного пакета Gaussian®16 на уровне теории B3LYP/6-31G(d,p) [1]. Поверхность кремнезема рассматривали в форме кластерной модели на основе сечения (111) β-кristобалита, содержащей 10 атомов кремния [2]. Синтез МН проводили в установке проточного типа (газ-носитель – осушенный воздух) на предварительно прокаленном при 200 °С силикагеле КСК-2 ($S_{уд} = 450 \text{ м}^2/\text{г}$, фракция 0,2-0,4 мм) за счет его последовательной обработки парами POCl_3 и H_2O при 200 °С:



где n – число связей атомов фосфора с поверхностью кремнезема, называемое функциональностью.

На основе термодинамического прогноза состава показан рост функциональности образующихся структур в поверхностном слое с повышением температуры на стадии обработки поверхности кремнезема парами POCl_3 . С повышением мольной доли хлорида зависимости сдвигаются в более высокотемпературную область, при этом снижается доля тридентатных центров, что приводит к увеличению числа моно- и бифункциональных структур (рис. 1).

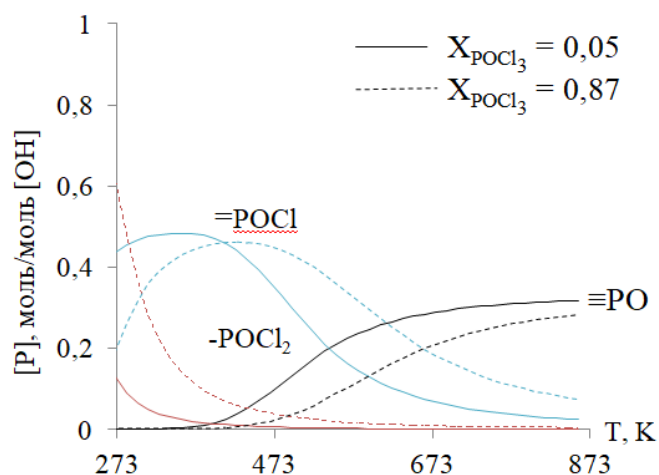


Рисунок 1. Расчетный прогноз состава фосфорсодержащего покрытия в зависимости от температуры и мольной доли при обработке поверхности парами POCl_3

Методом IRC был осуществлен прогноз пути реакции взаимодействия изолированной и вицинальных силанольных групп с молекулой POCl_3 и определена энергия активации образования фосфорсодержащих групп различной функциональности. Установлено, что наиболее вероятным механизмом является непосредственное соударение молекулы из газовой фазы с поверхностью (рис. 2).

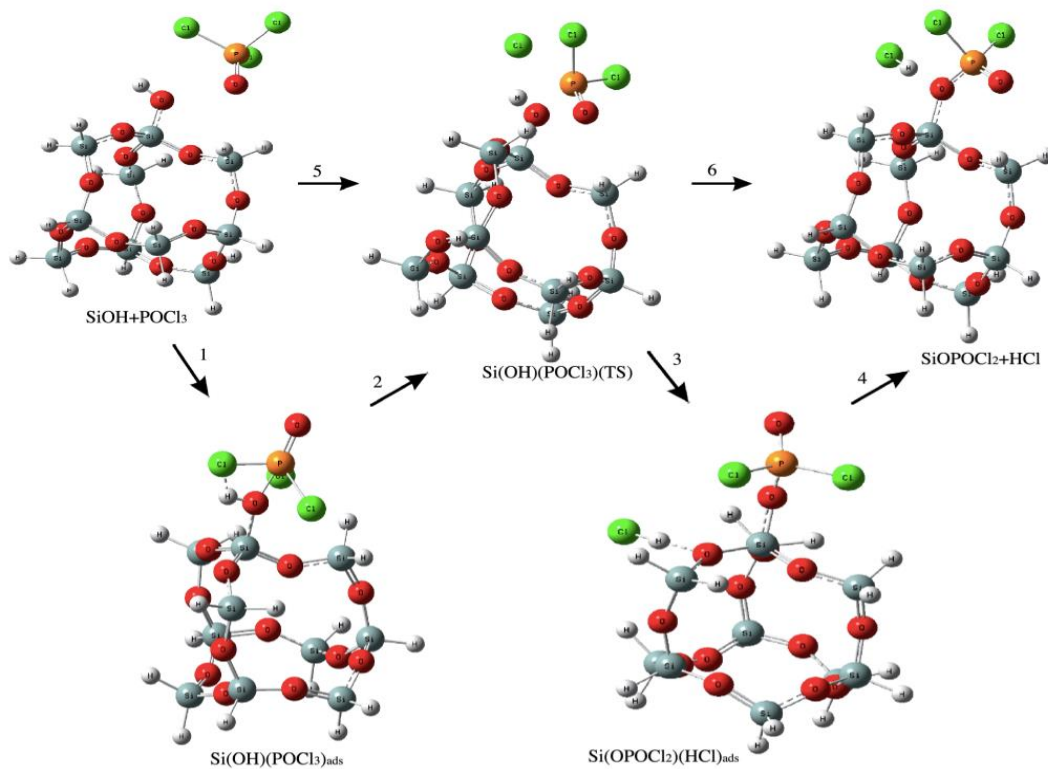


Рисунок 2. Предполагаемые механизмы взаимодействия оксохлорида фосфора с гидроксогруппами на примере изолированных силанолов

Сопоставление констант скоростей реакций (таблица 1), протекающих на стадии хемосорбции, позволило обосновать предположение о строении продуктов МН и установить, что быстрее протекает реакция с образованием тридентатных структур, что согласуется с результатами эксперимента.

Таблица 1. Константы скорости реакции взаимодействия оксохлорида фосфора

Т, К	К, (м·с) ⁻²		
	-POCl ₂	=POCl	≡PO
298	1,5·10 ⁹	4,4·10 ⁻²⁶	2,0·10 ¹⁴
473	6,2·10 ¹⁶	1,6·10 ⁻⁵	8,1·10 ²²
673	5,4·10 ²⁰	4,3·10 ⁵	1,7·10 ²⁷
873	8,3·10 ²²	1,9·10 ¹¹	3,5·10 ²⁹

Литература

- [1] Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А. *ЖОХ*, 2016, **86(10)**, 1613.
 [2] Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А. *ЖОХ*, 2020, **90(5)**, 795.

Исследование выполнено в Первом всероссийском инженеринговом центре технологии молекулярного наплавления СПбГТИ(ТУ) при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2021-028).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Мухина В.А.

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

Дициклопентадиен ($C_{10}H_{12}$) широко применяется в различных областях промышленности: при синтезе органических соединений, в производстве полимеров, смол и т.д. [1]. Молекула дициклопентадиена представляет собой димер циклопентадиена, состоящий из двух молекул циклопентадиена, связанных между собой ковалентными связями. При этом одно из колец является плоским, а другое находится в конформации «конверт». Как известно, дициклопентадиен может существовать в виде двух конформеров: эндо- и экзо-дициклопентадиен (Рисунок 1).

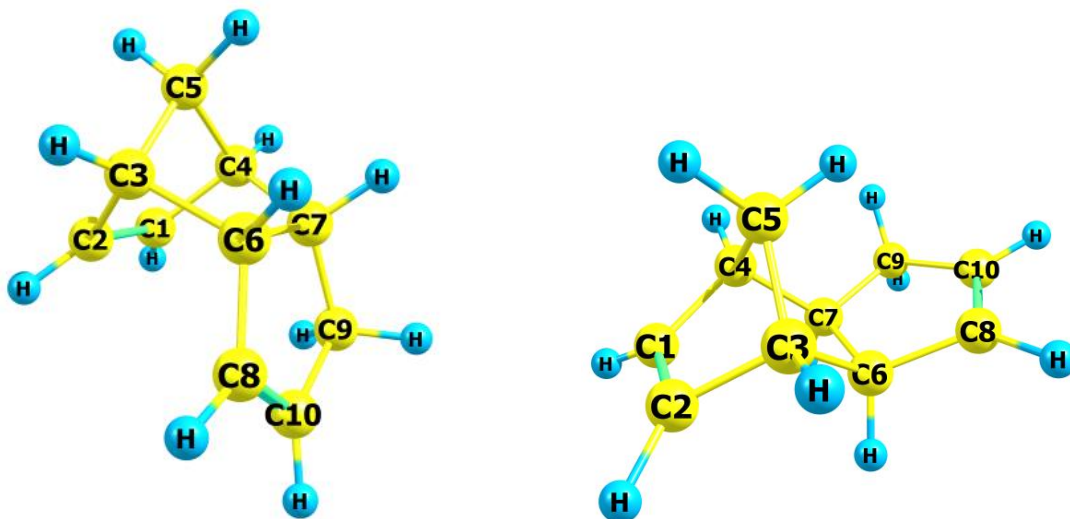


Рисунок 1. Молекулы эндо- (слева) и экзо-дициклопентадиена (справа)

Задачами данного исследования является определение конформационного состава молекулы дициклопентадиена и геометрического строения конформеров при помощи квантово-химических методов.

Структуры конформеров были оптимизированы в программе Gaussian09 с использованием теории функционала плотности DFT с функционалом B3LYP и теории возмущений (метод MP2) с трехэкспонентным базисным набором Даннинга cc-pVTZ. Данные методы предсказывают некоторые различия в конформационном составе молекулы (таблица 1).

Таблица 1. Относительная полная энергия ΔE , свободная энергия Гиббса ΔG (298 К) и содержание конформеров молекулы дициклопентадиена

	B3LYP/cc-pVTZ		MP2/cc-pVTZ	
	экзо-ДЦПД	эндо-ДЦПД	экзо-ДЦПД	эндо-ДЦПД
ΔE , ккал/моль	0	1,14	0	0,54
ΔG_{298} , ккал/моль	0	1,17	0	0,53
x, %	88	12	72	28

Согласно результатам расчета B3LYP конформационный состав молекулы дициклопентадиена при температуре 298 К в основном представлен экзо-дициклопентадиеном (88%). Однако при использовании метода MP2 наблюдается небольшое уменьшение доли экзо-дициклопентадиена (72%).

На основании данных, полученных двумя методами, была построена зависимость конформационного состава от температуры (Рисунок 2). В обоих случаях с увеличением температуры доля экзо-дициклопентадиена уменьшается, но эта форма остается предпочтительной.

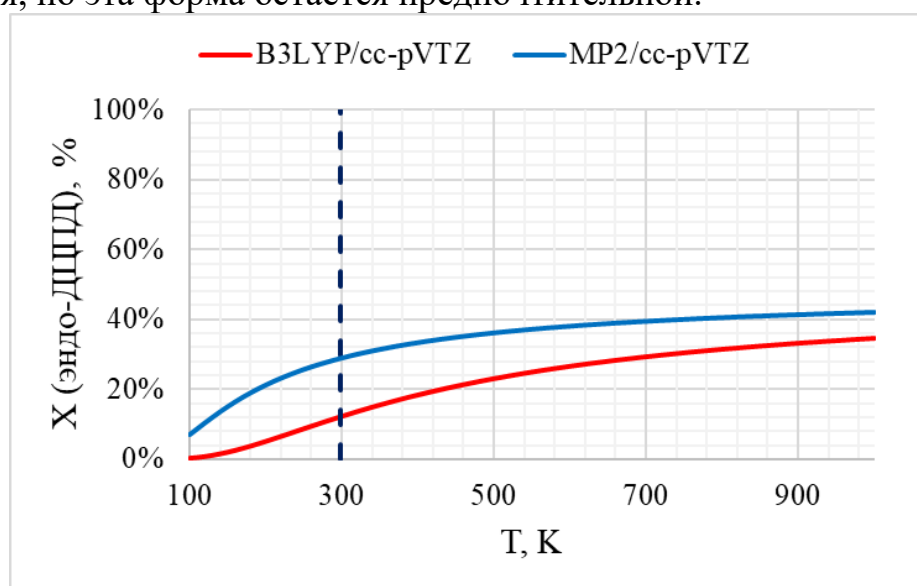


Рисунок 2. Температурные зависимости конформационного состава дициклопентадиена

При сравнении методов DFT и MP2 небольшие геометрические различия наблюдаются для двойных связей (C(1)–C(2) и C(8)–C(10)), а также для расстояний C2–C3 и C1–C4 (~0,01 Å). При этом использование приближения B3LYP дает более низкие значения расстояний для двойных связей по сравнению с использованием теории возмущений, а для одинарных – более высокие (таблица 2). Отличия в величинах межъядерных расстояний при сравнении конформеров друг с другом в каждом из методов незначительны и не превышают 0,004 Å.

Таблица 2. Геометрические параметры конформеров молекулы дициклопентадиена согласно квантово-химическим расчетам

Параметр	B3LYP/cc-pVTZ		MP2/cc-pVTZ	
	экзо-ДЦПД	эндо-ДЦПД	экзо-ДЦПД	эндо-ДЦПД
Межъядерные расстояния, Å				
C(1)–C(2)	1,333	1,333	1,345	1,346
C(2)–C(3)	1,520	1,516	1,511	1,507
C(1)–C(4)	1,521	1,519	1,511	1,510
C(8)–C(10)	1,329	1,329	1,338	1,339

Насколько нам известно, для дициклопентадиена нет рентгеновских данных, но известны кристаллы, в которых молекула эндо-дициклопентадиена входит в состав комплексов [2-4], или в молекуле присутствуют заместители [5]. В то же время, для мономера известны кристаллографические данные [6]. Проведенное нами моделирование кривых радиального распределения показало возможность различить два конформера методом газовой электронографии. В дальнейшем планируется проведение электронографического эксперимента с дициклопентадиеном, а также с мономерной формой.

Литература

- [1] Cheung T. T. P. Cyclopentadiene and dicyclopentadiene //Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – 2000.
- [2] Mikael H. et al. Preparation and molecular structures of two tetranuclear π complexes, with cubane Cu_4Cl_4 -cores, between endo-dicyclopentadiene and copper (I) chloride //Journal of organometallic chemistry. – 1990. – Т. 397. – №. 3. – С. 383-393.
- [3] Deacon G. B., Gatehouse B. M., Nelson-Reed K. T. Preparations of chloro (diene) polyfluorophenylplatinum (II) complexes and the structure of chloro (dicyclopentadiene)-pentafluorophenylplatinum (II) //Journal of organometallic chemistry. – 1989. – Т. 359. – №. 2. – С. 267-283.
- [4] Avitabile G. et al. Absolute configuration of endo-dicyclopentadiene. Crystal and molecular structure of (+)(endo-dicyclopentadiene) platinum dichloride //Inorganica Chimica Acta. – 1973. – Т. 7. – С. 329-330.
- [5] Bellobono I. R. et al. Crystal and molecular structure of tricyclo [5, 2, 1, 0 2, 6] deca-4, 8-dienyl p-bromobenzoate and its reactivity in the Cope rearrangement //Journal of the Chemical Society B: Physical Organic. – 1969. – С. 710-716.
- [6] Liebling G., Marsh R. E. The crystal and molecular structure of cyclopentadiene //Acta Crystallographica. – 1965. – Т. 19. – №. 2. – С. 202-205.

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ТИЕНОХРОМЕНОВ

Сулейменова К.Г.

ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет»
Россия, 644050, Омская область, г. Омск, пр. Мира, 11
e-mail: karinagaidarovnas@gmail.com

Исследование реакции фотоциклизации представляет особый интерес с точки зрения получения фундаментальных знаний о закономерностях фотохимических превращений. Благодаря актуальности квантово-химических расчётов становится возможным установить механизмы протекания химических реакций, рассчитать энергию активации [1-2]. В представленной работе объектами исследования являются тиенохромены, обладающие ценными видами лекарственной активности [3]. На рисунке 1 представлен предполагаемый механизм получения таких соединений из феноксиметилтиофенов.

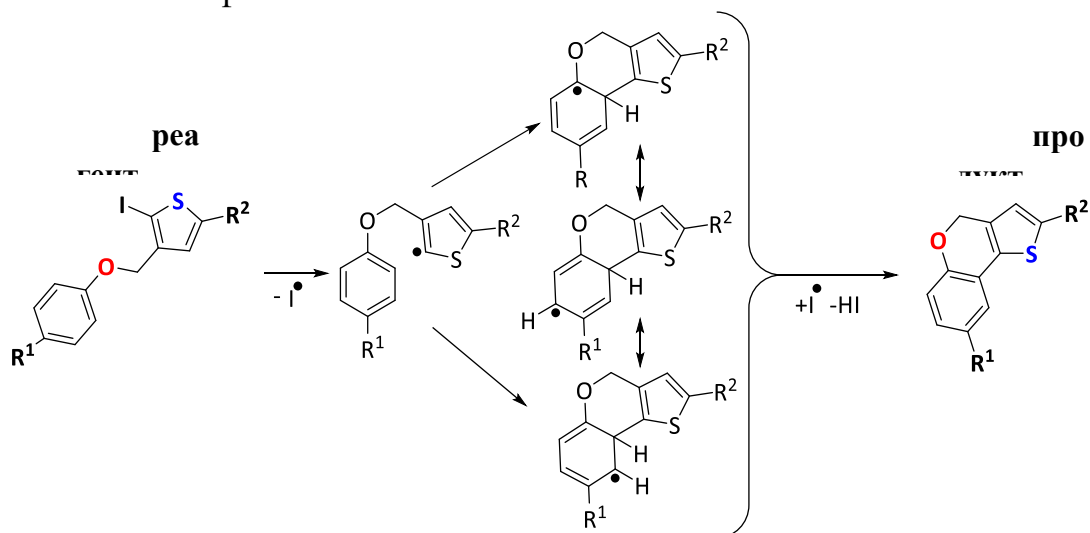


Рисунок 1. Предполагаемый механизм реакции фотоциклизации с получением тиенохроменов. R¹, R² – заместители

Цель работы – определить влияние типов заместителей на осуществление реакции фотоциклизации с получением замещенных тиенохроменов. В качестве исходных веществ были рассмотрены феноксиметилтиофены с разными типами заместителей (Рис.2) в фенильном и тиофеновом ядрах (Рис.3).

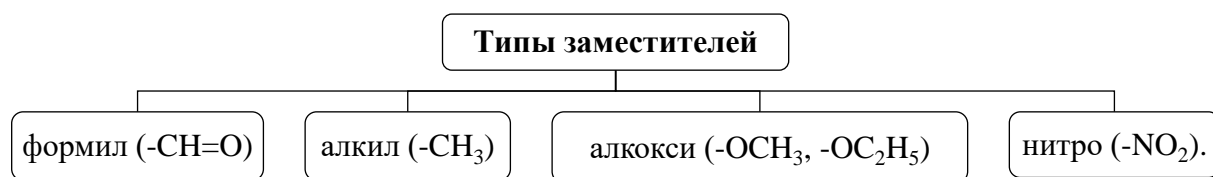


Рисунок 2. Типы заместителей

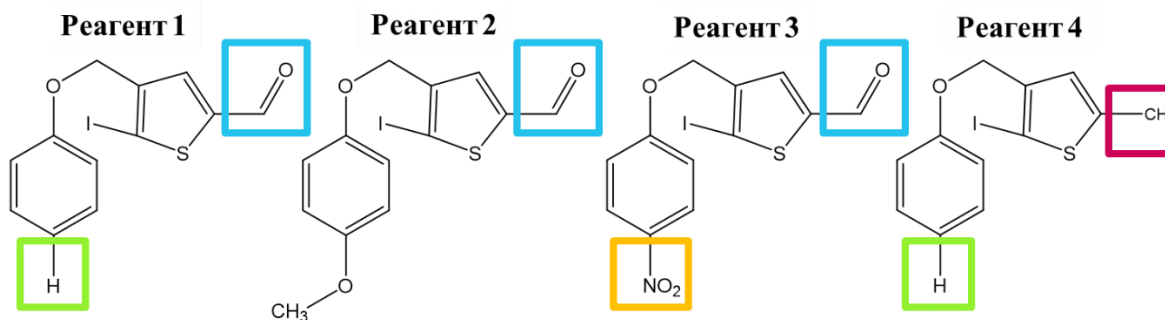


Рисунок 3. Структуры исследуемых феноксиметилтиофенов

Для моделирования пути реакций и спектров поглощения были использованы теория функционала плотности и ее нестационарная разновидность и реализованный в рамках этой теории метод NEB. Все расчеты проводились в программе ORCA с использованием гибридного функционала B3LYP, базисного набора def2-TZVP, дисперсионной поправки D4 и с учетом растворителя – ацетонитрила [3].

Энергия активации реакции вычислялась как разница между значениями энергии переходного состояния и энергии реагента. В таблице 1 приведены полученные результаты энергий реагентов, переходных состояний, энергий активации и длин волн возбуждения для советующих реакций.

Таблица 1. Результаты квантово-химических расчётов. Номер реакции соответствует номеру реагента на рисунке 3

№ реакции	Энергия переходного состояния, Хартри	Энергия реагента, Хартри	Энергия активации, кДж/моль	Длина волны возбуждения, нм
1	-1308,853	-1308,921	179	670
2	-1423,374	-1423,439	171	700
3	-1513,365	-1513,446	213	561
4	-1234,822	-1234,904	215	556

При сравнении энергий активации и длин волн возбуждения реагентов было выявлено что:

1. чем более донорным является тиофеновый заместитель, тем меньше длина волны, больше энергии требуется для осуществления реакции;
2. при наличии в фенольном кольце более донорного заместителя длина волны возбуждения увеличивается, тем самым потребуются меньше энергии для активации реакции.

Согласно эксперименту [3], проведенному при участии реагента 1, реакция проводилась с использованием света с длиной волны 254 нм (Рис. 3), в то время как в расчетах была получена длина волны возбуждения 670 нм (Табл.1). Для того чтобы понять причину расхождения расчетных и экспериментальных данных было решено смоделировать спектры поглощения для каждого из реагентов. Они представлены на рисунке 3.

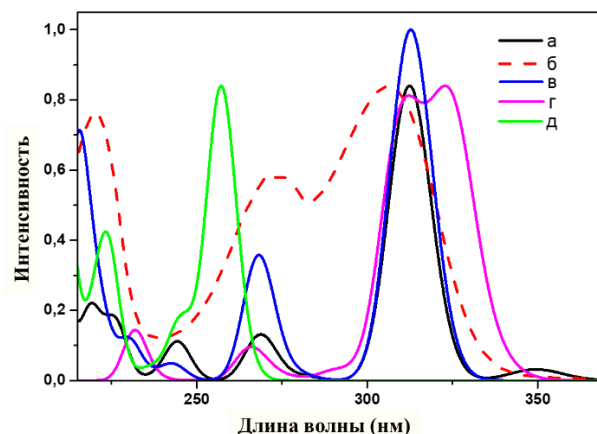


Рисунок 4. Спектры поглощения реагентов. Интенсивность нормализована на максимальное значение (б – экспериментальный спектр поглощения для реагента [4]; а, в, г, д – расчетные спектры поглощения для реагентов 1,2,3,4)

Об адекватности полученных спектров можно судить по тому, что интервалы максимумов поглощения на экспериментальном [3] и расчётном спектрах реагента 1 близки друг другу.

По спектрам поглощения можно сделать вывод: для всех реагентов максимум спектра поглощения приходится на длину волны меньше 350 нм. Возможность протекания реакции определяется не длиной волны возбуждения молекулы–реагента, а длиной волны поглощения. Введение электронодонорного фрагмента в тиофеновое ядро повышает энергию активации реакции, а в фенильное ядро – её понижает. Способность молекул к поглощению во многом зависит от типа заместителей в её составе. Введение заместителей, содержащих мезомерный эффект, как в фенильное, так и в тиофеновое ядро, в общем случае приводит к сдвигу полос поглощения и испускания в длинноволновую область.

Литература

- [1] Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 469 с.
- [2] Аминова, Р.М. Поверхности потенциальной энергии молекулярных систем. Квантовохимические методы анализа ППЭ / Р.М. Аминова. – Казань, Казан. ун-т, 2015. – 109 с.
- [3] E. V. Ulyankin, Y. P. Bogza, A. S. Kostyuchenko, S. A. Chernenko, A. L. Samsonenko, A. L. Shatsauskas, V. L. Yurpalov, A. S. Fisyuk, Photochemical Synthesis of 4H-Thieno[3,2-c]chromene and Their Optical Properties // Synlett, 2021, 32(8), 790-794.

Благодарности

- Преподавателям Омского государственного технического университета кафедры «Химия и химическая технология»:
- Научному руководителю, кандидату химических наук, доценту кафедры Горбунову Виталию Алексеевичу;
- Ассистентам кафедры: Ульянкиной Анастасии Игоревне и Ульянкину Евгению Борисовичу.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И СТАБИЛЬНОСТИ О-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОНА

Шарычев И.П.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
e-mail: ips1@tpu.ru

Ранее научной группой Томского политехнического университета было впервые обнаружено, что при нанесении о-гидроксибензилиденацетона (соединения 1) на поверхности некоторых материалов и веществ (бумага, целлюлозосодержащая ткань, древесина, сахароза, крахмал, силикагель), а также при добавлении в концентрированные водные растворы глюкозы, сахарозы, крахмала и желатина через некоторое время под действием солнечного света происходит образование окрашенного вещества. Причем соединение 1 в твердом виде и в спиртовом растворе под действием солнечного света окраску не изменяло [1].

С целью изучения возможных путей протекания реакции и предсказания структуры образующегося продукта было проведено квантово-химическое исследование реакционной способности и стабильности о-гидроксибензилиденацетона.

Таблица 1. Расчет термодинамических потенциалов для реакций образования продуктов деградации соединения 1 методом DFT B3LYP 6-31G(d,p)

Проду кт	Газовая фаза			Спиртовой раствор		
	ΔH , кДж/мо ль	ΔS , кДж/(моль· К)	ΔG , кДж/мо ль	ΔH , кДж/мо ль	ΔS , кДж/(моль· К)	ΔG , кДж/мо ль
1.1	9,4	-38,9	-29,5	6,7	-38,7	-32,0
1.2	24,0	-31,1	-7,1	32,5	-31,2	1,3
1.3	-10,6	9,0	-1,5	-4,0	9,2	5,2
1.4	-73,3	-36,2	-109,5	-69,5	-35,9	-105,4
1.5	-10,7	4,7	-5,9	-2,5	4,4	1,8

С помощью программного пакета ORCA методом DFT B3LYP в базисе 6-31G(d,p) определены наиболее вероятные продукты деградации соединения 1 под действием температуры, в условиях искусственного «старения» (рис. 1). Результаты расчета термодинамических потенциалов для реакций образования продуктов деградации соединения 1 в газовой фазе и спиртовом растворе приведены в таблице 1.

Проведенный квантово-химический расчет был подтвержден литературными данными [2]. В результате воздействия ультрафиолетового света на о-гидроксибензилиденацетон происходит внутримолекулярная циклизация соединения 1, образуются продукты 1.3 и 1.4, однако оба соединения характерную окраску не имеют.

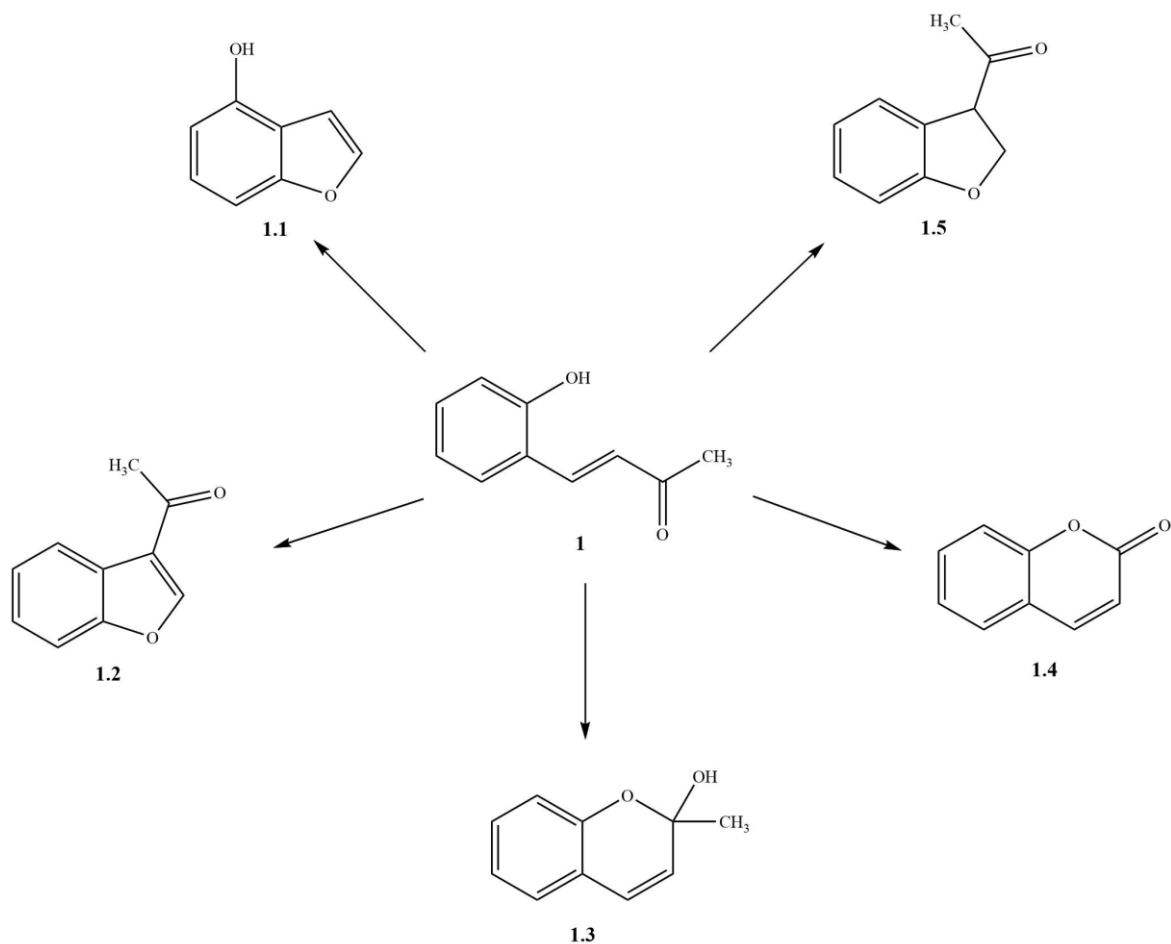


Рисунок 1. Наиболее вероятные пути деградации соединения 1

Для изучения устойчивости соединения 1 к воздействию внешних факторов было проведено моделирование методом молекулярной динамики с использованием ХТВ2 метода. Этим методом мы можем, при разумных вычислительных затратах, рассчитывать временные интервалы порядка нескольких наносекунд, поэтому для заметной степени протекания реакций нами были специально проведены расчеты при высоких температурах (чтобы увидеть все возможные реакционные маршруты). Расчеты при реальных температурах процесса также возможны, однако для этого потребуются более высокие вычислительные затраты.

Установлено, что в основном (невозбужденном) состоянии соединение 1 начинает интенсивно распадаться при температуре 4000 К (в интервале времени 1 нс), в то время как в возбужденном состоянии соединение 1 активно деградирует, начиная с температуры 1000 К (в том же временном интервале 1 нс). Существенное влияние на процесс деградации исходного вещества оказывает силикагель: распад соединения 1 начинается при более низких температурах, по сравнению с предыдущими системами (соединение 1 начинает активно деградировать при температуре менее 2000 К). На рисунке 2 представлены зависимости мольной доли соединения 1 от температуры.

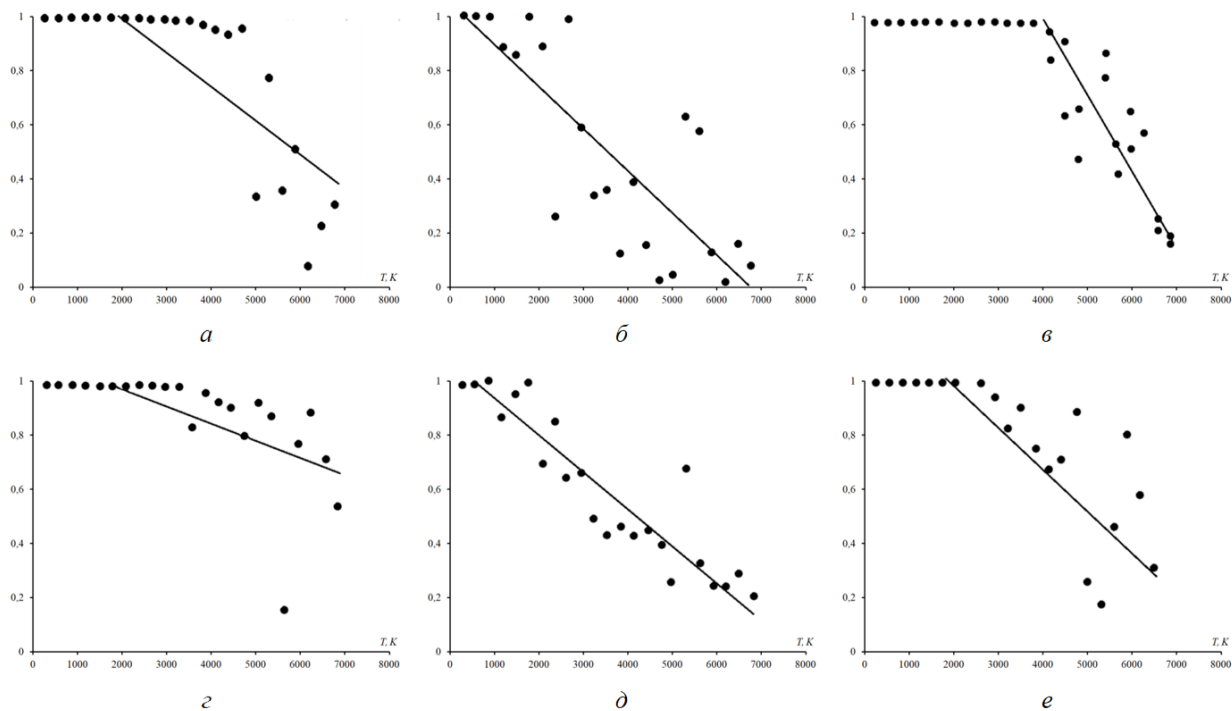


Рисунок 2. Графики зависимости количества соединения 1 от температуры: *a* – соединение 1 в основном (невозбужденном) состоянии; *б* – соединение 1 в возбужденном состоянии; *в* – соединение 1 + HCl; *г* – соединение 1 + EtOH; *д* – соединение 1 + H₄Si₂O₆; *е* – соединение 1 + H₄Si₂O₇

На данном этапе работы сделать окончательный вывод о химическом строении вещества, образующегося под действием света из соединения 1, невозможно. Безусловно, использование квантово-химических расчетов позволяет предсказать вероятные продукты реакций и основные возможные реакционные пути, а также помогает сравнить на качественном уровне устойчивость соединений. Но только использование в совокупности экспериментальных методов и теоретических расчетов позволит более точно установить химизм исследуемого процесса.

Литература

- [1] Гуляндина, К.С., Шарычев И.П. Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А. В. Кравцова, Томск, 15-19 мая 2023 г.: в 2 т. — Томск: Изд-во ТПУ, 2023. — Т. 1. — С. 232-233.
- [2] Tanemura K., Suzuki T. *J. Heterocyclic Chem.*, 2002, **39**, 61.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н., доценту НОЦ Н.М. Кижнера М.Л. Белянину за помощь в написании работы, а также к.х.н., ведущему научному сотруднику отдела фармацевтических разработок ООО «ИФАР» А.А. Бондареву за ценные замечания и консультации.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

		Лопашнинова Е.П.	113
А			
Ага-Тагиева С.Э.	121		
		М	
		Малова В.В.	110
Б		Мартьянов Д.Э.	44
Барабанов Н.М.	62	Машукова Ю.А.	16
Беляева И.Д.	127	Мухина В.А.	147
Беспалов Д.С.	10		
		Н	
В		Николаев А.А.	113
Вавилова В.Д.	98	Николаева А.Д.	46
Володина Д.В.	144	Нишукова М.А.	17
Г		О	
Гавва М.А.	17	Орлова Д.Д.	20
Гаврилова Д.А.	31		
Гаврилова М.А.	31	П	
Головко А.И.	119	Пересунько Ю.Д.	22
Грушина А.А.	33	Погодина Е.И.	49, 75
Грушко О.И.	13	Подкопаева Е.Д.	116
Гудкин А.В.	10, 130	Пономарева А.Д.	119
Гусева Е.М.	35	Пугачёва С.А.	84
Гусейнова А.А.	132		
		С	
Е		Сальников В.Д.	121
Егошина А.А.	65	Самойленко М.О.	137
		Сапоговская Т.Г.	123
З		Саранцева А.А.	25
Зефирова П.М.	38	Снегирёва А.А.	113
		Степанова А.В.	89
И		Сулейменова К.Г.	150
Иванова А.С.	39		
Иванова М.К.	69	Т	
		Тагирова Я.Г.	69
К		Тиханова С.М.	51, 91
Казаренко Ю.С.	101	Торғаева А.Н.	93
Калашникова А.	13, 72	Тыщенко А.А.	141
Карасева А.А.	42		
Католикова А.С.	49, 75	У	
Киселева Д.А.	104	Улюмджиева Э.О.	53
Ковальчук Н.А.	77	Утемов А.В.	10
Кузнецова С.М.	135		
Кулешова А.Д.	107	Ф	
		Форсова К.А.	140
Л			
Латыпов Р.С.	81		

	Х		Шевченко А.В.	60
Хабибова Е.Д.		56	Шмакова А.В.	141
Хотянович Д.В.		140		
			Я	
	Ш		Яковлева А.А.	96
Шарычев И.П.		153		

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

«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ –
ОСНОВА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ»

Сборник материалов

15 ноября 2023 года, Санкт-Петербург

В сборнике опубликованы материалы докладов студентов
российских вузов и вузов ближнего зарубежья, прошедших экспертизу
и допущенных до устных выступлений

Редактор сборника – Еникеева Мария Олеговна

Тираж 20 экз.

Отпечатано в полном соответствии с оригинал-макетом в ООО «Дуит»

197136, г. Санкт-Петербург, ул. Подрезова. д.14/69