

Национальному  
исследовательскому  
Томскому  
государственному  
университету 140 лет



# ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов  
XV Международной конференции студентов, аспирантов  
и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 24 – 27 апреля 2018 г.

**Том 2. Химия**

# PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Abstracts  
XV International Conference of Students  
and Young Scientists

RUSSIA, TOMSK, April 24 – 27, 2018

**Volume 2. Chemistry**

КОНФЕРЕНЦИЮ ПОДДЕРЖИВАЮТ:



Совет при Президенте Российской Федерации  
по науке и образованию  
Координационный совет по делам молодежи  
в научной и образовательной сферах



издательство  
МАНН, ИВАНОВ И ФЕРБЕР



Редакционно-  
издательский дом  
"ПостНаука"



## ПРОГРАММА ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ

САЕ «Институт «Умные материалы и технологии» Национального исследовательского Томского государственного университета приглашает дипломированных специалистов пройти программу повышения квалификации

### «СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПОЛУЧЕНИИ И ИССЛЕДОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

Направление 04.00.00 Химия

#### **Модульная структура обучения:**

**Модуль 1:** Новые подходы в получении и исследовании функциональных материалов

**Модуль 2:** Методы исследования структуры, состава и физико-химических свойств функциональных материалов

#### **Профессиональные компетенции, формируемые в результате обучения:**

- способностью проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты (ПК-1);
- владением теорией и навыками практической работы в избранной области химии (ПК-2);
- готовностью использовать современную аппаратуру при проведении научных исследований (ПК-3);
- способностью участвовать в научных дискуссиях и представлять полученные в исследованиях результаты в виде отчетов и научных публикаций (стендовые доклады, рефераты и статьи в периодической научной печати) (ПК-4).

Обучение в рамках образовательной программы реализуют ученые с высокой научной квалификацией из ведущих научных организаций РФ и зарубежья. практическая часть курса проводится с использованием современного аналитического и исследовательского оборудования Томского регионального центра коллективного пользования и на базе структурных подразделений САЕ Институт «Умные материалы и технологии».

## КОНТАКТЫ

**Руководитель программы:** Курзина Ирина Александровна, д.ф-м.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии ХФ, директор Института «Умные материалы и технологии» НИ ТГУ, kurzina99@mail.ru.

**Координатор программы:** Сюсюкина Владислава Александровна, менеджер учебного офиса САЕ «Институт «Умные материалы и технологии» НИ ТГУ, syusyukina\_vlada@mail.tsu.ru.

## АДРЕС

Россия, ул. А. Иванова, 49, г. Томск, Томская обл., 634028 (Химический факультет ТГУ)

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Национальный исследовательский Томский государственный университет  
Томский государственный архитектурно-строительный университет  
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники  
Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН

# **ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК**

**Том 2. Химия**

Сборник научных трудов  
XV Международной конференции студентов, аспирантов  
и молодых ученых

24–27 апреля 2018 г.

# **PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT**

**Volume 2. Chemistry**

XV International Conference of students, graduate students  
and young scientists

April 24–27, 2018

Томск 2018

УДК 501:004 (063)

ББК 72:32.81л0

П27

**Перспективы развития фундаментальных наук** : сборник трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 24–27 апреля 2018 г.) : в 7 т. Т. 2: Химия / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2018. – 369 с.

ISBN 978-5-94621-725-5 (отд. книга)

ISBN 978-5-94621-723-1

Сборник содержит труды участников XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», представленные на секции «Химия».

Для студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей, специализирующихся в области синтеза и изучения свойств функциональных материалов, физико-химических методов исследования материалов, наноматериалов, экологии, органического синтеза, а также катализа и нефтехимии.

**УДК 501:004 (063)**

**ББК 72:32.81л0**

*Редакционная коллегия*

И. А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент;

Г. А. Воронова, кандидат химических наук, доцент;

С. А. Поробова.

ISBN 978-5-94621-725-5 (отд. книга)

ISBN 978-5-94621-723-1

© Авторы 2018

**СОДЕРЖАНИЕ**

**СЕКЦИЯ «ХИМИЯ»**

АДСОРБЦИЯ: РОЛЬ В КАТАЛИЗЕ И ПРОМЫШЛЕННОЙ ОЧИСТКЕ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ <b>С.И. Решетников</b>	12
MODERN SCANNING ELECTRON MICROSCOPY FOR INVESTIGATION OF PLATINUM METALS CORROSION, INITIATED BY CATALYTIC CO AND NH <sub>3</sub> OXIDATION <b>A.N. Salanov</b>	13
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И ЦИРКОНИЯ ИЗ ВОДНЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ <b>Е.С. Алюков, И.Ю. Новосело</b>	15
DESULFURIZATION OF DIESEL FUELS BY METAL-CONTAINING IONIC LIQUIDS <b>I.V. Amelichkin, O.S. Andrienko, N.S. Kobotaeva</b>	18
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОЙ ДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ <b>И.А. Аргюх</b>	21
ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА НА Sr <sub>2-x</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>4</sub> КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ Sr И La <b>М.В. Архипова, Р.В. Петров, С.И. Решетников</b>	24
СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ ЧЕРЕЗ СУЛЬФИДНЫЕ МОСТИКИ В МОЛЕКУЛАХ СМОЛ МАЗУТА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ <b>А. Д Арышева</b>	27
ОЦЕНКА АНИОННОГО СОСТАВА ПОЧВЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ДОЖДЕВЫХ ЧЕРВЕЙ <b>К.А. Бабий, С.Ю. Князев</b>	30
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И РЕЛЬЕФА КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ БЕМИТ-СОДЕРЖАЩИХ БИОПОКРЫТИЙ <b>В.С. Бажанова, В.В. Чебодаева</b>	33
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТИ КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПОСЛЕ ПРОЦЕССОВ БИОЛОГИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ <b>С.Б. Бальжиева</b>	36
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ <b>Т. В. Белянинова</b>	39
ПРИРОДА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>И.С. Бондарчук, И.А. Курзина, Ф.Ж. Кадет Сантос Айрес</b>	42
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ОСУШИТЕЛЯ - ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ КАЛИЯ, НА КИНЕТИКУ И АДСОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ <b>Ж.Б. Будаев, А.В. Ливанова</b>	45
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА СТРУКТУРУ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ МАКРОПОРИСТОГО SiO <sub>2</sub> , ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ <b>А.А. Бузаев, О.Ю. Водорезова</b>	48
STUDY OF STRUCTURE AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON ALUMINUM OXINITRIDE <b>Wang Dakun, Wang Ifan, Yu.A. Mirovoy</b>	51

НАНЕСЕННЫЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАНА ПО ПРИНЦИПУ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ. ОБЗОР ПРИЛОЖЕНИЙ И ИЗМЕРЕНИЯ КИСЛОРОДНОЙ ЕМКОСТИ <b>С.Д. Васильев, Е.В. Матус, И.З. Исмагилов</b>	54
ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛОХРОМА С-120 С ПРИВЫТЫМИ СЛОЯМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И МЕДИ <b>Е.А. Ващенко, Е.А. Пахнута</b>	57
NOVEL K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -BASED COMPOSITE SORBENT FOR CO <sub>2</sub> CAPTURE FROM AMBIENT AIR <b>J.V. Veselovskaya</b>	60
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОМ ВОЛОКНЕ <b>Н.А. Волкова, М.В. Жданова, И.В. Васенина</b>	63
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИЯДРЕННЫХ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) <b>В.В. Волчек</b>	66
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ <b>Е.А. Гавриленко, Д.А. Гончарова</b>	69
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ТИОЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЗОЛОТОУГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ <b>А.С. Гашевская</b>	72
THE WORKING PAIR “LiCl/MULTI-WALL CARBON NANO-TUBES” - WATER FOR THERMAL ENERGY STORAGE: DYNAMICS INVESTIGATION <b>I.S. Girnik, A.D. Grekova</b>	75
СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ МЕДИ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ <b>Д.А. Гончарова</b>	78
ADSORPTION HEAT TRANSFORMATION UNDER CLIMATIC CONDITIONS OF THE RUSSIAN FEDERATION <b>A.D. Grekova</b>	81
ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ <b>Д.А. Гурьянов</b>	84
МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ <b>А.О. Гусар</b>	87
СИНТЕЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ, СОПОЛИМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С КАПРОЛАКТОНОМ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ <b>А.О. Гусар, Р.Г. Лаврикова, Ж.А. Семеркова</b>	90
АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ ИСП-АЭС И ДПТ-АЭС С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ В МИКРОВОЛНОВОЙ ПЕЧИ <b>Т.Я. Гусельникова, А.В. Шаверина, А.Р. Цыганкова</b>	93
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИЭФИРОВ <b>А.А. Гуцалова, А.А. Березовская, Д.Н. Лыткина</b>	96
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГРАДАЦИИ ЭОЗИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА <b>А.А. Дамзина, О.А. Шашкина</b>	99
ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА V - 4Ti - 4Cr, МЕТОДОМ СПЕКАНИЕ ПРИ ТЕМПЕРАХ 1600 - 1800 °C <b>Т.В. Демент, Н.А. Каракчиева</b>	102

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ <b>М.А. Дорошенко</b>	105
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ НА СВОЙСТВА АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА <b>М.В. Евдокимов, А.А. Мерк</b>	108
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХЕМОСОРБЦИИ CO <sub>2</sub> ЛИСТОВЫМ ЛИТИЕВЫМ ПОГЛОТИТЕЛЕМ <b>В.А. Еськов, М.Ю. Плотников, А.А. Тарова</b>	111
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА TiO <sub>2</sub> -NiO и TiO <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <b>Н.Т. Жиенбеков, А.О. Рогачева, А.С. Бричков</b>	114
ИССЛЕДОВАНИЕ Cr-Zr ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА <b>А.В. Зубков, Т.А. Бугрова</b>	117
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ВИДОВ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА <b>В.В. Зубов, Е.С. Лихачева</b>	120
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОФИЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПОЛИЛАКТИДА ПОСЛЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ <b>Д.А. Зуза, В.О. Коростелев, И.В. Васенина</b>	123
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaO-MgO <b>Е.А. Изосимова, Е.С. Лютова</b>	126
ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОДУГОВЫХ SR-СОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ БИОПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ MG-0.8 CA <b>А.А. Казакбаева</b>	129
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА <b>С.О. Казанцев, А.Н. Кондранова, А.С. Ложкомоев</b>	132
MINERALIZED POLY(VINYL ALCOHOL) CRYOGELS FOR OSTEOINTEGRATION <b>Р.М. Kalachikova, A.R. Babeshin, D.N. Lytkina</b>	135
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРУ И ТРИБОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ AL-40SN <b>В.Е. Караваев, А.Л. Скоренцев</b>	138
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОНА КАК ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ <b>С.А. Карасева, В.В. Ботвин</b>	141
РЕАКЦИОННО-АНИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКА ФЕРРИТ-ГРАНАТА ГАДОЛИНИЯ GD <sub>3</sub> FE <sub>5</sub> O <sub>12</sub> <b>Е.А. Кишнева, Е.В. Пикурова</b>	144
SOL-GEL SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF UN-DOPED AND EU-DOPED STRONTIUM ALUMINATE Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <b>С.И. Копнова</b>	147
MODIFYING PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF BIOCOMPATIBLE POLYMERS BY ION IMPLANTATION METHOD <b>В.О. Korostelev, I.V. Vasenina, D.A. Zuza</b>	150
СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВИБРОМАГНИТНОГО И УЛЬТРАЗВУКОВОГО МЕТОДОВ ЭКСТРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ САПРОПЕЛЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ <b>В.А. Коршиков</b>	153

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА <b>Н.М. Кочурова</b>	156
НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МЕТАЛЛО-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ <b>М.Г. Криницын</b>	159
ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА <b>К.А. Скобцова, А.А. Кудлацкая</b>	162
СИНТЕЗ И КАТИОН-РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ИМИНОВ АНТРАХИНОНА <b>А.А. Кудреватых, Д.А. Незнаева</b>	165
ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТИБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ <b>А.П. Лакеев, Э.Р. Сайфулин</b>	168
ОБРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ <b>О.А. Лапуть, И.В. Васенина, В.В. Чебодаева</b>	171
СИНТЕЗ ГЛИКОЛИДА ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ОЛИГОМЕРОВ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОАТОМНЫМИ СПИРТАМИ <b>А.Д. Латыпов, В.В. Ботвин</b>	174
ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ <b>А.В. Ливанова</b>	177
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ОТХОДОВ ВОДОПОДГОТОВКИ <b>Е.С. Лихачева, А.А. Каренгин</b>	180
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ СУММАРНЫМ ЭКСТРАКТОМ И ФРАКЦИЯМИ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НООТРОПНОГО ДЕЙСТВИЯ ALFREDIA CERNUA <b>А.А. Логинова, Е.С. Рабцевич</b>	183
АНАЛИЗ КАДМИЯ И ЕГО ОКСИДА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ И МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ <b>О.В. Лундовская, А.Р. Цыганкова, Н.С. Медведев</b>	186
РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ <b>И.Н. Лыткин, А.А. Черкасов, А.С. Буяков</b>	189
РАЗРАБОТКА НОВЫХ ВИДОВ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ТЕПЛОМАССОБМЕННЫХ АППАРАТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ <b>И.Н. Мадышев, О.С. Дмитриева</b>	192
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В АППАРАТАХ С ПРЯМОУГОЛЬНЫМИ СЕПАРАТОРАМИ <b>И.Н. Мадышев, О.С. Дмитриева</b>	195
УРОВЕНЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ЭФИРАМИ ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ И ПРОДУКТЫ ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ФАКТОРОВ <b>Н.В. Малина</b>	198
DEPOSITION CO-CATALYSTS BASED ON TRANSITION METAL SPECIES ON THE SURFACE OF Cd <sub>0,3</sub> Zn <sub>0,7</sub> S PHOTOCATALYST: EFFECT ON THE KINETIC FEATURES OF PHOTOCATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION <b>D.V. Markovskaya</b>	201

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРОДОВ Cd <sub>0,3</sub> Zn <sub>0,7</sub> S/FTO НА ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ <b>Д.В. Марковская</b>	204
NANODIAMONDS AS IDEAL NANOCARRIERS FOR CYANCONTAINING CYTOSTATICS <b>V. V. Davydova, E.S. Illarionova, M. A. Mar'yasov</b>	207
СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВС-ЛИГАТУР <b>А.Е. Матвеев, И.А. Жуков, В.В. Промахов</b>	210
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЛИЙ-40 В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ ВОЗДУХА РОССЫПЕЙ УРАН-ТОРИЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ <b>П.Н. Матина, Г.А. Колотков</b>	213
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРЕКИНГА И СОСТАВА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ НА ВЫХОД СВЕТЛЫХ ФРАКЦИЙ И КОКСА <b>Г. Ю. Назарова, Т.А. Шафран, Е.Н. Ивашкина</b>	216
СИНТЕЗ, СОСТАВ, СТРОЕНИЕ БЕНЗОИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ <b>В.А. Немцева, Ж.В. Фаустова</b>	219
РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ШАХТНОГО МЕТАНА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ <b>Д.В. Нефедова, Е.В. Матус, И.З. Исмагилов</b>	222
ЗАЖИГАНИЕ ТИПИЧНЫХ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ НАГРЕВЕ <b>А.Г. Нигай, Д.О. Глушков</b>	225
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ Al-Mg-V <b>П.Ю. Никитин, И.А. Жуков, Я.А. Дубкова</b>	228
СОЗДАНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРЕДПРИЯТИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПРАВИЛЬНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ВОЛОС <b>А.В. Обухова, С.А. Ондар, М.В. Омельченко</b>	231
ВЫДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ИЗ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ <b>В.В. Орлов, Р.О. Медведев, И.В. Амеличкин</b>	234
СИНТЕЗ ПОЛИЭТИЛГЛИОКСИЛАТА, ЕГО ОЧИСТКА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ <b>А.В. Павленко, В.В. Ботвин, А.Д. Латыпов</b>	237
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ YSZ-КЕРАМИКИ ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ <b>В.Д. Пайгин, Т.Р. Алишин</b>	240
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ ВЫСОКОДЕФЕКТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА <b>А.В. Палатова, Е.Д. Фахрутдинова</b>	243
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>Р.В. Петров, С.И. Решетников</b>	246
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ITO <b>А.Е. Петрюк, А.А. Чистоедова</b>	249
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ <b>А.А. Пичугина</b>	252
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ РАДИАЦИОННЫХ ГОРЕЛОК ПРИ СЖИГАНИИ СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ <b>Н.С. Пичугин, А.С. Мазной</b>	255
СТРУКТУРИРОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ФИЗИЧЕСКИМ И ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБАМИ <b>А.А. Пляскина</b>	258

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ ДО ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ЕЁ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ <b>М.А. Поздняков, М.В. Ляпунова, Д.С. Салей</b>	261
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОБАЛЬТА И МЕДИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКАХ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА МЕТОДОМ МП-АЭС <b>Н.В. Понарин</b>	264
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ПАРАЦЕТАМОЛА В 2М РАСТВОРАХ ФОСФАТНО-СОЛЕВОГО БУФЕРА <b>И.А. Попова, А.А. Ракина, Т.С. Спиридонова</b>	267
ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ В ПРОТОНОДОНОРНЫХ СРЕДАХ <b>А.А. Прокопенко</b>	270
OBTAINING MATERIALS BASED ON A LACTIDE-GLYCOLIDE COPOLYMER FOR THE NEOGENESIS OF BLOOD VESSELS <b>N.S. Radionov, D.N. Lytkina</b>	273
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ТРИБОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ (AL-12SI)-SN <b>Н.А. Рединский, А.Л. Скоренцев,</b>	276
НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЛЮМИНОФОРА $\text{NaBaPO}_4\text{:Eu}$ <b>А.С. Мешавкина, И.А. Зятиков, А.В. Родионова, В.В. Малыгин</b>	279
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАМЕТИЛОЛГЛИКОЛУРИЛА И ЭПИХЛОРИДРИНА <b>К.В. Рубцов, А.А. Сорванов</b>	282
QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATIONS ON MOLECULAR COMPLEXES OF P-CHLORANIL WITH PIPERIDINE, ANILINE, AND THEIR DERIVATIVES <b>U. Rustambek</b>	285
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В ГЛЮКОНОВУЮ КИСЛОТУ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{Pd-Sn/Al}_2\text{O}_3$ <b>М.П. Санду, Н.В. Громов, И.С. Бондарчук</b>	288
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАМИ И БЕНЗОИЛАЦЕТОНАТАМИ РЗЭ <b>О. А. Селезнева, Ж. В. Фаустова, А.А. Федорова</b>	291
ПОЛУЧЕНИЕ ВАНИЛИЛМИНДАЛЬНОЙ КИСЛОТЫ КОНДЕНСАЦИЕЙ ГВАЯКОЛА И ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ <b>Н.Ю. Селихова, А.Э. Ухов</b>	294
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСОЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ С ГВАЯКОЛОМ <b>В.С. Сидельников, Д.А. Кургачёв</b>	297
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Al-Mg <b>С.Д. Соколов, И.А. Жуков, Я.А. Дубкова</b>	300
EQUILIBRIUM AND DYNAMICS OF WATER ADSORPTION ON A METAL-ORGANIC FRAMEWORK MOF-801 <b>M.V. Solovyeva</b>	303
A DFT STUDY OF CONFORMATIONS AND ELECTRONIC STRUCTURE OF N-METHYLUREA <b>А. А. Sorvanov</b>	306
РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА ПЕНОСТЕКЛА С ДОБАВЛЕНИЕМ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ <b>В.И.Стебенева, К.В.Дорожкин</b>	309
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ <b>Сюз Мэн, А.Э. Илела</b>	312

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЧВЫ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ КРУПНОГО НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ГОРОДА ТОБОЛЬСКА <b>А.Ю. Токарева, Е.И. Попова</b>	315
ГИДРОЛИЗ-ГИДРОГЕНОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ И ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО Ru И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ <b>Д.В. Толстихина, Т.Б. Медведева, Н.В. Громов</b>	318
РАЗРАБОТКА БИОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ 3Д-ПЕЧАТИ ИМПЛАНТАТОВ <b>Н.Е. Торопков, Н.С. Антонкин</b>	321
СИНТЕЗ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ВОДОНЕРАСТВОРИМОГО ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ <b>А.Е. Тулупов, Л.Е. Каличкина, Я.О. Кириченко</b>	325
DYNAMICS OF HEAVY METALS CONTENT IN RAW MATERIALS FOR OBTAINING HEART GLYCOSIDES ON THE EXAMPLE OF CONVALLARIA MAJALIS L <b>E.V. Turusova, E.S. Illarionova, V.V. Davydova</b>	328
ПОЛУЧЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МЕТОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ <b>С. Уркасым кызы, Е.В. Коротаев, С.Ю. Зайцев</b>	331
ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ <b>Р.Т. Усманов, А.А. Коноваленко</b>	334
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ <b>В.Е. Федорова</b>	337
ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРОДУКТА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ В КИСЛОРОДНОЙ АТМОСФЕРЕ КАМЕРЫ-РЕАКТОРА <b>А.И. Циммерман, Ю.Л. Шаненкова, М.И. Гуков</b>	340
ИСП-АЭС АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО КАРБОНАТА ЛИТИЯ <b>Т.Я. Гусельникова, А.Р. Цыганкова</b>	343
МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ФЕНТОНА <b>А.А. Чумаков</b>	346
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА НА ОНКОМАРКЕРЫ НА ОСНОВЕ АПТАМЕРОВ <b>А.В. Шабалина, Д.М. Ежов</b>	349
СВЕРХСТРУКТУРНОЕ СЖАТИЕ В БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ СОСТАВОВ АВ И $A_3B$ <b>С.А. Шалыгин, Н.О. Солоницина, И.А. Рахманова</b>	352
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ ОКТАДЕКАНА, ОБРАБОТАННЫХ УЛЬТРАЗВУКОМ, В ПРИСУТСТВИИ НЕФТЯНЫХ СМОЛ <b>М.А. Шаповалова, А.В. Морозова, Г.И. Волкова</b>	355
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ДИКЛОФЕНАКА В СТОЧНЫХ ВОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ <b>М.В. Шерстобоева</b>	358
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ВЫВОДЕ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ БАССЕЙНОВ-ХРАНИЛИЩ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ <b>Л.А. Шестакова, Е.А. Орешкин</b>	361
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА ОСНОВЕ $TiO_2-M_xO_y$ , ГДЕ М – Ni, Cu, Zn <b>С.Г. Шымырбек, А.О. Рогачева, А.С. Бричков</b>	364
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСИЙ ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ ТИТАНА В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕКИСИ <b>С.В. Юнакова</b>	367

**АДСОРБЦИЯ: РОЛЬ В КАТАЛИЗЕ И ПРОМЫШЛЕННОЙ ОЧИСТКЕ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ**

С.И. Решетников

Институт катализа им. Г.К. Борескова

Россия, г. Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: [reshet@catalysis.ru](mailto:reshet@catalysis.ru)**ADSORPTION: ROLE IN CATALYSIS AND INDUSTRIAL CLEANING OF GAS STREAMS**

S.I. Reshetnikov

Boreskov Institute of Catalysis, Pr. Akademika Lavrentieva 5, Russia, Novosibirsk, 630090

E-mail: [reshet@catalysis.ru](mailto:reshet@catalysis.ru)

***Annotation.** The development of the chemical industry is inevitably accompanied by a deterioration in the environmental situation associated with an increase in emissions of toxic substances into the atmosphere. The lecture will address issues related to the use of such phenomena as adsorption in the purification of gas mixtures from harmful impurities, as well as its role in catalysis.*

Развитие химической промышленности неизбежно сопровождается ухудшением экологической обстановки связанной с увеличением выбросов токсичных веществ в атмосферу. Одним из широко используемых и перспективных методов, обеспечивающих практически полное разделение и очистку газовых смесей от примесей, содержащихся в малых концентрациях, является адсорбционный метод. Метод основан на процессе поглощения газов поверхностным слоем твердого тела (адсорбента). В лекции рассмотрены наиболее широко применяемые типы адсорбентов (цеолиты, силикагели и др.). Основное внимание уделено процессу адсорбционной осушке сжатого воздуха от паров воды, который, наряду с такими энергоносителями как пар, электричество, природный газ, вода, механическая и гидравлическая энергия, получил широкое распространение практически во всех отраслях современной промышленности и производственных процессах. Представлен обзор результатов исследований, проводимых в ТГУ и Институте катализа СО РАН по разработке высокоэффективных алюмооксидных адсорбентов.

Известно, что катализатор может направить процесс химического превращения по пути наиболее благоприятному для образования целевого продукта. Адсорбция реагентов на поверхность катализатора является одной из основных промежуточных стадий катализа. В лекции рассмотрены основные механизмы протекания гетерогенных реакций (Лэнгмюра, Эли-Ридила, окислительно-восстановительный и др.). Особое внимание уделено определению условий проведения кинетического эксперимента на лабораторной установке. Рассмотрены критерии, позволяющие сделать оценку параметров и определить область, в которой протекание реакции не осложнено процессами внешней и внутренней диффузии.

**Благодарность.** Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0139, идентификатор RFMEFI57517X0139.

**MODERN SCANNING ELECTRON MICROSCOPY FOR INVESTIGATION OF PLATINUM  
METALS CORROSION, INITIATED BY CATALYTIC CO AND NH<sub>3</sub> OXIDATION**

A.N. Salanov

Boreskov Institute of Catalysis, Pr. Akademika Lavrentieva 5, Russia, Novosibirsk, 630090,

E-mail: [salanov@catalysis.ru](mailto:salanov@catalysis.ru)

**СОВРЕМЕННАЯ РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ  
КОРРОЗИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ, ИНИЦИИРОВАННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ  
РЕАКЦИЯМИ ОКИСЛЕНИЯ СО И NH<sub>3</sub>**

А.Н. Саланов

Институт катализа им. Г.К. Борескова,

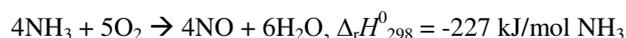
Россия, Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 5

E-mail: [salanov@catalysis.ru](mailto:salanov@catalysis.ru)

***Аннотация.** Приведены результаты исследования каталитической коррозии платиновых металлов, инициированной реакцией окисления СО кислородом, которые могут быть использованы для разработки катализаторов, применяемых для защиты окружающей среды от вредных выбросов двигателей автотранспорта, содержащие в основном СО, являющееся очень опасным для окружающей среды. Применение современных растровых микроскопов с холодной автоэмиссией, в которых широко варьируются параметры электронного зонда, позволило получить уникальные данные о морфологии, микроструктуре и химическом составе платиновых металлов. Результаты исследования коррозии платиновых металлов, инициированной каталитическими реакциями окисления СО и NH<sub>3</sub> позволят существенно продвинуться в понимании механизма каталитической коррозии платиноидных сеток, применяемых в практически важном промышленном процессе окисления аммиака воздухом.*

To investigate the physicochemical characteristics of heterogeneous catalysts, scanning electron microscopy (SEM) is widely used, which makes it possible to obtain images and a number of other properties of micro- and nanoobjects using a scanning electron probe. Due to significant progress in the development of electron microscopy, in modern scanning microscopes with cold field emission the parameters of the electronic probe vary widely, which makes this method unique for studying the morphology, microstructure and chemical composition of materials, including catalysts.

The study of corrosion of platinum metals initiated by catalytic oxidation reactions is of interest both for determining the mechanisms of heterogeneous catalytic reactions and for optimizing chemical industrial processes. The investigation of the catalytic corrosion of platinum metals initiated by the oxidation reaction CO with oxygen is necessary for the development of catalysts used to protect the environment from harmful emissions of motor vehicles, which mainly contain CO, which is very dangerous for the environment. High-temperature oxidation of ammonia by oxygen on platinum gauzes with a predominantly platinum content over a strongly exothermic reaction widely used in the industrial production of nitric acid.



During the oxidation of ammonia at high temperatures and pressures, a deep structural rearrangement of the surface layer of wire gauzes occurs, which is characterized by the formation of facets, crystals and large

agglomerates. In addition, platinum loss and a decrease in catalyst activity are observed. The results of a study of the corrosion of platinum metals initiated by the catalytic CO and NH<sub>3</sub> oxidation reactions will make it possible to make significant progress in understanding the mechanism of catalytic corrosion of platinum gauzes used in the practically important industrial process of ammonia oxidation with air.

This work was conducted within the framework of the budget project *AAAA-A17-117041710079-8* for Boreskov Institute of Catalysis

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА  
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И ЦИРКОНИЯ ИЗ ВОДНЫХ  
НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ**

Е.С. Алюков, И.Ю. Новоселов

Научный руководитель: ассистент каф. ТФ ФТИ, И.Ю. Новоселов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [john.judo@mail.ru](mailto:john.judo@mail.ru)

**COMPARATIVE ANALYSIS OF PLASMACHEMICAL SYNTHESIS OF YTTRIA AND ZIRCONIA  
NANOSIZED POWDERS FROM WATER NITRIC SOLUTIONS AND WATER-ORGANIC NITRIC  
SOLUTIONS**

E. S. Alyukov, I. Yu. Novoselov

Scientific Supervisor: lecturer Ivan Yu. Novoselov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [john.judo@mail.ru](mailto:john.judo@mail.ru)

***Abstract.** Article represents results on plasmachemical synthesis of yttria and zirconia nanosized powders from water-organic nitric solutions. Obtained data is compared with data on such process from water nitric solutions. It is shown that powders obtained from water-organic nitric solutions and water nitric solutions have basically similar parameters (particle size, specific surface area, size of coherent scattering region). The major difference is a phase composition. It is proved that addition of organic component (alcohols, ketones) highly increases yield of a powder and decreases specific energy consumption what makes the process energy efficient. All results were confirmed experimentally.*

**Введение.** Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются технологии на основе наноразмерных порошков, что обусловлено стремлением к миниатюризации изделий, уникальными свойствами материалов в наноструктурном состоянии и т.д.

Оксиды иттрия ( $Y_2O_3$ ) и циркония ( $ZrO_2$ ) широко применяются в различных отраслях промышленности. Например, высокотемпературная керамика из оксида иттрия используется в агрессивных средах (поршни двигателей, детали турбин) благодаря своей химической стойкости. Прозрачная керамика на основе  $Y_2O_3$  обладает высоким светопропусканием, высокой температурой плавления, термостойкостью, высокими механическими и электрофизическими свойствами.  $ZrO_2$  используется для производства высокоогнеупорных изделий, жаростойких эмалей, тугоплавких стекол, различных видов керамики, пигментов и пр.

Наиболее распространенными технологиями получения таких наноразмерных оксидов являются лазерная сублимация, химическое осаждение из растворов, гидротермальный метод и золь-гель технология. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки, при этом выбор технологии определяется назначением получаемого порошка, состоянием его микроструктуры, производительностью метода, сложностью и стоимостью используемого оборудования. К недостаткам

применяемых методов получения наноразмерных порошков следует отнести: многостадийность, продолжительность процессов, низкую производительность, необходимость использования большого количества химических реагентов, неоднородное распределение фаз в порошках, высокую себестоимость.

На основании этого, для получения наноразмерных металл-оксидных порошков перспективным является применение низкотемпературной плазмы. К преимуществам технологии плазмохимического синтеза таких порошков из водных нитратных растворов (ВНР) следует отнести: одностадийность, высокую скорость процесса, гомогенное распределение фаз с заданным стехиометрическим составом, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, компактность технологического оборудования. Однако плазменная обработка только ВНР из-за высоких энергозатрат (до 4,0 кВт·ч/кг) [1] не находит широкого применения, а существенно снизить энергозатраты и повысить производительность возможно путем введения органического компонента в состав исходных ВНР.

**Расчетно-теоретическая часть.** На первом этапе был произведен расчет оптимальных составов водно-органических нитратных растворов (ВОНР) на основе ацетона и ВНР иттрия  $Y(NO_3)_3$ , а также ацетона и ВНР циркониила  $ZrO(NO_3)_2$ . Для этого были определены значения низшей теплотворной способности при различной массовой доле ацетона в ВОНР. Учитывая, что жидкими горючими композициями считают композиции с низшей теплотворной способностью свыше 8,4 МДж/кг [2], в качестве оптимальных приняты следующие составы ВОНР-1 (на основе  $Y(NO_3)_3$ ) и ВОНР-2 (на основе  $ZrO(NO_3)_2$ ):

- состав ВОНР-1: [31 % масс.  $C_3H_6O$  : 35 % масс.  $H_2O$  : 34 % масс.  $Y(NO_3)_3$ ];
- состав ВОНР-2: [32 % масс.  $C_3H_6O$  : 43 % масс.  $H_2O$  : 25 % масс.  $ZrO(NO_3)_2$ ].

На втором этапе для определения оптимальных режимов исследуемого процесса определялось влияние массовой доли воздушного плазменного теплоносителя на адиабатическую температуру горения ВОНР. Считается, что полное сгорание таких растворов в камерах с небольшими потерями тепла в окружающую среду наблюдается у композиций, имеющих адиабатическую температуру горения не менее 1200 °С [1], важно, что данная температура исключает образование в конденсированной фазе углерода (сажи), обеспечивая чистоту порошков. В качестве оптимальных приняты следующие соотношения воздушный плазменный теплоноситель–ВОНР:

- 69 % масс. воздух : 31 % масс. ВОНР-1;
- 72 % масс. воздух : 28 % масс. ВОНР-2.

Были проведены расчеты составов газообразных и конденсированных продуктов плазмохимического синтеза порошков оксидов иттрия и циркониила из ВОНР-1 и ВОНР-2 соответственно, для расчётов использовалась программа «TERRA». Расчёты проведены для атмосферного давления (0,1 МПа), широкого диапазона рабочих температур 300–4000 К и различных массовых долей воздушного плазменного теплоносителя 10–90 %. Основными газообразными продуктами процесса синтеза являются  $N_2$ ,  $H_2O$  и  $CO_2$ , в конденсированной фазе образуется только  $Y_2O_3$  (либо  $ZrO_2$ ).

**Экспериментальная часть.** Исследования проводились с использованием плазменного стенда «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01». Для плазменной обработки подготавливались ВОНР-1 и ВОНР-2 согласно определенным для них оптимальным составам, при этом концентрация солей  $Y(NO_3)_3$  и  $ZrO(NO_3)_2$  составляла 97 г/100 мл воды и 57 г/100 мл воды

соответственно. Подготовленные растворы поочередно обрабатывались в плазме высокочастотного факельного разряда. В процессе плазменной обработки, после испарения жидкости раствора и кристаллизации соли, в результате термолитиза образовывались оксиды иттрия и циркония, которые подвергались закалке в центробежно-барботажных аппаратах. Полученные оксидные порошки отправлялись на анализ.

**Анализ порошков оксидов иттрия и циркония.** Для исследования основных параметров полученных порошков проводились сканирующая электронная микроскопия, БЭТ анализ, рентгенофазовый анализ. Полученные результаты сравнивались с данными [3] по параметрам порошков оксидов иттрия и циркония, полученными плазмохимическим синтезом из ВНР (т.е. без добавления органического компонента). Сравнительный анализ представлен в таблице 1.

Таблица 1

*Результаты сравнительного анализа процессов плазмохимического синтеза наноразмерных порошков оксидов иттрия и циркония из ВОНР и ВНР*

Параметр	Плазмохимический синтез из ВОНР		Плазмохимический синтез из ВНР	
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Размер ОКР, нм	41	66	40	68
Фазовый состав	куб.	тетр., куб.	куб.	монокл.
Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	30	13	27	17
Производительность по порошку, кг/ч	до 85	до 50	до 20	до 20
Удельные энергозатраты, кВт·ч/кг	0,5	0,8	до 4	до 4
Закалка	есть	есть	нет	нет

Из анализа представленных данных следует, что порошки, полученные плазмохимическим синтезом из растворов ВОНР-1 и ВОНР-2 сравнимы по ряду параметров (размер ОКР, площадь удельной поверхности) с порошками, полученными плазмохимическим синтезом из растворов ВНР. Однако порошки диоксида циркония, полученные плазмохимическим синтезом из раствора ВОНР-2, находятся в тетрагональной и кубической фазах, а полученные из ВНР – в моноклинной, что объясняется применением закалки в первом случае. При этом включение органической компоненты в состав растворов ВНР приводит к увеличению производительности по порошкам в 2,5–4 раза и снижению энергозатрат на получение 1 кг наноразмерных порошков в 5–8 раз.

**Заключение.** Учитывая полученные результаты, можно утверждать, что плазмохимический синтез оксидов иттрия и циркония является энергоэффективным способом получения наноразмерных порошков, который может быть использован для получения оксидных наноразмерных порошков других металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новоселов И.Ю., Подгорная (Шахматова) О.Д., Шлотгауэр Е.Э., Каренгин А.Г., Кокарев Г.Г. Плазменная утилизация и магнитная сепарация модельных отходов переработки отработавшего ядерного топлива // Известия вузов. Физика. – 2014 – Т. 57 – № 2/2. – С. 26–30.
2. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
3. Обходская Е.В. Исследование процессов плазмохимического получения дисперсных оксидов церия и иттрия: Диссертация на соискание ученой степени к. т. н. – Томск, 2013. – 120 с.

**DESULFURIZATION OF DIESEL FUELS BY METAL-CONTAINING IONIC LIQUIDS**

I.V. Amelichkin, O.S. Andrienko, N.S. Kobotaeva

Scientific Supervisor: Ph.D in Chemical Sciences, O.S. Andrienko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [amelichkinivan@gmail.com](mailto:amelichkinivan@gmail.com)

**УДАЛЕНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

И.В. Амеличкин, О.С. Андриенко, Н.С. Коботаева

Научный руководитель: к.х.н., О.С. Андриенко

Томский государственный университет, Россия, Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [amelichkinivan@gmail.com](mailto:amelichkinivan@gmail.com)

***Аннотация.** Данная статья посвящена проблеме удаления сернистых соединений из дизельных топлив. Представлены характеристики полученных экстракционных систем на основе ионных жидкостей и солей металлов ( $CuBr_2$ ,  $CoBr_2$ ,  $NiBr_2$ ). Показана возможность использования комплексов ионных жидкостей с солями металлов в качестве экстрагентов для удаления серы из дизельного топлива.*

**Introduction.** Currently there is a rapid growth of scientific research and technological developments in the "green chemistry" field. The replacement of traditional solvents is one of the important areas of this field. It is perspective to use ionic liquids (IL) because these compounds are not combustible, thermally stable, reusable, have low vapor pressure, and low toxicity [1-3].

ILs constitute compounds consisting of ions and being in the liquid state at room temperature. Generally, ILs contain a volumetric, unsymmetrical organic cation and a weakly coordinating inorganic or organic anion. ILs were described first in the 1910s, however, interest to them in scientific and industrial fields of activity has increased significantly only in the last 20 years [4-5]. This is because ecological characteristics of ILs considered as an alternative to traditional volatile organic solvents and their wide range of physicochemical properties. In recent years, ILs are widely used in the petrochemical industry for desulfurization of motor fuels.

The aim of this work is to synthesize ionic liquids based on imidazole with chlorides and metal trifluoroacetates and to study compounds obtained in desulfurization of diesel fuels by metal-containing ionic liquids.

**Materials and methods.** To study ILs as extragents of sulfur compounds, ionic liquids based on imidazole and 2-methylimidazole were synthesized from the diesel fuels. For the extraction system based on ILs (1,3-butylimidazole bromide, 1,3-butyl-2-methylimidazole bromide, and following metal salts  $CuBr_2$ ,  $CoBr_2$ ,  $NiBr_2$ ), were chosen anhydrous metal bromides prepared according to the described methods [6] and then dissolved in ILs by a magnetic stir bar at room temperature.

**Discussion.** The extraction system "ionic liquids - metal salts» was obtained by dissolving anhydrous salts and trifluoroacetates bromides of metals in ILs. The ILs as the main components of the extraction system must satisfy following requirements: not to be mixed with the hydrocarbon phase, dissolve inorganic electron acceptors - variable valency metal chlorides. The dissolution of inorganic salts in ILs was conducted due to

solvation and coordination effects. The data on extraction of diesel fraction 200-350 °C by solutions of metal chlorides in ILs 1,3-butylimidazole bromide (1,3-butyl-2-methylimidazole bromide) are shown in table 1.

Table 1

The extraction of sulfur compounds from the diesel fraction 200-350 °C. Total sulfur ( $S_0$ ) in the initial sample – 0,2%

Ionic liquid, name	Metal salt, name	Concentration of metal salt in IL, %	Total sulfur in the sample, $S_0$ , %	Sulfur compounds recovery rate, %
1,3-butylimidazole bromide	copper bromide, $\text{CuBr}_2$	0,05	0,08	60
1,3-butylimidazole bromide	copper bromide, $\text{CuBr}_2$	0,1	0,09	55
1,3-butylimidazole bromide	copper bromide, $\text{CuBr}_2$	0,2	0,12	40
1,3-butylimidazole bromide	copper bromide, $\text{CuBr}_2$	0,3	0,14	30
1,3-butylimidazole bromide	cobalt chloride, $\text{CoCl}_2$	0,05	0,13	35
1,3-butylimidazole bromide	cobalt chloride, $\text{CoCl}_2$	0,1	0,14	30
1,3-butylimidazole bromide	nickel bromide, $\text{NiBr}_2$	0,05	0,15	25
1,3-butylimidazole bromide	nickel bromide, $\text{NiBr}_2$	0,1	0,17	15
1,3-butyl-2-methylimidazole bromide	copper bromide, $\text{CuBr}_2$	0,05	0,07	65
1,3-butyl-2-methylimidazole bromide	cobalt chloride, $\text{CoCl}_2$	0,05	0,13	35
1,3-butyl-2-methylimidazole bromide	nickel bromide, $\text{NiBr}_2$	0,05	0,17	15

Figure 1 illustrates the dependence of residual sulfur content in diesel fuel from the extractant 1,3-butylimidazole bromide with metal salts.

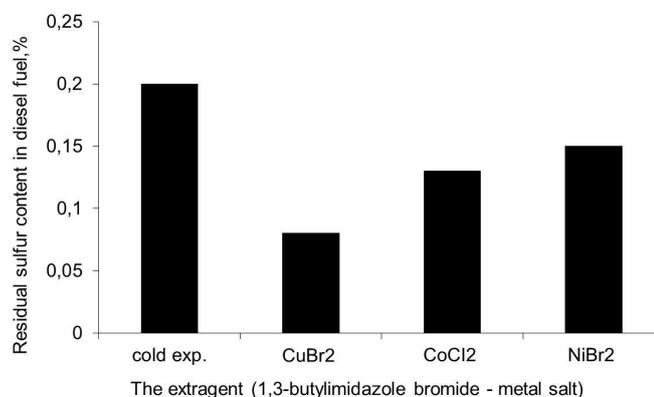


Fig. 1. The dependence of residual sulfur content from the extragent (1,3-butylimidazole bromide with metal salts)

Figure 2 illustrates the dependence of residual sulfur content in diesel fuel from the extragent 1,3-butyl-2-methylimidazole bromide with metal salts.

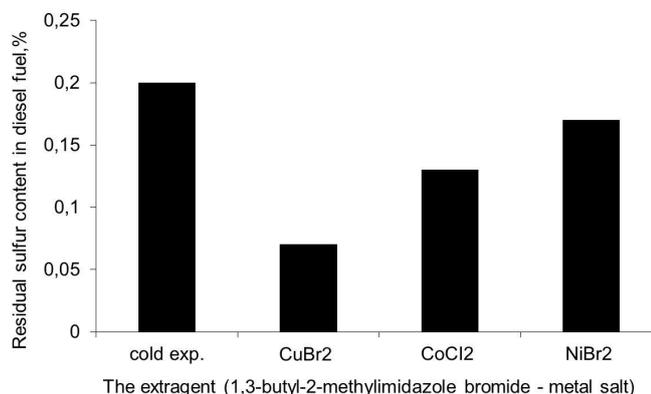


Fig. 2. The dependence of residual sulfur content from the extragent (1,3-butyl-2-methylimidazole bromide with metal salts)

From the diagrams it is visible that extragents (1,3-butylimidazole bromide, 1,3-butyl-2-methylimidazole and metal salts CuBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>) are capable of removing sulfur compounds from the diesel fuels.

**Conclusion.** Thus, complexes of ILs with metal salts can be useful as extragents for removing sulfur compounds from diesel fuels.

The work is performed with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation. Grant agreement No RFMEFI57817X0225.

## REFERENCES

1. Walden P. Ueber die Molekulargroesse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze // Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg. – 1914. – Volume 8. – P. 405-422.
2. Dharaskar, S.A., Wasewar, K.L., Varma, M.N., Shende, D.Z., Yoo, C. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel (2016) Arabian Journal of Chemistry, 9 (4), pp. 578-587.
3. Raj, J.J., Magaret, S., Pranesh, M., Lethesh, K.C., Devi, W.C., Mutalib, M.I.A. Extractive desulfurization of model fuel oil using ester functionalized imidazolium ionic liquids (2018) Separation and Purification Technology, 196, pp. 115-123.
4. A. V. Anisimov, A. V. Tarakanova Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials // Russian Journal of General Chemistry. – 2009. – Volume 79. – Number 6. – Page 1264.
5. Aslanov L. A., Anisimov A. V. Selective removal of sulfur compounds from petroleum products using ionic liquids (review) // Petroleum Chemistry. — 2004. — Vol. 44, no. 2. — P. 65–69.
6. Karyakin, Yu.V. and Angelov, I.I., Pure Chemical Substances (in Russian) // Moscow: Khimiya, 1974. 408 p.

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОЙ  
ДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ**

И.А. Артюх

Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: 701849ia@gmail.com

**PHOTOCATALYTIC GENERATION OF HYDROGEN USING IRON-CONTAINING METAL-CERAMIC  
COMPOSITES WITH SIMULTANEOUS DEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS**

I. A. Artyuh

Scientific Supervisor: Ph.D., Assoc. Prof. L.N. Skvortsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: 701849ia@gmail.com

***Annotation.** The phase composition of composites was investigated, which were received by nitriding the ferroboron and ferrosilicoaluminium by the SHS method and modified with additives of schungite and titanium. Photocatalytic activity of composites in combined processes of hydrogen generation and degradation of organic substances was investigated. The activity of composites is related to the presence of a phase of metallic iron in their composition, concentration in the system of activator reagents ( $H_2O_2$ ,  $H_2C_2O_4$ ), and also with the presence of high energy-gap semiconductor in the composite matrix.*

**Введение.** Использование водородного топлива в энергетической сфере открывает широкие перспективы развития экологических технологий, однако существенной проблемой является неэкономичность его промышленного производства. Перспективный вариант её решения – фотокаталитическое разложение воды или водно-органических систем для получения водорода под действием солнечной энергии.

С целью эффективного использования солнечной энергии в процессах генерирования водорода применяют различные подходы к сдвигу активности фотокатализатора в область видимого света [1]. Предложены композиционные фотокатализаторы, состоящие из 2-х полупроводников для улучшения разделения зарядов и расширения диапазона действующего света, например, CdS-TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

Ранее было установлено [2], что железосодержащие композиты нитридов бора и кремния проявляют фотоактивность в процессах деградации низкомолекулярных загрязнителей. Эффективность композитов связана как с созданием в растворе различных фотокаталитических систем (фото-Фентона, ферриоксалатная и др.) посредством совмещения гетерогенного и гомогенного катализа, так и с наличием в составе керамической матрицы широкозонных полупроводниковых соединений, проявляющих активность в условиях УФ излучения.

Представляло интерес исследовать возможность применения Fe-содержащих металлокерамических композитов в совмещённых фотокаталитических процессах деградации РОВ и генерирования водорода из «расходных» реагентов в условиях системы фото-Фентона (Fe(II,III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/УФ). В качестве «расходных» реагентов изучены карбоновые кислоты (HCOOH, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>Cit).

**Цель работы:** оценка фотокаталитической активности железосодержащих металлокерамических композитов в совмещённых процессах генерирования водорода и деградации РОВ.

**Материалы и методы исследования.** Фазовый состав композитов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Япония, "Shimadzu"), элементный анализ композитов проводили на микрорентгеноспектральном анализаторе Shift ED 3000. В качестве источника УФ излучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Сбор генерированного водорода в газовой смеси реакционных систем осуществляли с помощью установки, описанной в работе [2].

**Результаты.** В работе исследованы композиционные материалы, полученные азотированием ферробора и ферросиликоалюминия (ФСА) методом самораспространяющегося синтеза. Для повышения фотокаталитической активности композитов на основе нитрида кремния и сиалона была модифицирована керамическая матрица путём введения в её состав полупроводниковых соединений. Для этого в исходную шихту, содержащую ФСА, вносили различные добавки – природный материал шунгит (53–58 % SiO<sub>2</sub>, ~ 30 % C) и металлический титан. Шунгит является инертной добавкой, включает SiO<sub>2</sub> и может увеличить глубину протекания реакции. Нитрид титана, в свою очередь относится к перспективным широкозонным материалам.

Установлено (табл. 1), что в композите № 1 (10 % шунгита) доминирует фаза нитрида кремния, а в композите № 2 (20% шунгита) – сиалона. Образцы № 3 (15 % Ti) и № 4 (20 % Ti) на основе нитридов кремния и титана отличаются разным соотношением основных фаз: в композите № 3 преобладает β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а в № 4 – TiN. Композит на основе нитрида бора (№ 5) содержит наибольшее количество железа (~50 %).

Таблица 1

*Фазовый состав композитов и содержание Fe по результатам микрорентгеноспектрального анализа*

Композит	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Фазовый состав	*β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , α-Fe, β-Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , SiC, Fe <sub>x</sub> Si <sub>y</sub>	β-Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , α-Fe, SiC, Fe <sub>x</sub> Si <sub>y</sub>	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TiN, Fe, Fe <sub>x</sub> Si <sub>y</sub>	TiN, β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Fe, Fe <sub>x</sub> Si <sub>y</sub>	BN, Fe, FeB + Fe <sub>2</sub> B, Fe <sub>3</sub> C
w(Fe),%	1,8–2,6	2,6–2,7	2,9–4,1	2,0–4,7	46–50

\*Примечание. Жирным шрифтом выделена преобладающая фаза.

Проведена сравнительная оценка фотокаталитической активности композитов в процессах генерирования H<sub>2</sub> из растворов карбоновых кислот в зависимости от фазового состава катализаторов, природы и концентрации реагента-активатора (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), концентрации жертвенного реагента (Табл. 2).

Таблица 2

Производительность (мкмоль/г·ч) генерирования  $H_2$  из растворов карбоновых кислот в условиях различных фотокаталитических систем ( $m_{kl} = 200$  мг;  $v_{p-ра} = 20$  мл;  $\tau_{УФ} = 20$  мин)

Система\компонит	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
0,05 М $H_2C_2O_4$ + 0,001 М $H_2O_2$	331	397	216	592	654
0,05 М $H_2C_2O_4$ +0,005 М $H_2O_2$	595	462	Не исслед.		1200
0,05 М $H_2C_2O_4$ + 0,001 М $H_2O_2$ +МС	Не исслед.		281	829	
0,01 М $H_3Cit$ + 0,001 М $H_2O_2$	257	295	127	438	256

Добавление  $H_2O_2$  в раствор  $H_2C_2O_4$  приводит к совмещению систем фото-Фентона/ферриоксалатная, усиливающему синтез  $\cdot OH$  радикалов и окислительное фоторазложение  $H_2C_2O_4$  с выделением  $H_2$ . В пользу этого свидетельствует обнаруженный в газовой фазе  $CO_2$ , концентрация которого возрастает с увеличением выделенного  $H_2$ . Причём, большей активностью обладают композиты № 1, 4, 5, проявляющие лучшую адсорбционную способность к  $H_2C_2O_4$  на брэнстедовских кислотных центрах и имеющие в своём составе полупроводниковые соединения ( $TiN$ ,  $BN$ ), обуславливающие оптическую активность матрицы в условиях УФ излучения. Показано, что увеличение  $c(H_2O_2)$  в 5 раз ( $10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$  М) приводит к повышению производительности генерирования  $H_2$  в 2 раза в присутствии композитов № 1, 5 и составляет  $\sim 1200$  мкмоль/г·ч. Добавки красителя МС также способствуют генерированию  $H_2$  в присутствии композита № 4 и  $H_2O_2$ .

Максимальная производительность генерирования  $H_2$  из 0,01 М раствора лимонной кислоты (438 мкмоль/г·ч) наблюдается в условия системы фото-Фентона в присутствии образца № 4.

**Вывод.** Железосодержащие металлокерамические композиты эффективны для фотокаталитического генерирования  $H_2$  с одновременным разрушением РОВ, а в качестве жертвенных реагентов – перспективны карбоновые кислоты и гидразин, которые окисляются с образованием  $H_2$ .

Активность композитов связана с одной стороны с наличием в их составе фазы металлического железа, при растворении которого в присутствии реагентов-активаторов ( $H_2O_2$ ,  $H_2C_2O_4$ ) в растворе возникают фотокаталитические системы, генерирующие суперокислитель –  $\cdot OH$  радикалы. С другой стороны, в составе матрицы композита присутствуют широкозонные полупроводники, придающие ей оптические свойства в условиях УФ излучения и облегчающие процессы с переносом электронов. Производительность выделения  $H_2$  возрастает с увеличением концентрации жертвенного реагента, концентрации реагента-активатора ( $H_2O_2$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Acar C., Dincer, Naterer G.F. Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production // Int. J. Energy Res. 2016. V. 40. N 11. P. 1449–1473.
2. Баталова В.Н., Скворцова Л.Н., Наумова Л.Б., Матейко И.О. Исследование возможности получения водорода в процессах фотокаталитической деградации органических загрязнителей воды с использованием Fe-содержащих композитов // Вестник ТГУ. 2013. № 366. С. 197-200.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА НА  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$   
КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ Sr И La**

М.В. Архипова, Р.В. Петров, С.И. Решетников

Научный руководитель: в.н.с., д.х.н. С.И. Решетников

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: [margarita.kh301@mail.ru](mailto:margarita.kh301@mail.ru)

**INVESTIGATION OF OXIDATIVE COUPLING OF METHANE OVER  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$  CATALYSTS:  
INFLUENCE OF THE DEGREE OF SUBSTITUTION OF Sr AND La**

M.V. Arhipova, R.V. Petrov, S.I. Reshetnikov

Scientific Supervisor: Dr. S.I. Reshetnikov

Boreskov institute of catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Akademica Lavrentieva str., 5, 630090

E-mail: [margarita.kh301@mail.ru](mailto:margarita.kh301@mail.ru)

**Abstract.** Investigation of the degree of substitution of Sr on La on the catalytic properties of strontium titanium catalysts  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$  was find, the highest activity of the samples was observed at  $x = 0.8-1.8$ .

**Введение.** Реакция окислительной конденсации метана (ОКМ) является одним из перспективных способов получения этан-этиленовой смеси непосредственно из природного газа, минуя стадию получения синтез-газа [1]. Сдерживающим фактором для практической реализации процесса является невысокий выход целевых продуктов, что связано, прежде всего, с низкой эффективностью используемых катализаторов. Ранее [2] было показано, что оксидная система  $Sr_2TiO_4$  может выступать в качестве основы для разработки перспективных катализаторов для реакции окислительной конденсации метана в интервале температур 700–900°C.

Целью работы являлось исследование степени замещения Sr на La на физико-химические и каталитические свойства катализаторов на основе титана стронция  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$  в реакции окислительной конденсации метана.

**Экспериментальная часть.** *Методы приготовления катализаторов.* Образцы катализатора были приготовлены методом осаждения  $Sr(NO_3)_2$  из водного раствора в присутствии суспензии  $TiO_2$  осадителем  $K_2CO_3$  [3]. Были синтезированы образцы следующего состава:  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$ ,  $x \in [0, 2]$ , шаг = 0,2. Синтез был проведён под руководством к.х.н. Ю.А.Ивановой.

*Определение каталитической активности.* Экспериментальные определение активности и селективности катализаторов в реакции окислительной конденсации метана проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора (рис. 1). Заранее приготовленная смесь реагентов ( $CH_4$ ,  $O_2$  в  $N_2$ ) из баллона 1 через регулятор расхода газа 2 поступала в реактор с катализатором 3 при давлении, близком к атмосферному. Кварцевый реактор обогревался высокотемпературной электропечью 4 с псевдоожиженным слоем песка. После реактора отбирали пробы реакционной смеси, которые в режиме on-line поступали на анализ в хроматографы ЛХМ-80 5 и Цвет-500 6 с детекторами по теплопроводности, соединенные последовательно. В качестве газа носителя использовался гелий. Газы  $CO_2$  и углеводороды

$\text{C}_2$  разделяли на колонке с полимерным сорбентом HayeSep C ( $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ ), а  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  – на аналогичной колонке с цеолитом 5A ( $3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ ) при температуре колонок  $60^\circ\text{C}$  и  $90^\circ\text{C}$ , соответственно. Исследования для определения каталитической активности в процессе ОКМ проводили в следующих условиях: температура  $T = 700\text{--}900^\circ\text{C}$ , давление  $P = 0,1 \text{ МПа}$ , навеска катализатора  $0,44 \text{ г}$  фракции  $0,25\text{--}0,5 \text{ мм}$ , объемная скорость подачи реакционной смеси  $30 \text{ л/ч}$ .

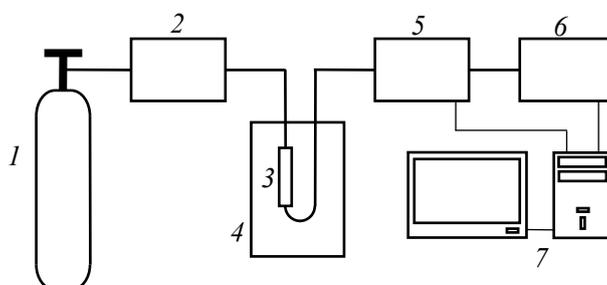


Рис. 1. Схема установки каталитической окислительной конденсации метана: 1 – баллон, 2 – регулятор расхода газа, 3 – реактор с катализатором, 4 – высокотемпературная печь, 5 – хроматограф ЛХМ 80, 6 – хроматограф Цвет 500, 7 – блок обработки данных

**Результаты.** Методом РФА показано, что образец состава  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  обладает хорошо окристаллизованной структурой подобной слоистому перовскиту без примесей посторонних фаз. В структуре образцов со степенями замещения от  $x = 0,2$  до  $0,6$  помимо основной фазы  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  появляются незначительная примесь фазы  $\text{TiO}_2$  (рутил) и фаза  $\text{La}_2\text{O}_3$  (P3-M1) (рис.2).

Увеличение стехиометрического содержания La приводит к расслоению основной фазы  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  со структурой слоистого перовскита и образованию фазы простого перовскита  $\text{SrTiO}_3$  (образец  $x = 0,8$  рис. 1А). Структура простого перовскита  $\text{SrTiO}_3$  становится основной фазой наряду с фазой  $\text{La}_2\text{O}_3$  в образцах с  $x = 1\text{--}1,2$ . Дальнейшее увеличение доли лантана приводит к образованию новой фазы  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  (образец  $x = 1,4$ ), которая становится основной с ростом мольной доли La в образцах  $x = 1,6\text{--}2$ , а фаза простого перовскита  $\text{SrTiO}_3$  наоборот постепенно исчезает. В области больших степеней замещения  $x > 1,4$  присутствует отдельная фаза оксикарбоната лантана -  $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ , что обусловлено способностью  $\text{La}_2\text{O}_3$  легко адсорбировать  $\text{CO}_2$  и взаимодействовать с ним [4].

Рефлексов новых фаз, которые можно было бы отнести к образованию индивидуального соединения  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{TiO}_4$ , не обнаружено. Согласно литературным данным соединение со структурой  $\text{SrLaTiO}_4$  получить на практике сложно в силу значительных различий атомной координации в слоях  $\text{SrO}^0$  и  $\text{LaO}^+$ , что приводит к сильному напряжению внутреннего электрического поля в объеме материала [5]. Анализ положения основных рефлексов кристаллической структуры  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  ( $\theta = 31,35^\circ$  и  $32,57^\circ$ ) показывает, что в образцах со степенями замещения  $0,1\text{--}0,8$  происходит сдвиг максимумов интенсивности рефлексов в сторону меньших углов. Это может означать, что атомы лантана входят в кристаллическую структуру  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  и замещают атомы Sr, а поскольку радиус  $\text{La}^{3+}$  ( $0,819^\circ\text{Å}$ ) больше радиуса  $\text{Sr}^{2+}$  ( $0,683 \text{ Å}$ ) параметры кристаллической решетки увеличиваются, чем и вызван сдвиг рефлексов в сторону меньших углов.

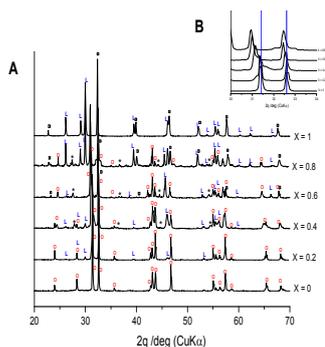


Рис. 2. Зависимость фазового состава и удельной поверхности образцов  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$  от стехиометрического содержания La «x» (A) и сдвиг максимумов интенсивности рефлексов ( $\theta = 31,35^\circ$  и  $32,57^\circ$ ) – B

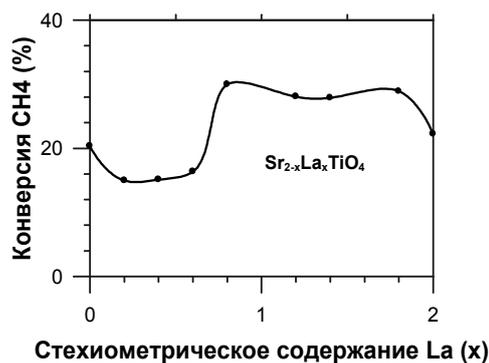


Рис. 3. Зависимость конверсии метана от «x». Условия:  $CH_4/O_2/N_2 = 45/11,3/43,7$  % (мол.).  $P = 1$  атм.  $T = 800^\circ C$

**Заключение.** Проведено исследование степени замещения Sr на La на физико-химические и каталитические свойства катализаторов на основе титана стронция со структурой слоистого перовскита. Установлено, наибольшая активность образцов катализатора  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$ ,  $x \in [0, 2]$  наблюдалась в области стехиометрического содержания La -  $x = 0,8-1,8$  (рис. 3). Это может быть обусловлено наличием в структуре фазы  $La_2O_3$  гексагонального строения с оптимальным размером кристаллитов и дисперсным распределением их в объеме катализатора, а также возможной примесью плохоокристаллизованного SrO.

**Благодарность.** Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0004).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Onsager O.T., Lodeng R., Soraker P., Anundskaas A., Helleborg B. The homogeneous gas phase oxidation of methane and the retarding effect of basic/inert surfaces // *Catalysis Today*. – 1989. – Volume. 4. – P. 355-363.
2. Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Dovlitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P. Oxidative methane coupling over Mg, Al, Ca, Ba, Pb-promoted  $SrTiO_3$  and  $Sr_2TiO_4$ : Influence of surface composition and microstructure // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Volume. 485. – P. 10–19.
3. Иванова Ю.А., Петров Р.В., Решетников С.И., Исупова Л.А. Исследование окислительной конденсации метана на  $Sr_2TiO_4$  катализаторах: влияние методов приготовления // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. – 2017. – № 8. – С. 38–48.
4. Al-Fateh A.S., Naeem M.A., Fakeeha A.H., Abasaed A.E. Role of  $La_2O_3$  as promoter and support in Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  catalysts for dry reforming of methane // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – Volume. 22. – P. 28-37.
5. Hosono H., Tanabe K., Takayama-Muromachi E., Kageyama H., Yamanaka S., Kumakura H., Nohara M., Hiramatsu H., Fujitsu S. Exploration of new superconductors and functional materials, and fabrication of superconducting tapes and wires of iron pnictides // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2015. – Volume. 16. – № 3-033503. – P. 1-87.

**СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ ЧЕРЕЗ СУЛЬФИДНЫЕ МОСТИКИ В МОЛЕКУЛАХ  
СМОЛ МАЗУТА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ**

А. Д Арышева

Научный руководитель: к.х.н м.н.с., Т.В Чешкова ,

к.х.н ст.н.с., М.А Копытов

Национальный исследовательский Томский

политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [arysheva.a.d@gmail.com](mailto:arysheva.a.d@gmail.com)

**THE COMPOSITION OF THE CONNECTIONS CONNECTED THROUGH SULFIDE BRIDGES IN  
THE RESIN MOLECULES OF THE OIL IN THE HEAT TREATMENT PROCESS**

Arusheva Anastasiya Dmitrievna

Scientific Supervisor: Dr. M.A Kopytov, T.V Cheshkova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina str., 30, 634050

E-mail: [arysheva.a.d@gmail.com](mailto:arysheva.a.d@gmail.com)

**Abstract.** *Conversions of the resins of the black oil fuel of the Usinsk oil (Komi Republic) during thermal cracking at temperature of 450 ° C were investigated. Fragments of resins macromolecules fixed via C-S bonds in the initial samples and samples obtained after thermolysis were determined using IR spectrometry. It was found that these fragments contain aromatic and aliphatic structures, as well as heteroatomic compounds (amides, sulfoxides, phenols, carboxylic acids, alcohols, aldehydes and ketones).*

**Введение.** Вследствие истощения разведанных запасов легких нефтей остро возникает необходимость добычи и переработки, тяжелых нефтей и мазута. Одной из причин трудности переработки тяжелого нефтяного сырья является высокое содержание (суммарно до 45 мас. %) смол и асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть металлов и гетероатомов, присутствующих в исходном сырье. Эти соединения имеют высокую молекулярную массу, склонны к «уплотнению» и образованию кокса при переработке, дезактивируют катализаторы, что усложняет переработку тяжелого сырья. Наиболее перспективными методами исследования смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) считаются методы химической деструкции макромолекул смол и асфальтенов. С помощью метода селективной химической деструкции можно установить детали «блоков», участвующих в построении макромолекул САВ, в частности, получить информацию о наличии и составе структурных фрагментов, присоединенных к остову макромолекул сульфидными связями. По мнению авторов [3] наличие последних в структуре САВ в определенной степени положительно влияет на переработку тяжелых нефтей. Из-за низкой энергии диссоциации связи C-S в сульфидах молекулы смол и асфальтенов при термических методах воздействия легко разрушаются по связующим мостикам и практически теряют способность к агрегированию, приводящему к образованию кокса.

Целью работы являлось исследование фрагментов, связанных через сульфидные мостики в смолах, выделенных из мазута тяжелой нефти Усинского месторождения до и после термолиза.

**Экспериментальная часть.** Эксперименты по термолизу мазута проводили в автоклаве фирмы Autoclave Engineers (США) объемом 100 см<sup>3</sup> с перемешиванием (2000 об/мин), выдерживающим

давление до 20 МПа при температурах 450°C в течение 2 ч. Масса загружаемого мазута составляла 50 г, аналогично литературным данным [1]. Выделение смол и асфальтенов из исходного и термолизованного мазута проводилось по стандартной методике [2]. Разрушение сульфидных связей проводили методом химической деструкции [3]. Полученные результаты ряда исследований определены на основе измерительного метода - ИК-Фурье спектроскопии.

**Результаты и обсуждения.** По данным ИК-спектроскопии в составе фрагментов разрыва сульфидных мостиков исходных смол мазута и смол после термолиза, присутствуют как алифатические структуры, так и ароматические. На присутствие алифатических структур смол указывают полосы валентного (2982, 2859, 2729  $\text{см}^{-1}$ ) и деформационного (1462, 1377  $\text{см}^{-1}$ ) колебания С-Н в  $\text{CH}_2$ -  $\text{CH}_3$  – группах. Также в смеси находятся ароматические соединения, о чем свидетельствуют полосы поглощения, характеризующие деформационное колебание С=C в бензольном кольце (1605  $\text{см}^{-1}$ ) и полосы «ароматического триплета» (881, 815, 745  $\text{см}^{-1}$ ). Среди гетероорганических соединений присутствует амиды (1667  $\text{см}^{-1}$ ), кислоты (1725  $\text{см}^{-1}$ ), связанные фенолы (1290, 1262, 1120  $\text{см}^{-1}$ ), простые эфиры (колебания связи С-О-С при 1071, 1074  $\text{см}^{-1}$ ), сульфооксиды (1037  $\text{см}^{-1}$  характерные для валентного колебания S=O – группы).

После проведения термолиза во фрагментах связанных через сульфидные связи наблюдается, значительное изменение «картины» ИК-спектра. Появляется полоса поглощения в области 3685  $\text{см}^{-1}$ , которая может относиться к свободной ОН группе спиртов, фенолов и кислот. На наличие данных соединений так же указывают полосы поглощения в области деформационных колебаний С=O (1725  $\text{см}^{-1}$ ) принадлежащих к алифатическим кислотам и связи -С-О (1215  $\text{см}^{-1}$ ) в свободных фенолах. В результате получили различный состав кислородных соединений.

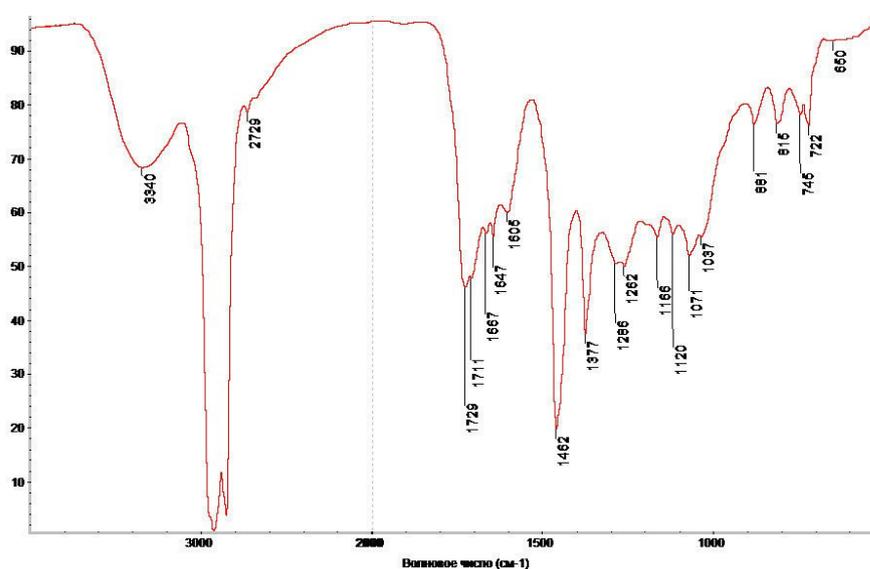


Рис.1 Разрыв С-S связи в смолах мазута УН

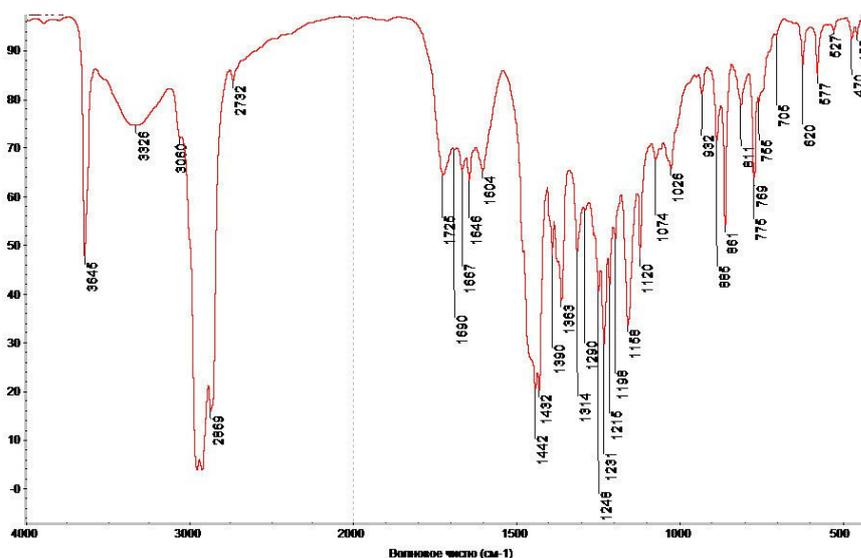


Рис.2 Разрыв C-S связи в термолизованных смолах мазута УН

**Заключение.** Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что в структуру смол мазута Усинского месторождения до и после термолиза входят фрагменты, связанные сульфидными мостиками. В составе таких фрагментов присутствуют алифатические и ароматические гетероатомные соединения.

Полученные данные расширяют представления о строении высокомолекулярных компонентов мазута и имеют значение для решения вопросов, связанных с прогнозом состава дистиллятных фракций, получаемых на его основе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копытов М.А., Головки А.К. // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315. № 3. С. 83.
2. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, и др. Современные методы исследования нефтей—Л: Недра, 1984. – 431с.
3. Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Кислород- и азотсодержащие структурные фрагменты макромолекул смол и асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т.21. - №3. – С. 349 – 356.
4. Копытов М.А., Головки А.К. Термический крекинг мазута в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2009. Т. 315. № 3. С. 83-86.
5. Головки А.К., Аншиц А.Г., Копытов М.А., Дмитриев Д.Е., Созонова Т.Г., Кирик Н.П. Способ переработки мазута и тяжелых нефтей в дистиллятные фракции.. RUS 2426765 14.08.2009

**ОЦЕНКА АНИОННОГО СОСТАВА ПОЧВЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ДОЖДЕВЫХ  
ЧЕРВЕЙ**

К.А. Бабий<sup>1,2</sup>, С.Ю. Князев<sup>1</sup>

Научный руководитель: к.х.н. Б.Я. Брянский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный педагогический университет (лаборатория СиЭБ),

Россия, г. Омск, наб. Тухачевского, 14, 644043

<sup>2</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,

Россия, г. Омск, пр. Мира, 55а, 644077

E-mail: [k.a.babij@chemomsu.ru](mailto:k.a.babij@chemomsu.ru)

**ASSESSMENT OF THE ANIONIC COMPOSITION OF THE SOIL WITH THE INFLUENCE OF  
EARTHWORMS ACTIVITY**

K.A. Babiy<sup>1,2</sup>, S.Y. Knyazev<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: PhD, B.Y. Bryansky<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Omsk State Pedagogical University (laboratory S&EI),

Russia, Omsk, Naberezhnaya Tukhachevskogo, 14, 644043

<sup>2</sup>Dostoevsky Omsk State University, Russia, Omsk, pr. Mira, 55a, 644077

E-mail: [k.a.babij@chemomsu.ru](mailto:k.a.babij@chemomsu.ru)

**Abstract.** *We established by capillary electrophoresis method that earthworms increase the chloride ion content and reduce the content of sulfate, nitrate and phosphate ions in experimental mesocosm soils. With increasing depth, the concentration of all anions decreases.*

**Введение.** Дождевые черви относятся к наиболее известным, хорошо изученным и хозяйственно важным представителям почвенной фауны. Это типичные экосистемные «инженеры», меняющие и модифицирующие почвенную среду обитания [1, 2, 3]. В них заложен большой потенциал для использования их в управлении экосистемными услугами почв [4]. В связи с этим влияние дождевых червей на почвенные процессы изучается широко. Работ по влиянию дождевых червей на содержание комплекса водорастворимых анионов в почве нами не встречено. Чаще всего отмечаются работы, где рассматривается влияние солей или типов засоления на дождевых червей [5, 6].

Цель: Изучение влияния дождевых червей на анионный баланс и вертикальное распределение анионов в почве.

**Материалы и методы.** Материалом для настоящего исследования послужили полевые имитационные эксперименты (с помощью мезокосмов) в вегетационный период 2016 года. В каждый мезокосм запускались дождевые черви по видам: *Eisenia nordenskioldi* **En** (Eisen 1879), *Lumbricus rubellus* **Lr** (Hoffmeister, 1843) и *Aporrectodea caliginosa* **Ac** (Savigny, 1826), также закладывались контрольные мезокосмы. Все варианты были представлены в пятикратной повторности. После истечения срока эксперимента мезокосмы выкапывались и разбираются послойно через каждые 5 см с отбором почвенных проб для проведения химического анализа.

В пробах почв определяли содержание хлорид-, сульфат-, нитрат- и фосфат-ионов с использованием компьютеризированной системы капиллярного электрофореза «Капель 104Т» в соответствии с методикой ПНД Ф 16.1: 2:2.3:2.2.69-10 [7]. Результаты исследований обрабатывались средствами программы Statistica.

**Результаты.** При использовании двухфакторного дисперсионного анализа влияния вида дождевых червей и почвенного слоя на содержание анионов выявлено достоверное различие ( $p < 0,001$ ) между вариантами и между слоями, а также при совместном влиянии двух факторов ( $p < 0,01$ ). Установлена общая тенденция уменьшения концентрации анионов с глубиной мезокосма (Рис. 1).

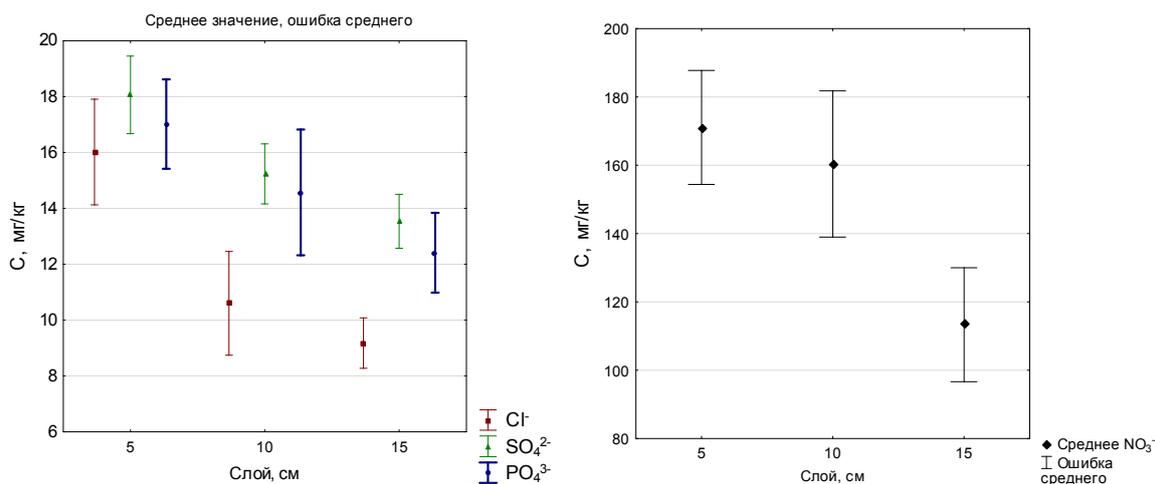


Рис. 1. Диаграмма изменения анионного состава по слоям почвы в мезокосмах

При раздельном изучении влияния видов червей (Рис. 2) и глубины мезокосма на содержание хлоридов выявлено, что люмбрициды меняют концентрацию хлорид-ионов ( $F=3,61$ ;  $p < 0,05$ ). *L. rubellus* и *A. caliginosa* увеличивают содержание хлорид-ионов в почве по сравнению с контролем ( $t=2,75$  и  $2,13$  соответственно;  $p=0,05$ ). Черви *E. nordenskioldi* не оказывают статистически значимого влияния на содержание хлорид-ионов по сравнению с контрольными образцами. Влияние червей на содержание сульфат-ионов достоверно на втором уровне значимости ( $F=5,67$ ;  $p < 0,01$ ). Виды *A. caliginosa* и *E. nordenskioldi* снижают концентрацию сульфат-ионов в почве ( $t=3,98$  и  $2,48$  соответственно;  $p=0,05$ ). *L. rubellus* не оказывает значимого влияния на содержание сульфат-ионов в почве. На содержание нитрат-ионов влияние червей достоверно на третьем уровне значимости ( $F=51,49$ ;  $p < 0,001$ ). Также достоверно различие между слоями внутри каждого варианта ( $F=3,15$ ;  $p < 0,05$ ). *A. caliginosa* и *E. nordenskioldi* снижают содержание нитрат-ионов в почве ( $t=13,36$  и  $8,32$ ;  $p=0,05$ ). *L. rubellus* не оказывает достоверного влияния на содержание нитрат-ионов. Дождевые черви оказывают влияние на содержание фосфат-ионов ( $F=11,44$ ;  $p < 0,001$ ). *L. rubellus* и *E. nordenskioldi* уменьшают содержание фосфат-ионов в почве ( $t=2,20$  и  $6,10$ ;  $p=0,05$ ), причём *Eisenia* оказывает более сильное влияние, в отличие от *L. rubellus* ( $t=3,07$ ;  $p=0,05$ ). Влияние же *A. caliginosa* на содержание фосфат-ионов статистически не значимо.

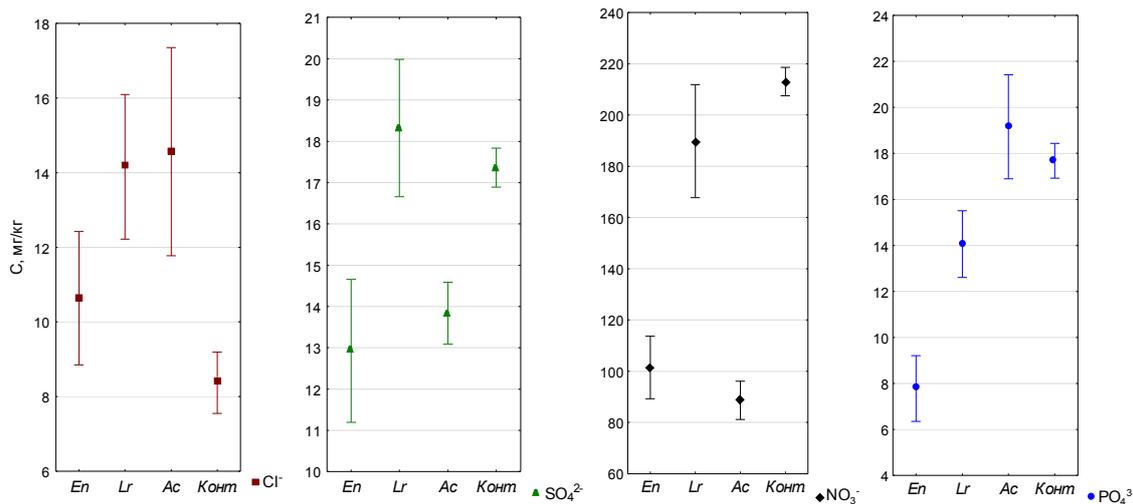


Рис. 2. Содержание анионов в почвах с различными видами дождевых червей

**Заключение.** Содержание анионов в почвах зависит от вида дождевого червя, который обитал в субстрате, и имеет характерные особенности для конкретного вида. В вертикальной структуре почвенного профиля существует послойное распределение концентраций анионов, имеющее зависимость от конкретного вида червя. Различия концентраций анионов между видами и относительно контроля имеет большую силу, чем различия внутри конкретного послойного профиля любого конкретного вида.

Финансовая поддержка этих исследований была получена от Министерства образования и науки РФ Гос. задание № 6.1352.2017 / ПЧ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones C. G. Organisms as ecosystem engineers / C.G. Jones, J.H. Lawton, M. Shachak // *Oikos*, 1994. Vol. 69(3), p. 373-386.
2. Lavelle P. Soil Ecology / P. Lavelle, A.V. Spain // Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. 654p.
3. Wardle D.A. Communities and ecosystems: linking the aboveground and belowground components / D.A. Wardle // Princeton: Princeton University press, 2002. 392 p.
4. Using ecosystem engineers to restore ecological systems / J.E. Byers, K. Cuddington, C.G. Jones et al. // *Trends in Ecology & Evolution*, 2006. Vol. 21(9), p. 493–500.
5. Robidoux P. Y., Ecotoxicological evaluation of three deicers (NaCl, NaFo, CMA) - Effect on terrestrial organisms / P. Y. Robidoux, C. E. Delisle. // *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2001. Vol.48, p.128–139.
6. Guzyte G., Sujetoviene G., Zaltauskaite J. Effects of salinity on earthworm (*Eisenia fetida*) Environmental engineering. [The 8th International Conference]. Vilnius, 2011, p. 111-114.
7. Методика измерений массовой доли водорастворимых форм хлорид-, сульфат-, оксалат-, нитрат-, фторид-, формиат-, фосфат, ацетат- ионов в почвах, грунтах тепличных, глинах, торфе, осадках сточных вод, активном иле, донных отложениях методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель». ПНД Ф 16.1:2.2.3:2.2.69-10 - М., 2010. - 41 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И РЕЛЬЕФА КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ БЕМИТ-СОДЕРЖАЩИХ БИОПОКРЫТИЙ**

В.С. Бажанова, В.В. Чебодаева

Научный руководитель: профессор, д.т.н. М. Б. Седельникова

Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: [ronforce@yandex.ru](mailto:ronforce@yandex.ru)

**RESEARCH OF MORPHOLOGY AND RELIEF OF CALCIUMPHOSPHATE BEMIT-CONTAINING BIOCOATINGS.**

V.S. Bazhanova, V.V. Chebodaeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. M.B. Sedelnikova

Tomsky State University, Russia, Tomsk, 36 Lenin Str., 634050

E-mail: [ronforce@yandex.ru](mailto:ronforce@yandex.ru)

***Abstract.** In this work, the influence of boehmite nanoparticles deposition on the calcium phosphate microarc coatings properties (morphology, porosity and elemental composition) was studied. Experimental results show that the introduction of boehmite nanoparticles effects on the surface morphology and porosity of the coating. After boehmite deposition porosity of the calcium phosphate coatings decrease from 16.3 % до 6.7 %.*

**Введение.** В настоящее время широко применяются методы лечения переломов и заболеваний костной ткани с помощью установки имплантатов. Замещающий костную ткань компонент должен обладать определенными физико-химическими (развитая морфология, пористость, близкий по составу к костной ткани химический состав) и биологическими свойствами (отсутствие отторжения, консолидация с костной тканью, стимулирование остеоинтеграции). В современной медицине в качестве материала имплантата используют титан и его сплавы, благодаря его биосовместимости и коррозионной стойкости. В качестве биоактивного слоя часто наносят кальцийфосфатные покрытия. Наиболее известным и востребованным материалом на основе фосфатов кальция является гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА).

Для усиления адгезивной способности и придания электрических свойств покрытие модифицируют различными методами, такими как электризация в условиях коронного разряда, радиоэлектризация с воздействием электрического поля и без. Также перспективным методом является модифицирование наночастицами бемита ( $\text{AlOOH}$ ), обладающими электроположительным зарядом. [1]- Целью данной работы являлось исследование морфологии и рельефа кальцийфосфатных бемит-содержащих биопокрытий.

В качестве подложки в эксперименте использовали пластины размерами  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup> из технически чистого титана марки ВТ1-0. КФ покрытие формировали методом МДО на установке MicroArc-3.0 в электролите на основе 30% водного раствора ортофосфорной кислоты, карбоната кальция и гидроксиапатита [2]. Нанесение покрытия проводили в анодном режиме при напряжении процесса 200 В и длительности нанесения 5 мин. Морфологию поверхности КФ покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе «LEO EVO 50» (ЦКП «Нанотех») с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA X-act. Шероховатость измеряли

по параметру  $R_a$  на профилометре 296 (ИФПМ СО РАН, Томск). Пористость оценивалась металлографическим методом, как отношение суммарной длины отрезков, попадающих на поры, к общей длине секущих линий [3]. Наночастицы бемита осаждались на готовые КФ покрытия с помощью реакции гидролиза с предварительной ультразвуковой (УЗ) обработкой порошка алюмонитридной композиции AlN для его диспергирования [2]. Длительность предварительной УЗ обработки составляла 30 мин (Рис.1).

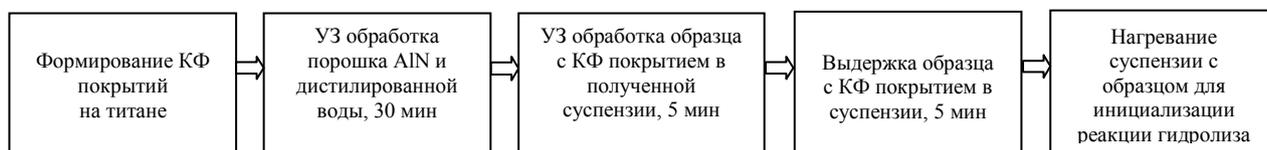


Рис. 1. Схема осаждения наночастиц бемита на поверхность КФ покрытия

Морфология КФ покрытий до и после модифицирования наночастицами бемита представлена на рисунке 2. КФ покрытие до нанесения наночастиц бемита представлено сфероидальными образованиями со сквозными порами (Рис.2а). Поверхность КФ покрытия после осаждения наноразмерного бемита представлена целыми и частично разрушенными в процессе УЗ обработки сфероидальными образованиями. Также на поверхности данного покрытия неравномерно распределены агломераты, представляющие собой скопление наночастиц бемита с максимальным содержанием алюминия (16,7 ат.%). Элементный анализ показал, что в КФ покрытии после осаждения наночастиц бемита содержится алюминий (2,44 ат.%). Также в покрытии присутствуют кальций (4,81 ат.%), фосфор (16,39 ат.%), кислород (66,56 ат.%) и титан (9,79 ат.%). Шероховатость покрытий после модифицирования наночастицами бемита увеличилась от  $R_a=2,25$  мкм до  $R_a=2,35$  мкм.

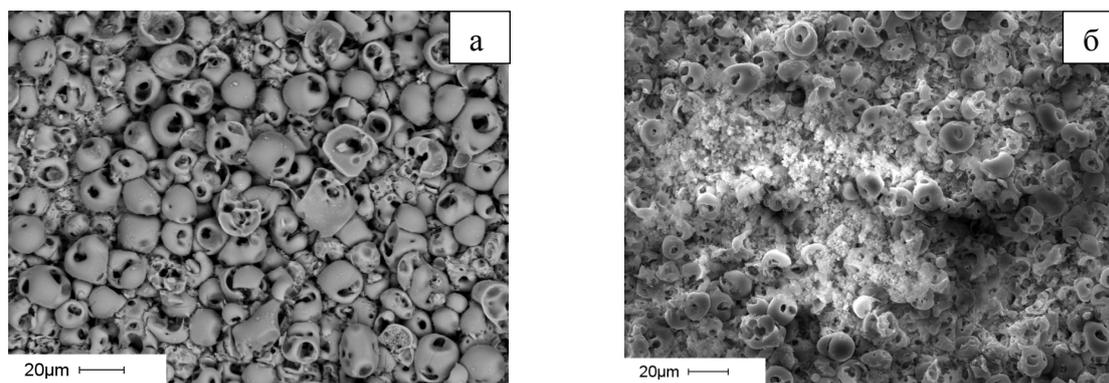


Рис.2. РЭМ-изображения кальцийфосфатных покрытий: а) без наночастиц бемита; б) с наночастицами бемита

Исследование пористости показало, что осаждение наночастиц бемита приводит к уменьшению пористости модифицированных КФ покрытий. До осаждения наноразмерного бемита на поверхность КФ покрытий пористость таких покрытий составляла 16,3 % (Рис.3а).

Общая пористость модифицированных КФ покрытий уменьшилась до 10,3 %, что связано с осаждением наночастиц бемита и попаданию их в поры на поверхности покрытия (Рис.2б).

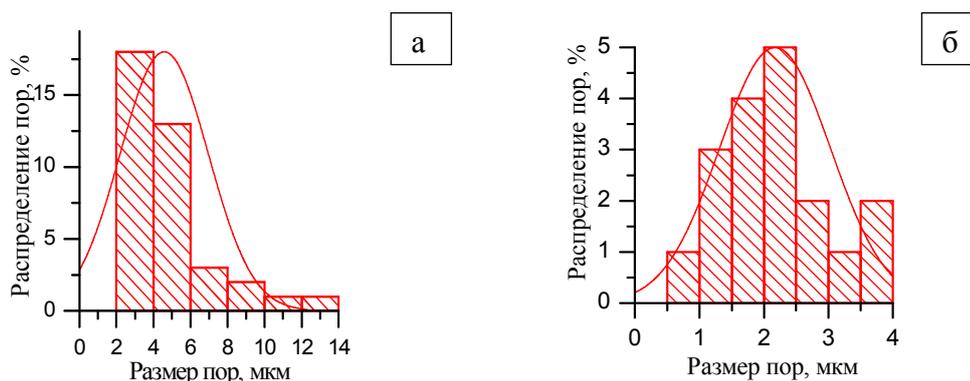


Рис. 3. Гистограммы распределение размера пор кальцийфосфатных покрытий без наночастиц бемита (а) и с наночастицами бемита (б)

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Введение наночастиц бемита привело к изменению морфологии поверхности КФ покрытия. На поверхности модифицированных покрытий распределены области, содержащие алюминий (16,7%). Однако в самом покрытии содержание алюминия меньше (2,44 ат.%). Шероховатость КФ покрытий после модифицирования незначительно увеличилась от  $R_a=2,25$  мкм до  $R_a=2,35$  мкм.
2. Исследование пористости показало, что осаждение наночастиц бемита приводит к уменьшению пористости модифицированных КФ покрытий (с 16,3% до 10,3%) в результате частичного попадания наночастиц в поры КФ покрытия.

В заключение авторы выражают благодарность заведующему лабораторией физики высокодисперсных материалов ИФПМ СО РАН Лернеру М.И. за предоставление порошка AlN и обсуждение результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН на 2013-2016 гг., проекта III 23.2.5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лернер М.И., Горбиков И.А., Бакина О.В., Казанцев С.О. Деагломерация наноструктур оксигидроксида алюминия при ударно-волновом воздействии электрогидравлического разряда // Физика и химия обработки материалов – 2016. – № 3. – С. 73-80.
2. V.V. Chebodaeva, Y.P., Sharkeev, M.B. Sedelnikova Influence of Nanoparticles Deposition Conditions on the Microarc Coatings Properties, AIP conference proceedings, 1882, 020012, pp. 020012-1-020012-4, 2017, doi: 10.1063/1.5001591.
3. Биоконпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодegradация / Под ред. Н.З. Ляхов. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 596 с.

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТИ  
КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПОСЛЕ ПРОЦЕССОВ БИОЛОГИЧЕСКОГО  
ОКИСЛЕНИЯ**

С.Б.Бальжиева

Научный руководитель: к.х.н, м.н.с. Т.В.Чешкова, к.б.н., с.н.с. Д.А. Филатов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [soyolabalzhieva@mail.ru](mailto:soyolabalzhieva@mail.ru)

**PECULIARITIES OF MACROMOLECULES' STRUCTURE OF OIL ASPHALTENES FROM  
THE KRPIVINSKOYE DEPOSIT AFTER THE PROCESSES OF BIOLOGICAL OXIDATION**

S.B. Balzhieva

Scientific Supervisor: Ph. T.V. Cheshcova, D.A. Filatov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [soyolabalzhieva@mail.ru](mailto:soyolabalzhieva@mail.ru)

***Abstract.** Oil of the Krapivinsky deposit is studied before and after microbiological oxidation of native soil microflora in a lab environment. Using the IR-spectrometry method there has been determined the fragments of macromolecules of asphaltene connected through C-O communication in the initial and biodegraded oil. It is established that as a result of biochemical oxidation of oil by association of soil microorganisms and under the influence of abiotic factors of the environment there is destruction of not only saturated, cyclic and aromatic hydrocarbons which are most available to microbic oxidation, but also heavy fractions -the asphaltene relating to difficult utilized components collapse. It is proved that after the process of biodestruction change of structure and composition of resinous-asphaltene substances is observed.*

**Введение.** При добыче, подготовке и транспортировке нефтей неизбежно возникают проблемы асфальтосмолопарафиновых отложений(АСПО) в пласте, в скважинном и нефтеперекачивающем оборудовании. АСПО, осаждающиеся на внутренней поверхности магистральных трубопроводов, начинают выпадать, что приводит к образованию пробок при добычи/транспортировки и авариям с разливами нефти в окружающую среду. Для решения вопросов связанных с нефтяными отложениями при хранении и транспортировки нефти, в настоящее время существует несколько способов борьбы, в том числе и микробиологический, который в свою очередь является наиболее экологически чистым и наименее затратным из всех известных способов[1]. Микробиологический метод очистки почвы от нефтяных загрязнений, является эффективным и безопасным для окружающей среды.

Известно, что наиболее устойчивыми к воздействию микроорганизмами являются смолисто-асфальтеновые вещества(САВ), содержание которых в нефти может достигать 10 - 25 % [2]. Наиболее перспективными методами исследования САВ считаются методы химической деструкции. С помощью метода селективной химической деструкции можно получить информацию о наличии и составе структурных фрагментов, присоединенных к остову макромолекул эфирными и сульфидными связями.

Актуальность работы заключается в накоплении знаний об изменении состава и строения асфальтенов в процессе микробиологического окисления. Целью данной работы явилась изучить влияние процесса биодеструкции на состав и структуру асфальтеновых компонентов нефти Крапивинского месторождения.

**Экспериментальная часть.** В качестве объекта исследования была взята нефть Крапивинского месторождения. Биодеструкцию проводили аборигенной почвенной микрофлорой с высоким содержанием питательных веществ и микроорганизмов. В просеянную на сите и взвешенную почву вносили нефть и тщательно гомогенизировали. Приготовленную почву с нефтью помещали в стеклянные эксикаторы. Продолжительность эксперимента составила 180 суток. Выделение асфальтенов из исходного и биодegradированного битума проводилось по стандартной методике.[3]. Разрушение простых и сложноэфирных связей проводили методом химической деструкции, который включает несколько этапов: разрушение простых и сложноэфирных связей и восстановление образующихся алкилбромидов [4]. Полученные результаты ряда исследований определены на основе измерительного метода - ИК-Фурье спектроскопии.

**Результаты и обсуждения.** Гравиметрический метод показал, что ассоциация гетеротрофных почвенных микроорганизмов активно участвует в утилизации нефти, в том числе, ее трудноразлагаемых тяжелых фракций. Общая биодеструкция нефти за 180 суток составила в среднем 77% от исходного загрязнения. Деструкция масляной фракции (алканы, изоалканы, циклоалканы, арены) была в среднем равна 87%. Деструкция асфальтенов составила 16% .(таб.1)

Таблица 1

*Деструкция нефти и ее компонентов в исследуемой почве за 180 сут. эксперимента*

Объект исследования	Исходное кол-во, г	Остаточное кол-во, г	Деструкция, %
Нефть	101,00	22,82	77,41
Углеводороды (масла)	89,49	11,45	87,20
Асфальтены	2,63	2,20	16,35

#### **Результаты исследования ИК – спектров асфальтенов исходной и биодegradированной нефти.**

Асфальтены исходной и биодegradированной нефти представлены, одинаковым набором соединений в их составе присутствуют ароматические, алифатические и гетероорганические соединения. Отличительной особенностью биодegradированных асфальтенов является наличие сульфоксидов в области ( $1033 \text{ см}^{-1}$ ), различный состав кислородных соединений, наблюдается увеличение сигнала кислородных соединений алифатических ( $1456, 1376, 2921, 2851 \text{ см}^{-1}$ ), ароматических структур ( $875, 818, 750, 1602 \text{ см}^{-1}$ ).

Для характеристики фрагментов макромолекул асфальтенов исходной и биодegradированной нефти, содержащих в своем составе эфирные связи, использовали метод химической деструкции. О прохождении химической деструкции свидетельствует наличие полос поглощения характерных для колебания C – Br ( $646, 561 \text{ см}^{-1}$ ) группы в алкилбромиде. В составе фрагментов асфальтенов, связанных через простые и сложноэфирные связи, присутствуют алифатических структуры, на что указывают полосы поглощения валентных ( $2919, 2850 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных колебаний C–H ( $1459, 1441, 1376 \text{ см}^{-1}$ ). Среди гетероорганических соединений присутствует карбазолы, фенолы и сульфоксиды ( $1251, ,$

1033, 921  $\text{см}^{-1}$ ) в составе исходных асфальтенов. А в составе биodeградированных асфальтенов наблюдается наличие азотсодержащих групп указывает полоса поглощения валентного колебания NH-группы в области 3334  $\text{см}^{-1}$  и деформационного 1624  $\text{см}^{-1}$ , на присутствие фенолов C–O группы (1251  $\text{см}^{-1}$ ). Также наблюдается наличие первичных, вторичных спиртов в области (1129, 1101, 1056  $\text{см}^{-1}$ ).

**Заключение.** В результате биохимического окисления нефти ассоциацией почвенных микроорганизмов и под влиянием абиотических факторов среды разрушились не только насыщенные, циклические и ароматические УВ, которые наиболее доступны для микробного окисления, но и тяжелые фракции –асфальтены, относящиеся к трудно утилизируемым компонентам. Это подтверждает наличие в почве микрофлоры, способной к ассимиляции данных соединений. После процесса биодеструкции наблюдается изменение состава и структуры асфальтеновых веществ, на что указывают нам ИК – спектры. После разрушения простых и сложноэфирных связей мы наблюдаем, значительное изменение «картины» ИК-спектра исходного от биodeградированного. В состав фрагментов, связанных через C – O связи в асфальтенах наблюдается увеличение спектров амидов, сульфоксидов, фенолов, карбоновых кислот, спиртов. В результате получили различный состав кислородных соединений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова И.А., Ибрагимов Р.К., Ибрагимова Д.А. Обзор микробиологических способов борьбы с отложениями высокомолекулярных компонентов нефти. // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18. - №20. – С.137 -143.
2. Филатов Д.А., Копытов М.А., Алтунина Л.К. Микробное окисление высокомолекулярных гетероатомных соединений тяжелой нефти в модельной почвенной системе. // Биотехнология. – 2012. - №5. – С. 1 – 10.
3. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, и др. Современные методы исследования нефтей – Л: Недра, 1984. – 431с.
4. Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Кислород - и азотсодержащие структурные фрагменты макромолекул смол и асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т.21. - №3. – С. 349 – 356.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ЛЮМИНОФОРОВ НА  
ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ**

Т. В. Белянинова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Мишенина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [belyaninova\\_tv@mail.ru](mailto:belyaninova_tv@mail.ru)

**INVESTIGATION OF PHASE FORMATION AT SOLINE-GEL SYNTHESIS OF LYUMINOPHORES  
BASED ON CALCIUM ALUMINATE**

T.V. Belyaninova

Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [belyaninova\\_tv@mail.ru](mailto:belyaninova_tv@mail.ru)

***Abstract.** Using the X-ray phase analysis method, the sol-gel process of forming the crystalline structure of luminophore on the basis of calcium monoaluminate was studied and the dependence of the luminescence intensity on the concentration of ions of the luminescence activator was considered. The highest intensity of luminescence is possessed by a material with a concentration of europium ions(III) 0.05 mol. %.*

**Введение.** Интерес к люминесцирующим источникам свечения с регулируемыми фотолюминесцентными свойствами и высокой интенсивностью излучения вызван широким спектром использования данных материалов в светотехнической и оптической промышленности. Поэтому одной из задач современного материаловедения является поиск новых люминесцентных систем и разработка способов их получения.

Ведущую роль среди таких материалов на данный момент занимают алюминаты щелочноземельных элементов, активированные ионами редкоземельных элементов. Актуальность алюминатных люминофоров обусловлена благоприятным сочетанием физико-химических и механических параметров материала. Одним из традиционных подходов синтеза алюминатных кристаллофосфоров является твердофазный метод, из-за трудоемкости и энергетической невыгодности которого разрабатывают новые технологии получения люминофоров [1].

Данная работа посвящена исследованию влияния концентрации активатора – ионов европия – на люминесцентные свойства люминофоров, полученных нитрат-цитратным золь-гель методом. Преимущество золь-гель технологии заключается в достаточно низких температурах синтеза, относительной простоте оборудования, возможности контролировать процесс на всех этапах синтеза, а также высокой однородности получаемого вещества.

**Экспериментальная часть.** Для получения алюминатных кристаллофосфоров использовали нонагидрат нитрата алюминия, тетрагидрат нитрата кальция, моногидрат лимонной кислоты и оксид европия(III), предварительно растворенный в концентрированной азотной кислоте. Мольное соотношение реагентов составило  $\text{Ca}^{2+}:\text{Eu}^{3+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_4\text{Cit} = (1-x):x:2:3$ , где  $x = 0.05-0.125$ . Реагенты

растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды, затем полученные прозрачные растворы сливали и перемешивали в течение 1.5 час. для завершения реакций поликонденсации и высушивали в ротационном испарителе ( $t = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 40$  мбар). Полученные прекурсоры отжигали в муфельной печи при температуре  $1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ . При охлаждении до комнатной температуры получали готовые люминофоры состава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ .

**Результаты и их обсуждение.** Качество люминесцентных материалов напрямую зависит от фазового состава, присутствия примесных компонентов и распределения активатора внутри кристаллической решетки люминофоров. Равномерность распределения и кристаллографическое окружения иона-активатора исследовали с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku MiniFlex 600,  $\text{CuK}\alpha$  – излучение, диапазон углов  $2\theta$  –  $3\text{--}80^{\circ}$ , скорость съёмки  $2^{\circ}/\text{мин}$ ) и микрорентгеноспектрального анализа (приставка для энергодисперсионного микроанализа Quantax-70). Установление фазового состава проводили с использованием базы данных PDF-2. По данным рентгенофазового анализа (табл. 1.) полученные при  $1000^{\circ}\text{C}$  образцы представляют собой многофазную систему, содержащую алюминаты кальция различного состава.

Таблица 1

Данные рентгенофазового анализа синтезированных люминофоров

Люминофор	Фаза	Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки			
				a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °
$\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$ (основ.)	моноклинная	$P2_1/n$	8,67	8,07	15,17	90,2
	$\text{CaAl}_4\text{O}_7$ (прим.)	моноклинная	$C2/c$	12,81	8,85	5,41	107
$\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$ (основ.)	моноклинная	$P2_1/n$	8,68	8,09	15,20	90,2
	$\text{CaAl}_4\text{O}_7$ (прим.)	моноклинная	$C2/c$	12,83	8,88	5,41	106,9
$\text{Ca}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{Al}_2\text{O}_4$	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$ (основ.)	моноклинная	$P2_1/n$	8,69	8,11	15,22	90,2
	$\text{CaAl}_4\text{O}_7$ (прим.)	моноклинная	$C2/c$	12,86	8,89	5,41	106,9

Основной фазой полученных кристаллофосфоров является моноклинная модификация  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (пространственная группа  $P2_1/n$ ), которая обладает наибольшим значением интенсивности люминесценции, по сравнению с другими алюминатными люминофорами. В примесном количестве содержится моноклинный алюминат кальция состава  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  (пространственная группа  $C2/c$ ), который исчезает при дальнейшем увеличении температуры отжига до  $1200^{\circ}\text{C}$ .

При увеличении концентрации ионов активатора наблюдается смещение полос дифракционной картины в область больших углов, что подтверждает образование твердых растворов замещения и вхождение ионов европия в структуру моноалюмината кальция.

На основании данных рентгеноспектрального микроанализа (рис. 1) установлено, что все элементы, в том числе и ионы европия равномерно распределяются по всей поверхности

люминесцирующих алюминатов, что благоприятно сказывается на функциональных и полиспектральных характеристиках продуктов.

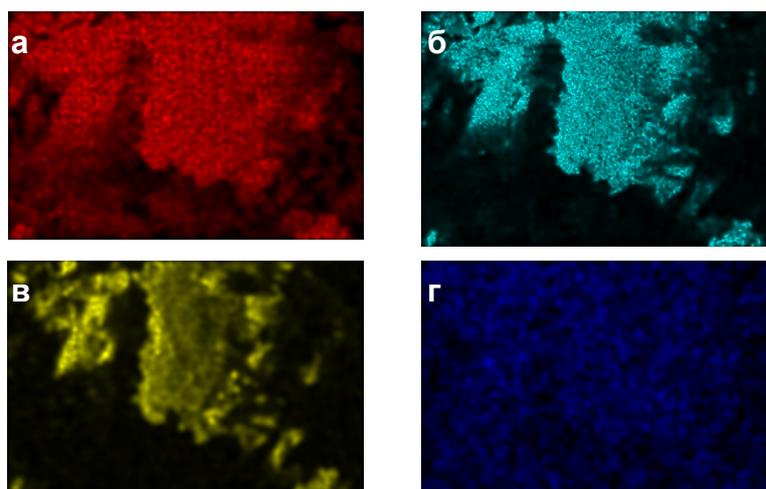
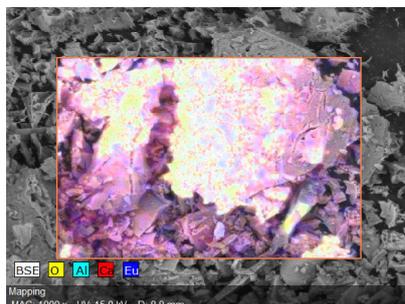


Рис. 1. Карты распределения элементов по поверхности образца: а) Ca, б) Al, в) O, г) Eu

Заключение о люминесцентных свойствах кристаллофосфоров делали на основании спектров излучения синтезированных образцов (спектрофлуориметр Agilent Cary Eclipse,  $\lambda_{\text{возб.}} = 254$  нм). Наибольшей интенсивностью свечения полученные люминофоры обладают при длинах волн равных 419 нм, что соответствует излучению  $\text{Eu}^{2+}$ , и 612 нм, что характерно для ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Исследования концентрационной зависимости интенсивности свечения показали, что максимальная интенсивность излучения наблюдается у кристаллофосфора с концентрацией ионов активатора 5 мол.% состава  $\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$ . При дальнейшем повышении концентрации активатора наблюдается концентрационное тушение, связанное с увеличением доли безизлучательных переходов, причём, для полос при длине волны излучения 421 и 612 нм наблюдается идентичная зависимость.

**Выводы.** На основании проведенной работы были получены люминофоры на основе моноалюмината кальция состава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ , активированные ионами  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Максимальная интенсивность свечения наблюдается у кристаллофосфора с концентрацией активатора  $\text{Eu}^{3+}$  5 мол. % состава  $\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cucciniello R., Intiso A., Castiglione S. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 204. P. 167.

**ПРИРОДА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ  
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ,  
НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ  $Al_2O_3$**

И.С. Бондарчук, И.А. Курзина, Ф.Ж. Кадет Сантос Айрес

Научный руководитель: профессор, д-р физ. мат. наук И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [ivanich\\_91@mail.ru](mailto:ivanich_91@mail.ru)

**THE NATURE OF BIMETALLIC NANOPARTICLES, OBTAINED BY INTERACTION OF  
ACETYLACETONEATES PRECURSORS, SUPPORTED ON THE SURFACE  $Al_2O_3$**

I.S. Bondarchuk, I.A. Kurzina, F.J. Cadete Santos Aires

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Sci. I.A. Kurzina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin av. 36, 634050

E-mail: [ivanich\\_91@mail.ru](mailto:ivanich_91@mail.ru)

**Abstract.** *The efficiency of the supported systems is determined by both the nature of the support and by the method of preparation. A key factor for producing a highly active and selective catalyst is the method for metal deposition. The decomposition of metal-organic precursors is a good method for deposition of metal nanoparticles with a very small size and narrow size distribution on the surface of various supports. The supported systems were synthesized by the impregnation of  $\gamma-Al_2O_3$  with a certain amount of  $Pd(acac)_2$ ,  $Sn(acac)_2Cl_2$ ,  $Ga(acac)_3$  dissolved in toluene with subsequent the thermal decomposition and oxidation-reduction treatments of adsorbed acetylacetonates precursors.*

**Введение.** Металлические наночастицы являются ключевой компонентой многочисленных катализаторов. Присутствие в наночастицах более чем одного металла открывает широкие возможности варьирования и оптимизирования свойств катализаторов для конкретных процессов. В последнее время биметаллические наночастицы являются предметом пристального внимания исследователей из-за их возможного применения в качестве катализаторов разнообразных химических процессов. В этом плане особый интерес представляют биметаллические системы на основе наночастиц палладия.

На формирование активного и стабильного катализатора, наряду с фазовым составом и химической природой поверхности носителя, существенное влияние оказывают условия нанесения. Эффективность нанесенных систем будет также определяться составом, структурой и распределением металлической и окисленной фазы на поверхности образцов. Немаловажную роль в получении эффективного катализатора играет метод нанесения металла. Разложение металлоорганических предшественников является перспективным методом для нанесения наночастиц металлов на поверхность различных носителей. Исходя из вышесказанного, разработка новых методик синтеза нанесенных биметаллических наночастиц, содержащих палладий, путем разложения ацетилацетонатных предшественников является актуальной задачей современного гетерогенного катализа и материаловедения.

**Экспериментальная часть.** Моно- и биметаллические наночастицы синтезировали путем пропитки носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{уд}} = 335 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V_{\text{пор}} = 0,44 \text{ см}^3/\text{г}$ ) в многократном избытке растворителя заданными количествами  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ga}(\text{acac})_3$ , предварительно растворенных в толуоле с последующим отгонкой избытка растворителя. В дальнейшем проводилось термическое разложение соответствующих металлоорганических предшественников, адсорбированных на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в атмосфере  $\text{Ar}$  ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 ч.). Последующие окислительно-восстановительные обработки включали стадии прокаливании в атмосфере  $\text{O}_2$  ( $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2ч.), удаление  $\text{O}_2$  потоком  $\text{Ar}$  ( $18 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 0,5 ч.) и восстановления в атмосфере  $\text{H}_2$  ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 ч.). Суммарное массовое содержание нанесенной фазы оставалось постоянным и составляло 1,2 масс. %, при этом варьировалось атомное соотношение между активными компонентами, которое составляло 1 или 3. Химический состав образцов определяли с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Размер частиц и распределение частиц по размерам определяли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Информация об элементном и валентном состоянии элементов на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  была получена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

**Результаты и их обсуждение.** Элементный анализ, выполненный методом АЭС-ИСП показал, что содержание металлов в полученных образцах практически соответствует расчетному значению. Результаты элементного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1

Элементный состав синтезированных образцов

Образец	Содержание элемента, % масс.		Образец	Содержание элемента, масс. %	
	Pd	Ga		Pd	Sn
$\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,32	–	$\text{Pd}/\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$	1,32	–
$\text{PdGa}/\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$	0,77	0,51	$\text{PdSn}/\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$	0,64	0,74
$\text{Pd3Ga}/\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$	1,06	0,25	$\text{Pd3Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,96	0,39

Следует заметить, что при одинаковом расчетном соотношении олово вводится в большем количестве по сравнению с галлием в состав биметаллических частиц. Данный факт можно связать с большим сродством олова к палладию и меньшими потерями в условиях синтеза.

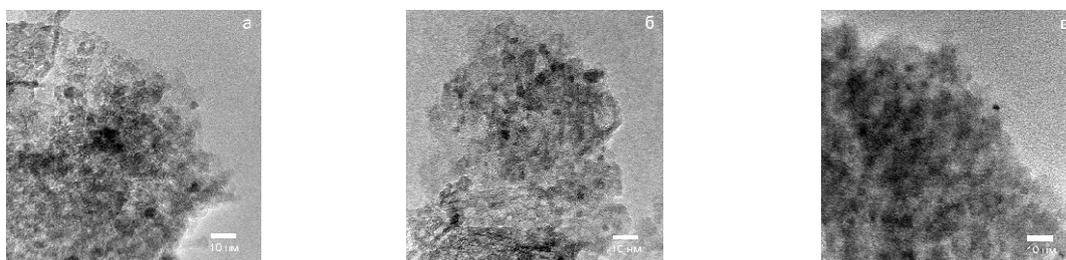


Рис. 1. Микрофотографии образцов: (а)  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (б)  $\text{PdSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (в)  $\text{Pd3Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Микрофотографии, иллюстрирующие морфологию моно- Pd и биметаллических Pd-Sn образцов, нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , показаны на рисунках 1 (а, б, в). Анализ морфологии образцов, проведенный с помощью метода ПЭМВР, показал, что как для моно- Pd, так и биметаллических Pd-Sn образцов нанесенные частицы имеют малый размер, преимущественно узкое распределение по размерам в

диапазоне 3-5 нм, равномерное распределение по поверхности носителя. Кроме того, необходимо отметить, что из-за малого количества частиц они практически внедрены в поверхностный слой носителя. Аналогичная картина наблюдается в случае нанесенных биметаллических Pd-Ga наночастиц.

Анализ поверхности с помощью метода РФЭС показал, что после осаждения одна форма наносимого Pd(acac)<sub>2</sub> остается в форме PdO, другая часть – в форме Pd<sup>0</sup>. Формирование PdO может быть обусловлено сильным взаимодействием предшественника металла Pd(acac)<sub>2</sub> с поверхностью  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Термическое разложение в инертной среде и соответствующие окислительно-восстановительные обработки способствуют увеличению содержания Pd<sup>0</sup> за счет разложения ацетилацетонатных форм и восстановления PdO. В случае термического разложения Pd-Ga образцов весь оставшийся Ga(acac)<sub>3</sub> перешел в окисленное состояние в форме Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По-видимому, восстановленных форм галлия на поверхности не наблюдается с помощью метода РФЭС в данных условиях. Не исключено также, что отсутствие восстановленных состояний галлия может быть связано с присутствием совместной фазы PdO и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в форме PdGa<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Результат исследования методом РФЭС показывает, что в биметаллических Pd-Sn образцах присутствуют два типа состояний олова, часть из которых находится в форме металлических частиц Sn<sup>0</sup>, в то время как другая находится в виде окисленных форм SnO<sub>x</sub>. Необходимо отметить, что введение Ga (Sn) способствует увеличению доли PdO в соответствующих биметаллических частицах. Можно предположить, что введение Ga (Sn) в процессе синтеза приводит к конкурентной реакции восстановления Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SnO<sub>x</sub>), возможно торможение процесса восстановления PdO.

**Выводы.** Таким образом, из представленных данных видно, что предлагаемый в настоящей работе метод синтеза позволяет сформировать моно- Pd и биметаллические Pd-Sn, Pd-Ga наночастицы на всей поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Элементный анализ синтезированных образцов подтверждает высокую эффективность введения активных компонентов и низкие потери в условиях приготовления. Метод термического разложения ацетилацетонатных предшественников приводит к формированию биметаллических наночастиц палладия как в металлическом состоянии в форме Pd<sup>0</sup>, так и в окисленном состоянии в форме PdO. Необходимо отметить, что введение второго элемента, являющегося промотором электронной плотности, приводит не только к изменению электронного состояния образующихся частиц, но и к формированию частиц разного структурно-фазового состояния, отличающихся различной долей восстановленных и окисленных состояний. Добавление Ga (Sn) способствует увеличению доли PdO в частицах. Можно предположить, что введение Ga (Sn) в процессе синтеза приводит к конкурентной реакции восстановления Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SnO<sub>x</sub>), возможно торможение процесса восстановления PdO.

**Благодарность:** работа выполнена в рамках программы «5-100» по повышению конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондарчук И.С. Синтез и сравнительное изучение физико-химических свойств биметаллических Pd-Sn и Pd-Ga частиц, нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: магистерская диссертация по направлению подготовки 04.04.01 «Химия» – Томск, 2017. – 55 с.

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ОСУШИТЕЛЯ - ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ КАЛИЯ, НА КИНЕТИКУ И АДсорбЦИОННУЮ  
ЕМКОСТЬ**

Ж.Б. Будаев, А.В. Ливанова

Научный руководитель: канд. хим. наук Е.П. Мещеряков  
Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [budaev17@mail.ru](mailto:budaev17@mail.ru)

**INFLUENCE OF PARTICLE SIZE OF A DRIER - ALUMINIUM OXIDE MODIFIED POTASSIUM  
IONS, ON THE KINETICS AND ADSORPTION CAPACITY**

Zh.B. Budaev, A.V. Livanova

Scientific Supervisor: Ph.D. E.P. Meshcheryakov  
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [budaev17@mail.ru](mailto:budaev17@mail.ru)

***Abstract.** This article presents an investigation kinetics of adsorption of water vapor on fractions: 0.125-0.25; 0.25-0.5 and 0.5-1.0 mm, adsorbent on the basis aluminium oxide modified potassium ions. Found the constant values of the speed of the process of adsorption of water vapor on these fractions. It is shown that for fractions with particles less than 0.5 mm water vapour adsorption rates is close and significantly exceeds the rate of adsorption on fractions 0.5-1.0 mm. The value of maximum adsorption of water vapor for studied fractions was comparable.*

**Введение.** С целью повышения эффективности адсорбентов, используемых для осушки технологических потоков газов, в частности компримированного воздуха, проводятся работы по модифицированию ионами щелочных металлов адсорбентов на основе оксида алюминия [1]. При изучении кинетики адсорбции паров воды было показано, что модифицирование катионами щелочных металлов (K, Na) осушителя на основе оксида алюминия, получаемого по технологии центробежной термической активации (ЦТА) из псевдобемитсодержащего гидроксида, позволяет повысить его эффективность [2]. Кинетика сорбции воды в единичном зерне адсорбента представляет фундаментальный интерес для осушки газов, адсорбционных тепловых насосов и холодильников, адсорбционных систем запасания тепла [3] поскольку насыщение адсорбатом каждой частицы адсорбента, находящегося в адсорбере, зависит от скорости диффузии поглощаемых молекул внутри гранулы, что в конечном итоге при определенном гидродинамическом режиме определяет величину адсорбции и интенсивность массопереноса. Кроме того, кинетические параметры взаимодействия с парами воды необходимы для расчета гидродинамических параметров промышленных адсорбентов и оптимальных форм гранул алюмооксидных адсорбентов.

В данной работе продолжено исследование образцов оксида алюминия, полученных методом ЦТА и модифицированных ионами калия; изучено влияние размера зерна адсорбента на кинетические характеристики адсорбции паров воды.

**Материалы и методы исследования.** В качестве исходного образца использовали продукт центробежной термической активации гидрагиллита (ЦТА ГГ), условия получения которого были описаны в работе [1]. Модификацию данного образца ионами калия проводили в стеклянном стакане в суспензии с расчетным количеством гидроксида калия, необходимым для получения концентрации калия - 2 % масс. в конечном продукте при постоянном перемешивании магнитной мешалкой в течении 6 часов. После этого модифицированный продукт подвергался термической обработке при температуре 450 °С. Содержание калия в образце определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 фирмы Shimadzu (Япония). Для проведения эксперимента были взяты следующие фракции данного образца: 0,125-0,25; 0,25-0,5 и 0,5-1,0 мм. Эксперименты для изучения кинетики на модифицированном образце оксида алюминия указанных фракций проводились на адсорбционной установке с использованием кварцевых весов Мак-Бена-Бакра по методике, описанной в работе [1].

**Результаты.** Была проведена серия опытов по изучению зависимости адсорбции паров воды от времени на образцах исследуемых фракций при 100 % относительной влажности и температуре 25 °С. Кинетика адсорбции паров воды на активном оксиде алюминия при выбранных в работе условиях протекает во внутридиффузионной области и поэтому для ее описания возможно использование уравнения Глюкауфа [4]:

$$\frac{da}{dt} = \beta(a - a_{\infty}),$$

где  $a_{\infty}$  - величина поглощения, равновесная с текущей концентрации вещества в потоке на внешней поверхности гранул;  $a$  - текущая величина адсорбируемого вещества,  $\beta$  - кинетический коэффициент, выражающий константу скорости адсорбции,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $t$  - время, мин.

Сравнение экспериментально полученных и теоретически рассчитанных кинетических кривых представлено на рисунке 1.

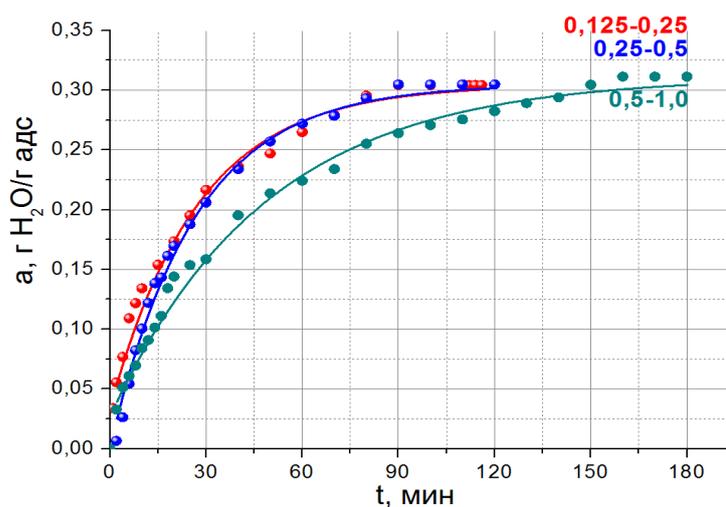


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции паров воды на образце алюмооксидного адсорбента фракций: 0,125-0,25 мм, 0,25-0,5 мм, 0,5-1,0 мм (точки - эксперимент, линии - расчет по уравнению Глюкауфа)

Экспериментальные значения максимальной адсорбционной емкости образцов ( $a_m$ ) и константы скорости адсорбции приведены в таблице 1.

Таблица 1

*Адсорбционные характеристики образца алюмооксидного адсорбента*

Фракция, мм	$a_m$ , г/г адс.	$\beta$ , мин <sup>-1</sup>
0,125-0,25	0,30	0,036
0,25-0,5	0,30	0,038
0,5-1,0	0,31	0,021

**Выводы.** Из рисунка 1 и таблицы 1 видно, что максимальная адсорбционная емкость по парам воды для всех образцов близка. Кинетические кривые для фракций 0,125-0,25 мм и 0,25-0,5 мм практически совпадают и время насыщения парами воды для них гораздо меньше, чем для более крупной фракции. В случае пористых адсорбентов, к которым относится оксид алюминия, важную роль играет перенос адсорбата в порах адсорбента при наличии в них градиента концентрации. Механизм такого переноса зависит от концентрации адсорбата и размеров пор. Диффузия обычно осуществляется по объему, реже по поверхности пор [5, 6]. Близкие значения константы скорости адсорбции 0,036 мин<sup>-1</sup> и 0,038 мин<sup>-1</sup> для образцов фракций с размером частиц 0,125-0,25 мм и 0,25-0,5 мм соответственно могут свидетельствовать о том, что при размере частиц меньше 0,5 мм резко уменьшается пористость образцов, что приводит к выравниванию скорости диффузии в них молекул воды.

Известно, что скорость сорбции, при прочих равных условиях, убывает с ростом размеров зерна сорбента. Это подтверждается полученными нами экспериментальными данными (рис. 1, таблица 1), из которых видно, что скорость адсорбции паров воды на фракции 0,5-1,0 мм значительно ниже, чем для более мелких фракций.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0139, идентификатор RFMEFI57517X0139.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Решетников С.И., Ливанова А.В., Мещеряков Е.П., Курзина И.А., Исупова Л.А. Кинетические закономерности адсорбции на алюмооксидных осушителях, допированных катионами щелочных металлов // Журнал прикладной химии – 2017 – Т. 90. – № 11. – С. 1451-1457.
2. Zotov R., Meshcheryakov E., Livanova A., Minakova T., Magaev O., Isupova L., Kurzina I. / Influence of the composition, structure, and physical and chemical properties of aluminium-oxide-based sorbents on water adsorption ability // Materials – 2018 – V. 11. – 132; doi:10.3390/ma11010132.
3. Глазнев И.С. Динамика поглощения воды в зерне и слое CaCl<sub>2</sub>/силикагель и CaCl<sub>2</sub>/оксид алюминия. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Новосибирск, 2006г. – 19 с.
4. Livanova A., Meshcheryakov E., Reshetnikov S., Kurzina I. Study of water vapour adsorption kinetics on aluminium oxide materials // AIP Conf. Proc. – 2017. – 1899. – 020018-1–020018-6.
5. Островский Н.М., Чумакова Н.А., Бухавцова Н.М., Верниковская Н.В., Аристов Ю.И. Моделирование лимитирующей стадии процесса сорбции воды композитными сорбентами «хлорид кальция в пористой матрице» // Теоретические основы химической технологии – 2007 – Т. 41. – № 1. – С.88-94.
6. Sircar S., Rao M. B., Golden T. C. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1999. – V. 120. – P. 395–423.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА СТРУКТУРУ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ  
МАКРОПОРИСТОГО SiO<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

А.А. Бузаев, О.Ю. Водорезова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т.И. Изаак

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [aleksandr.buzaev92@yandex.ru](mailto:aleksandr.buzaev92@yandex.ru)

**EFFECT OF THE REACTION MIXTURE ON THE STRUCTURE AND PERMEABILITY OF  
MACROPOROUS SiO<sub>2</sub>, OBTAINED BY SOL GEL BY METHOD**

A.A. Buzaev, O.Yu. Vodorezova

Scientific Supervisor: Docent, PhD. T.I. Izaak

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [aleksandr.buzaev92@yandex.ru](mailto:aleksandr.buzaev92@yandex.ru)

***Abstract.** In this paper, a number of porous silicone monoliths were synthesized under various conditions and their composition, structure, permeability coefficients  $k$ , and porosity were studied. The effect of the introduction of ethyl alcohol in the reaction mixture on the properties of the obtained silica was revealed.*

**Введение.** В последнее десятилетие в сфере получения полифункциональных материалов большой интерес представляют системы пористого диоксида кремния. Использование таких систем имеет огромный потенциал для создания высокопористых, проницаемых для жидкостей и газов материалов блочного типа. На базе однотипных пористых матриц открывается возможность создания новых различных композитов, путем внедрения в поры наночастиц металлов, тем самым расширяя области их применения.

Структура этих матриц обладает высокой проницаемостью и достаточно большой удельной поверхностью. Но главным их преимуществом является высокая пористость, которая может достигать 90%, что делает материалы на их основе привлекательными для газовой сорбции и гетерогенного катализа, а повышенная термостойкость обуславливает возможность применения в сенсорах и микрореакторах [1]. Свойства материалов на основе диоксида кремния сравнительно легко варьируются в зависимости от условий синтеза, что позволяет получать их с заранее заданными необходимыми свойствами [2]. Поэтому исследования свойств и процессов формирования данных структур являются актуальными.

В основе производства блочного макропористого диоксида кремния лежат две основные стадии. Первая – «золь-гель» процесс, который представляет собой катализируемые реакции гидролиза и конденсации. В результате чего получается «влажный гель», поры которого заполнены растворителем. На этой стадии формируются основные свойства конечного материала, например распределение пор по размерам. Из литературных источников известно, что частицы образующие каркас геля, монодисперсны и могут иметь диаметр от 2 нм, что определяется условиями проведения золь-гель процесса [3]. Вторая стадия – сушка геля, т.е. удаление растворителя из геля.

**Материалы и методы исследования.** В данной работе монолитные блоки  $\text{SiO}_2$  диаметром 7-10 мм были получены золь – гель методом с использованием в качестве источника кремния тетроэтоксилана по модифицированному методу Наканиши [3], с заменой части растворителя на этиловый спирт. Термическая обработка полученных образцов проводилась при температуре 550 °С в течение 12 часов.

Были изучены структурные и физико-химические характеристики полученных блоков диоксида кремния. Пористость образцов измеряли по влагоёмкости. Коэффициенты гидравлической проницаемости  $k$  были рассчитаны по закону Дарси, в качестве подвижной фазы использовалась вода. Состав синтезированных материалов исследовали с помощью ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием в области спектра от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$  на приборе Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific. Образцы исследовались методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Изображения РЭМ получены с помощью оборудования JSM-6460 LV (Jeol) в ИК СО РАН.

**Результаты.** Согласно данным РЭМ, блоки диоксида кремния, полученные без замены части растворителя на спирт, имеют губчатую структуру со связанным высокоразвитым поровым пространством (рис.1), что подтверждают данные пористости (89%) и проницаемости ( $k = 4,679 \cdot 10^{-12}$ ).

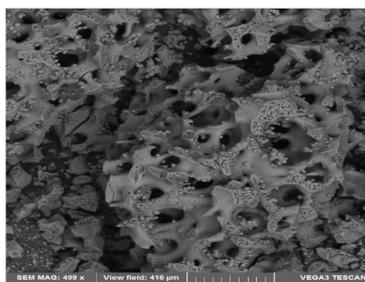


Рис.1. Изображение РЭМ образца без замены части растворителя на спирт

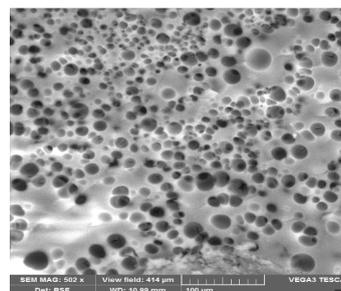


Рис.2. Изображение РЭМ образца с заменой 1% растворителя на спирт

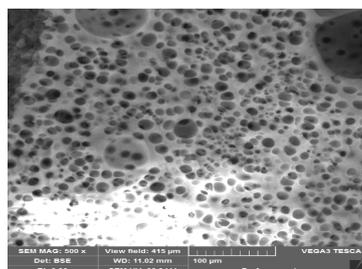


Рис.3. Изображение РЭМ образца с заменой 3% растворителя на спирт

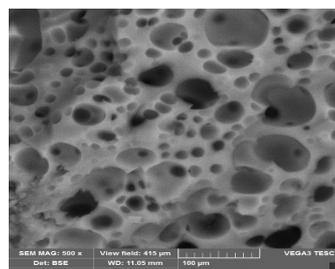


Рис.4. Изображение РЭМ образца с заменой 5% растворителя на спирт

При введении в систему этилового спирта губчатая структура образца диоксида кремния значительно уплотняется. Увеличение содержания этилового спирта в системе изменяет структуру порового пространства, появляются крупные закрытые поры, за счёт контакта между собой пор меньших размеров. Это приводит к снижению показателей пористости и проницаемости блоков диоксида кремния, согласно проведенным измерениям (рис.5, рис. 6).

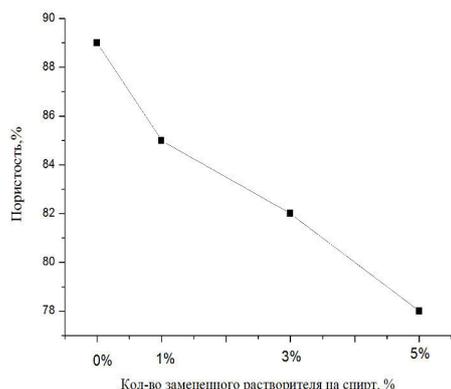


Рис.5. Влияние замены части растворителя этиловым спиртом на пористость образцов  $\text{SiO}_2$ ,

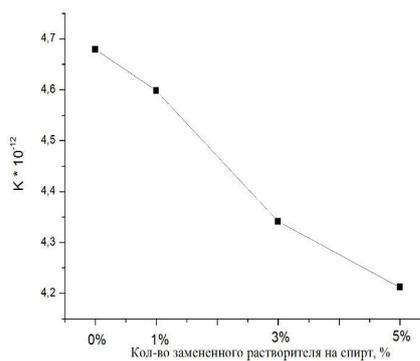


Рис.6. Влияние замены части растворителя этиловым спиртом на проницаемость образцов  $\text{SiO}_2$ ,

Анализ данных ИК-спектроскопии, говорит о замедлении стадии гелеобразования при введении в систему этилового спирта, наиболее медленно стадия протекала у образца с наибольшей долей этилового спирта в растворителе (рис.7).

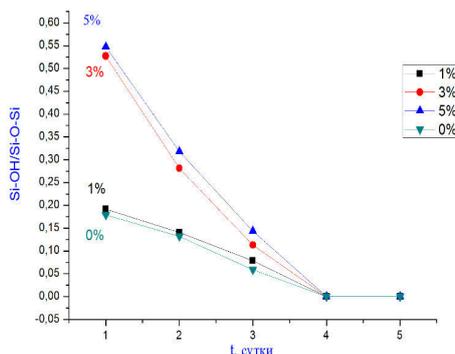


Рис.7. Влияние замены части растворителя этиловым спиртом на отношение  $\text{Si-OH/Si-O-Si}$  во времени

**Заключение.** В ходе данной работы было показано, что при замене части растворителя можно влиять на процесс гелеобразования макропористого  $\text{SiO}_2$ . Что приводит к изменению морфологии поверхности образцов, уплотнению частиц, снижению перколяции, а так же падению пористости и проницаемости блоков диоксида кремния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koreniuk A., Maresz K., Odrozek K., Mrowiec-Bialo J. Titania-silica monolithic multichannel microreactors. Proof of concept and fabrication/structure/catalytic properties in the oxidation of 2,3,6-trimethylphenol // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – V. 229. – P. 98–105.
2. Koreniuk A., Maresz K., Odrozek K., Jarzebski A.B., Mrowiec-Bialon J. Highly effective continuous-flow monolithic silica microreactors for acid catalyzed processes // Applied Catalysis A: General. – 2015. – V. 408. – P. 203–208.
3. Nakanishi K. Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation // J. Porous Mater. – 1997. – V. 4. – I. 2. – P. 67–112.

**STUDY OF STRUCTURE AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMICS  
BASED ON ALUMINUM OXINITRIDE**

Wang Dakun, Wang Ifan, Yu.A. Mirovoy

Scientific Supervisor: Dr Phd. S.V. Matrenin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [msv@tpu.ru](mailto:msv@tpu.ru)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА  
ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ**

Ван Дакунь, Ван Ифань, Ю.А. Мировой

Научный руководитель: доцент, к.т.н. С.В. Матренин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [msv@tpu.ru](mailto:msv@tpu.ru)

***Аннотация.** Проведен синтез оксинитрида алюминия путем сжигания нанопорошка Al в воздушной атмосфере. Полученный продукт обрабатывали в планетарной мельнице с целью измельчения и повышения однородности смеси. Разработана технология производства высокоплотной прочной оксинитридной керамики, которая включает синтез порошка  $Al_2O_3$ -AlN-AlON и последующее горячее прессование в инертной атмосфере. Полученная керамика имела следующие физические и механические свойства:  $E_{IT} = 286,5$  ГПа,  $H_{IT} = 13,2$  ГПа,  $\sigma = 602$  МПа.*

**Introduction.** Aluminum oxynitride is an aluminum compound of oxygen and nitrogen which is described by the formula  $Al_{23}O_{27}N_5$  [1, 2]. This compound was synthesized relatively recently - in the 50's last century. At present ceramics from aluminum oxynitride are tried to be obtained using different technological methods [3].

Liquid-phase synthesis is carried out using the ultrasonic spray pyrolysis method. In this case, the process of synthesis of aluminum oxynitride powders using organic compounds included controlled thermal destruction of the mixture of components with further crystallization of the product obtained at temperatures of 900-1350 °C [4].

The third method consists in sintering a mixture of  $Al_2O_3$  and AlN powders (40:60) with activation of the sintering process under pressure. Powders prepared by the method of plasma-chemical synthesis were used as starting materials [5].

**Experimental part.** Nanopowder Al (NP), obtained by the method of plasmachemical synthesis (PCC), was burned in an air atmosphere. As a result of self-propagating high-temperature synthesis (SHS), a product containing  $Al_2O_3$ , AlN and AlON was obtained.

For grinding, increasing homogeneity and technological characteristics, the combustion product was processed in a planetary ball mill "Activator 2SL" for 20 minutes at a rotational speed of grinding vessels of 30 Hz. As milling bodies were used zirconium balls.

The granulometric composition of the powder was analyzed using a microscope "secant" method, and the "Jenaval" microscope was used. This method determines the dimensions of only those particles that intersected by the line of the eyepiece micrometer of the microscope, while the linear dimensions of the "cross sections" of the particles are recorded.

Figure 1 shows the distribution diagram of the powder mixture particles by their size.

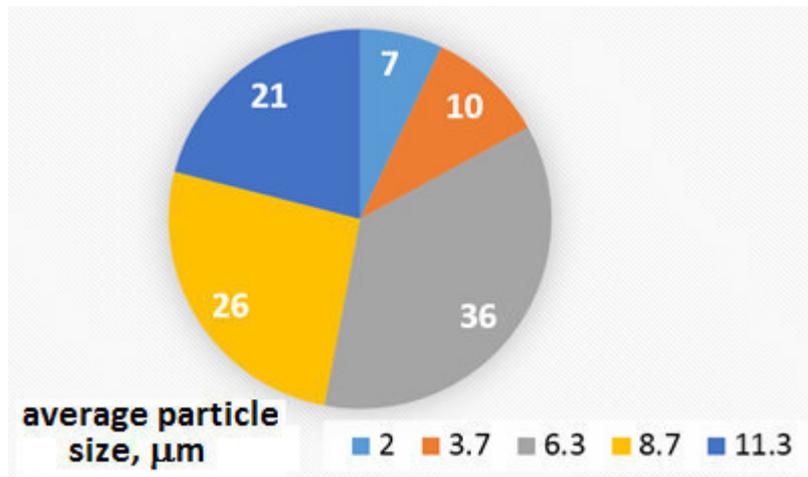


Fig. 1. Diagram of the distribution of particles of a powder mixture of  $Al_2O_3$ -AlN-AlON by their dimensions

The relative density of the samples  $\Theta$  was also calculated in accordance with the formula:

$$\theta = \frac{\rho}{\rho_T} \cdot 100\%$$

where  $\rho_T$  is the theoretical density of the ceramic.

Samples were polished with diamond pastes, the obtained microsections were examined using the "Labomet-M" microscopic complex.

The indentation was carried out with the instrument Nano Indenter G 200. The Berkovich pyramid was used as an indenter, the load was 500 mN (50 g). The device design allows displaying the diagram of the displacement of indenter into surface of the samples on the monitor in real time. The strength of the sintered ceramics was determined using the Scratch-Testing technique also with the Nano Indenter G 200. The method consists in applying on a controlled surface a scratch of a specified length of 200  $\mu\text{m}$  under the action of a linearly increasing load (from 0 to 4 g), and then determining the depth and width of the scratch profile. The strength of the samples was calculated from formulas:

$$\sigma = \frac{F_n}{A_s \sin \alpha} \quad u \quad A_s = \frac{a^2}{2\sqrt{3} \sin \alpha} + \frac{ah}{\cos \alpha}$$

where  $F_n$  is the normal load,  $A_s$  is the projection area of the print from the Berkovich pyramid,  $a$  and  $h$  are the width and depth of the scratch profile at a distance of 200  $\mu\text{m}$ , respectively,  $\alpha$  is the angle for the Berkovich pyramid of 65°.

Table 1 shows the physical and mechanical characteristics of sintered ceramics.

Table 1

Physical and mechanical characteristics of oxynitride ceramics  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN} - \text{AlON}$

Relative density $\Theta$ , %	Young's modulus $E_{\text{IT}}$ , МПа	Nanohardness $H_{\text{IT}}$ , МПа	Strength $\sigma$ , МПа
97	286537	13160	602

Figure 2 shows photography of the microstructure of oxynitride ceramics. Aluminum nitride is a light component, the dark constituent, obviously, is aluminum oxynitride.

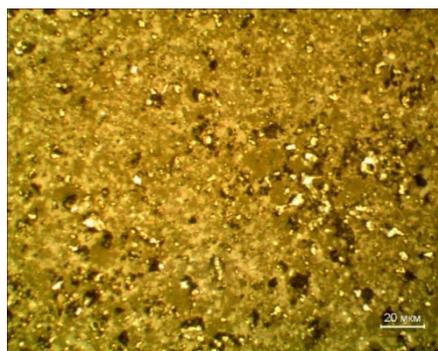


Fig. 2. Photo of the microstructure of hot-pressed ceramics based on aluminum oxynitride

**Conclusion.** In the course of the work, aluminum oxynitride was synthesized by burning the plasma-chemical nanopowder Al in an air atmosphere to obtain a mixture of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN,  $\text{AlO}_x\text{N}_y$ . The resulting mixture was processed in a planetary mill in order to grind and increase the homogeneity of the mixture. The granulometric composition of the powders was determined microscopically, it was shown that the powder mixture is mainly represented by particles whose size varies within the range of 6.3 ... 11.3  $\mu\text{m}$ .

A technology has been developed for the production of high-density strong oxynitride ceramics, which includes the synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlN powder by burning NP Al and subsequent hot pressing in an inert atmosphere. The resulting ceramics had the following physical and mechanical characteristics:  $E_{\text{IT}}=286537$  МПа,  $H_{\text{IT}}=13160$  МПа,  $\sigma=602$  МПа.

#### REFERENCES

1. Tsvetkov Yu.V., Samokhin A.V. Plasma nanopowder metallurgy. Kiev: Automatic welding, 2008.
2. Tsvetkov Yu.V. Samokhin AV, Alekseev NV Plasma-chemical processes of nanodispersed powder materials creation // High-Energy Chemistry, 2006. T.40, №2. P.120-126. Yawei L., Nan L., and Runzhang Y., "Carbothermal Reduction Synthesis of Aluminium Oxynitride Spinel Powders at Low Temperatures," J. Mater. Sci. Lett., 1997, 16 [3]. P. 185–186.
3. Yasumasa Takao, Mutsuo Sando. Al-System Non-Oxide Spherical Powder Synthesis by liquefied Petroleum Gas Firing. J. Am.Ceram.Soc., 2005, 88 [2]. P. 450-452.
4. Shinichi Kikkawa, Naoya Hatta, and Takashi Takedaz. Preparation of Aluminum Oxynitride by Nitridation of a Precursor Derived from Aluminum-Glycine Gel and the Effects of the Presence of Europium. J. Am.Ceram.Soc., 2008. 91 [3]. P. 924–928.

**НАНЕСЕННЫЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАНА ПО ПРИНЦИПУ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ. ОБЗОР  
ПРИЛОЖЕНИЙ И ИЗМЕРЕНИЯ КИСЛОРОДНОЙ ЕМКОСТИ**

С.Д. Васильев, Е.В. Матус, И.З. Исмагилов

Научный руководитель: доцент, д.х.н. Е.А. Паукштис

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: [gelio8@yandex.ru](mailto:gelio8@yandex.ru)

**SUPPORTED METAL-OXIDE CATALYSTS FOR OXIDATIVE TRANSFORMATIONS OF  
METHANE BY THE CHEMICAL LOOPING PRINCIPLE. OVERVIEW OF APPLICATIONS AND  
MEASUREMENT OF OXYGEN CARRYING CAPACITY**

S.D. Vasil'ev, E.V. Matus, I.Z. Ismagilov

Scientific Supervisor: Prof. E.A. Paukshtis

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrentieva, 5, 630090

E-mail: [gelio8@yandex.ru](mailto:gelio8@yandex.ru)

**Abstract.** Oxidative transformations of methane using a chemical looping (CL) principle are a novel method for valuable chemicals (syngas  $H_2 + CO$ , etc.) production. This method is based on the transfer of oxygen to methane by means of a cycling process using solid oxides as oxygen carrier materials (OCMs) to avoid direct contact between  $CH_4$  and gaseous  $O_2$ . Syngas can be obtained through the heterogeneous reaction between methane and solid oxides (OCMs, or catalysts), and then OCMs in the reduced state can be regenerated by a gaseous oxidant, such as air or steam. The design and elaboration of suitable OCMs is a key issue in the optimization of CL-type processes. Here is presented a brief overview of the applications of supported metal-oxide catalysts as OCMs, followed by the examples of Ni-containing samples used for the autothermal reforming (ATR) of  $CH_4$ , which is a combination of several reactions, mainly partial oxidation and steam reforming of methane (POM and SRM). Structural and electronic characteristics of the samples allow to estimate and experimentally check the oxygen carrying capacity (OCC), which is an important characteristic of OCMs.

**Введение.** Окислительные превращения метана с использованием принципа химического циклирования (ХЦ, англ.: chemical looping, CL) представляют собой новый метод производства ценных химических продуктов (синтез-газ  $H_2 + CO$  и др.) [1,2]. Этот метод основан на переносе кислорода к метану путем циклического процесса с использованием твердых оксидов в качестве материалов-переносчиков кислорода (МПК), чтобы избежать прямого контакта между  $CH_4$  и газообразным  $O_2$ . Синтез-газ может быть получен через гетерогенную реакцию между метаном и твердыми оксидами (МПК, или катализаторы), и затем МПК в восстановленном состоянии могут быть регенерированы газообразным окислителем, таким как воздух или водяной пар. Таким образом, МПК могут быть рециркулированы между этими двумя стадиями, и синтез-газ с технологически приемлемым соотношением  $H_2 : CO = 2,0$  может быть получен последовательно. Использование воздуха вместо чистого кислорода позволяет значительную экономию затрат на процесс, а отделение метана от

газообразного окислителя посредством МПК позволяет избежать риска взрыва и разбавления продуктов азотом. Разработка и создание подходящих МПК является ключевым вопросом в оптимизации процессов типа ХЦ. Здесь представлен краткий обзор применений нанесенных металл-оксидных катализаторов в качестве МПК, за которым следуют примеры Ni-содержащих образцов использованных для автотермического риформинга (АТР)  $\text{CH}_4$  [3,4], который является комбинацией нескольких реакций окислительных превращений, в основном экзотермического парциального окисления и эндотермического парового риформинга метана (ПОМ и ПРМ, соответственно). Данные катализаторы были выбраны потому, что Ni является одним из наиболее перспективных компонентов МПК, и большинство использованных носителей легко восстанавливаемы, т.е. тоже могут давать вклады в реакции. Структурные и электронные характеристики образцов позволяют оценить и экспериментально проверить кислородно-переносную емкость (КПЕ), которая является важной характеристикой МПК.

**Материалы и методы исследования.** В работе использованы две группы катализаторов: первая – три модельных образца Ni на порошковых носителях -  $10\% \text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $10\% \text{Ni}/\text{CeO}_2$  и  $10\% \text{Ni}/\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,95}$ , исследованные в реакции АТР  $\text{CH}_4$ ; вторая – два опытных образца Ni-Pd на композитных гранулированных носителях –  $10\% \text{Ni}_{0,5}\text{Pd}/10\% \text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , исследованные в реакциях ПОМ и АТР  $\text{CH}_4$ . Носители синтезировали методом сложноэфирных полимерных предшественников, а катализаторы получали пропиткой по влагоемкости носителей водным раствором  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , с последующей сушкой и прокаливанием при  $500^\circ\text{C}$ . Исследование активности в АТР  $\text{CH}_4$  проводили в проточном кварцевом реакторе при давлении 1 атм, температурах  $300\text{--}900^\circ\text{C}$ , скорости газового потока 200 мл/мин, и мольном соотношении реагентов  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{He} = 1 : 1 : 0.75 : 2.5$ . Для ПОМ из исходной смеси была исключена вода, а  $\text{CH}_4 : \text{O}_2$  варьировалось от 2 до 4. Реакционные смеси анализировали масс-спектрометрически [3,4]. Для Ni-содержащих катализаторов предложен расчетный метод, позволяющий на основе параметров элементарной ячейки Ni, массового содержания Ni, удельной поверхности образца (определяемой носителем и способом нанесения Ni), используя понятие покрытия носителя в монослоях Ni, а также зная тип проводимого RedOx процесса (циклирование  $\text{NiO} \leftrightarrow \text{Ni}$  или  $\text{Ni}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{NiO}$ ), оценить КПЕ образца, проверяемую экспериментально. Данные дополнительных методов (структурные - рентгенофазовый анализ (РФА) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), электронные - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электроотрицательности по Сандерсону, стандартные восстановительные потенциалы) позволяют точнее интерпретировать расчеты.

**Результаты.** Обзор литературы по МПК для процессов типа ХЦ показывает две основные тенденции. Во-первых, имеется возможность выбрать оптимальные составы МПК (активные компоненты в случае нанесенных катализаторов) с применением модифицированной диаграммы Эллингема для конкретных реакций окислительных превращений  $\text{CH}_4$ . Например, для глубокого окисления и ПОМ подходят NiO, CuO, CoO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; только для ПОМ -  $\text{CeO}_2$ , FeO; инертными считаются  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ; также есть «переходные»  $\text{SnO}_2$  и др., подходящие для ПОМ, но с образованием большого количества водяного пара. Во-вторых, важную роль играет материал носителя с точки зрения его свойств в сочетании с активным компонентом катализатора. В этой связи, наилучшими носителями в МПК для реакций ПОМ являются оксиды с переменной валентностью –  $\text{CeO}_2$ , перовскиты и др. по сравнению с оксидами, имеющими постоянную валентность –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO и др.. Отмечается, что в целом необходимыми характеристиками МПК являются активность решеточного кислорода, RedOx свойства и

термическая стабильность, и с этой целью в последнее время ведутся исследования все более комплексных оксидов [1,2]. Это обусловило выбор катализаторов использованных в данной работе – Ni в качестве активного компонента и различные носители с переменной и постоянной валентностями. Используя описанный выше расчетный метод, были получены значения покрытий в монослоях: например, для модельных катализаторов 10%Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 426 %, 10%Ni/CeO<sub>2</sub> – 79 %, 10%Ni/Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>1,95</sub> – 76 %. Экстремально высокая величина для первого из образцов, в совокупности с отсутствием дифракционных пиков Ni-содержащих фаз, указывает на то, что активный компонент может быть равномерно распределен по поверхности носителя, имея толщину около 4 монослоев, что составляет размер ниже предела обнаружения РФА. Эти и другие данные хорошо коррелируют с результатами измерений активности катализаторов в АТР CH<sub>4</sub> [3,4]. Далее, в предположении, что наиболее активными в реакции являются атомы Ni первого монослоя, можно сопоставить количества атомов O, требуемых для образования оксидов. Навеске 1 г для всех образцов соответствует 1,7·10<sup>-3</sup> моль Ni. Поэтому, например, для NiO в перечисленных выше модельных катализаторах требуются: для второго и третьего – такие же количества O, а для первого – деленное на 4,26, т.е. 0,4·10<sup>-3</sup> моль O. Это соответствует величинам КПЕ 27,2·10<sup>-3</sup> г<sub>O</sub>/г<sub>кат</sub> и 6,4·10<sup>-3</sup> г<sub>O</sub>/г<sub>кат</sub>, которые хорошо сравнимы с известными данными [1,2].

**Заключение.** Обзор литературы по материалам-переносчикам кислорода для осуществления процессов окислительных превращений метана в режиме химического циклирования показывает основные тенденции в выборе нанесенных катализаторов, в зависимости от проводимых реакций. Для Ni-содержащих образцов, исследованных в реакциях парциального окисления и автотермического риформинга CH<sub>4</sub>, предложен метод расчета кислородно-переносной емкости, основанный на понятии монослойного покрытия Ni на поверхности носителя, который дает значения порядка 1–100·10<sup>-3</sup> г<sub>O</sub>/г<sub>кат</sub>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fan L.-S. Chemical looping technology for fossil energy conversions // Plenary lecture presentation. – 31st Annual International Pittsburgh Coal Conference. – Pittsburgh, PA, USA, 2014. – 31 p. – Режим доступа: [http://www.engineering.pitt.edu/Sub-Sites/Conferences/PCC/\\_Content/Plenary-2014/](http://www.engineering.pitt.edu/Sub-Sites/Conferences/PCC/_Content/Plenary-2014/).
2. Li K., Wang H., Wei Y. Syngas generation from methane using a chemical-looping concept: a review of oxygen carriers // Journal of Chemistry. – 2013. – Article ID 294817. – 8 p. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/294817>.
3. Капустин Е.А., Калашников З.Ю., Сухорукова Е.А., Васильев С.Д. Сравнительный анализ активности никелевых катализаторов, нанесенных на оксиды La, Ce, Gd в реакциях автотермического риформинга CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH // Экология России и сопредельных территорий: Материалы XXI Международной экологической студенческой конференции. – Новосибирск, 2016. – С. 194. – Режим доступа: [https://vk.com/doc-23062805\\_438600226?dl=54452b589a5eacf9c8](https://vk.com/doc-23062805_438600226?dl=54452b589a5eacf9c8).
4. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Yashnik S.A., Prosvirin I.P., Mota N., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Ismagilov Z.R. Hydrogen production by autothermal reforming of methane over NiPd catalysts: Effect of support composition and preparation mode // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – № 36. – P. 20992 – 21006. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.044>.

**ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ  
СИЛОХРОМА C-120 С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ НИКЕЛЯ,  
КОБАЛЬТА И МЕДИ**

Е.А. Ващенко, Е.А. Пахнutowa

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Ю.Г. Слизов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [pakhnutovae@mail.ru](mailto:pakhnutovae@mail.ru)

**THERMODYNAMICS OF ADSORPTION OF ORGANIC COMPOUNDS ON C-120  
SILOCHROME SURFACE WITH PRECISE LAYERS OF NICKEL ACIDYL ACETONEATES,  
COBALT AND COPPER**

E.A. Vaschenko, E.A. Pakhnutova

Scientific Supervisor: Ph., D. Yu.G. Slizhov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [pakhnutovae@mail.ru](mailto:pakhnutovae@mail.ru)

**Abstract.** Studied the adsorption properties of the surface Silochrom C-120 and chemically modified on the basis of its sorption materials containing acetylacetonates of nickel, cobalt and copper. As test compounds were used *n*-alkanes (C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>) and the adsorbates whose molecules have different electron-withdrawing and electron donating properties. From the experimental data on the retention of adsorbates designed their differential molar heat of adsorption  $q_{dif, 1}$ , change the standard differential molar entropy  $\Delta S_{S1, c}$  and for polar adsorbates contributions  $\Delta q_{dif, 1(spec)}$  for energy dispersive and specific interactions.

**Введение.** Основные направления развития газовой хроматографии, как широко используемого метода качественного и количественного анализа, связаны с разработкой способов целенаправленного синтеза сорбентов с заданным набором текстурных и сорбционных свойств, а также методов модифицирования их поверхности [1].

Наиболее интересным и новым направлением исследований в области модифицированных комплексами металлов хелатного типа материалов является изучение химически привитых поверхностных слоев. Способность поверхностных слоев к удерживанию органических веществ различных классов обусловлено физической адсорбцией и формированием центров, способных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Модификаторы поверхности, представленные комплексами переходных металлов, химически связанных с поверхностью силикагелей позволяют разделять соединения, проявляющие электроно-донорно-акцепторные свойства.

Варьирование природы модифицирующего комплекса за счет смены лигандов или атомов металлов и использование носителей с различными текстурными и сорбционными характеристиками поверхности позволяет изменять хроматографическую емкость, полярность и селективность в широком диапазоне значений, благодаря чему расширяется круг возможностей разделения сложных смесей органических соединений [2, 3].

**Экспериментальная часть.** Объектом исследования в данной работе был выбран SiO<sub>2</sub> марки Силохром С-120, химически модифицированный ацетилацетонатами никеля, кобальта и меди [4]. Параметры пористой структуры и термическая устойчивость исследуемых адсорбентов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры пористой структуры и термическая устойчивость сорбентов

Сорбент	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Размер пор, нм	$T_{max}$ , °С
Силохром С-120	112	1,08	38	-
Силохром С-120 ацетилацетонат никеля	98	0,98	36	300
Силохром С-120 + ацетилацетонат кобальта	89	0,92	33	290
Силохром С-120 + ацетилацетонат меди	77	0,90	31	200

Газохроматографическим методом на исследуемых материалах на основе Силохрома С-120 изучали адсорбцию различных тестовых соединений: предельных и ароматических углеводородов, кетонов, спиртов, нитросоединений. Исследования проводили на газовом хроматографе «Сhrom 5» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали стеклянные колонки длиной 1,2 м и внутренним диаметром 3 мм. Расход газа-носителя (гелий) - 30 см<sup>3</sup>/мин.

**Результаты.** Основными определяемыми из эксперимента величинами являлись удельные объемы удерживания, отнесенные к единице поверхности адсорбента  $V_{g,i}$ , которые при малых объемах вводимой пробы представляют собой константы Генри адсорбции  $K_{1,C}$  (см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>) [5]. Термодинамические характеристики адсорбции рассчитывали, исходя из линейной зависимости [6]:

$$\ln K_{1,C} = \frac{\bar{q}_{dif,1}}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,C}^0}{R} + 1,$$

где  $\bar{q}_{dif,1} = -U$  - дифференциальная молярная теплота адсорбции,  $\Delta \bar{S}_{1,C}^0$  - изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии.

На рис. 1 представлены зависимости логарифма констант Генри адсорбции от обратной температуры на исходном и химически модифицированном Силохроме С-120 для бензола и бутанона-2.

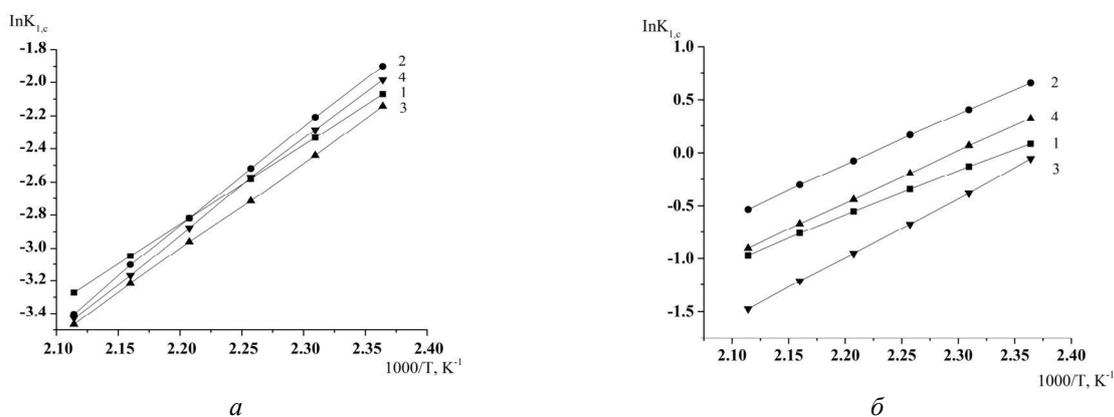


Рис. 1. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции бензола (а) и бутанона-2 (б) от обратной температуры на исходном Силохроме С-120 (1) и химически модифицированном ацетилацетонатом никеля (2), кобальта (3) и никеля (4)

Для всех адсорбентов наблюдается линейная зависимость между  $\ln K_{I,C}$  и  $1000/T$  и монотонное уменьшение значений  $K_{I,C}$  с ростом температуры. При переходе от исходных к модифицированным адсорбентам в случае адсорбции бензола не наблюдается изменение угла наклона прямой зависимости  $\ln K_{I,C}$  от  $1000/T$  (рис. 1а). Варьирование природы металла в составе модифицирующего комплекса способствует повышению констант Генри за счет увеличения межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий в ряду ацетилацетонат никеля < ацетилацетонат кобальта < ацетилацетонат меди. Модифицирование адсорбентов хелатами металлов (рис. 1б) в случае адсорбции полярных органических соединений (на примере бутанона-2) приводит к незначительному изменению угла наклона прямой зависимости  $\ln K_{I,C}$  от  $1000/T$ , что объясняется строением комплексов на поверхности  $\text{SiO}_2$ , а также распределением электронной плотности в лигандах и его влиянием на акцепторные свойства металла [7].

При этом силикагели со слоями ацетилацетоната меди отличаются самыми высокими значениями  $K_{I,C}$ . Аналогичные зависимости наблюдаются для этанола и нитропропана.

В случае *n*-алканов незначительное увеличение  $K_{I,C}$  при близких значениях удельного удерживаемого объема адсорбатов, способного только к дисперсионным взаимодействиям, обусловлено снижением площади удельной поверхности хелатсодержащих адсорбентов в результате модифицирования Силохрома С120.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rykowska I., Wasiak W. Gas chromatography silica packings with chemically bonded complexes of Cu(II) and Cr(III) // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – Vol. 451. – № 2. – P. 271-278.
2. Слизов Ю.Г., Гавриленко М. А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. – Т.: Изд-во ТГУ. – 2000. – 140 с.
3. Bazylak G., Maslowska J. Use of metal complexes for modification of selectivity of stationary phases in gas chromatography // *Technologia i Chemia*. – 1994. – Vol. 657. – № 51. – P. 139-148.
4. Пахнutowa Е. А., Слизов Ю. Г. Синтез и исследование структурных и хроматографических характеристик хелатсодержащих сорбентов на основе силикагелей // *Журнал прикладной химии*. – 2013. – Т. 86. – № 4. – С. 567–572.
5. Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю. Адсорбционные и селективные свойства адсорбентов CARBOPACK В И Силохрома С-120, модифицированных холестерическим жидким кристаллом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2007. – Т.7. – № 1. – С. 140-147.
6. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Ларионов О.Г. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами палладия, по данным газовой хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2010. – Т.10. – № 5. – С. 713-722.
7. Пахнutowa Е.А. Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами  $\beta$ -дикарбонильных соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2015. – 26 с.

NOVEL K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BASED COMPOSITE SORBENT FOR CO<sub>2</sub> CAPTURE FROM AMBIENT AIR

J.V. Veselovskaya

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Akademika Lavrentieva avenue 5, 630090

E-mail: [jvv@catalysis.ru](mailto:jvv@catalysis.ru)НОВЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ  
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ИЗ ВОЗДУХА

Ж.В. Веселовская

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: [jvv@catalysis.ru](mailto:jvv@catalysis.ru)

*Аннотация.* Сорбционные свойства композитного сорбента K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/активированный уголь были изучены в циклическом процессе при чередовании стадий сорбции CO<sub>2</sub> из воздуха и термической регенерации сорбента. Установлено, что значения абсорбционной емкости по диоксиду углерода существенно зависят от относительной влажности воздуха. Показано, что композитный сорбент может быть эффективно регенирован при нагреве до 150 °С, а при повышении температуры регенерации до 200 °С начинается процесс окисления углеродного материала кислородом воздуха.

**Introduction.** It is well known that CO<sub>2</sub> is the major anthropogenic greenhouse gas, which contributes to global climate change. Potassium carbonate is a solid inorganic chemisorbent, which reacts with atmospheric CO<sub>2</sub> in the presence of water vapor forming potassium bicarbonate:  $K_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2KHCO_3$ . However, bulk potassium carbonate is not widely used as a material for CO<sub>2</sub> capture due to low reaction rate and insufficient mechanical strength. These problems can be solved by dispersing K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in pores of a support material. Recently, it was shown that K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite is a promising material for absorbing CO<sub>2</sub> directly from ambient air [1]. However, this material needs to be heated up to 300 °C in order to be fully regenerated, unlike bulk KHCO<sub>3</sub>, which decomposes around 130 °C releasing CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> needs higher regeneration temperature due to interaction between the active component and the porous support, which results in formation of potassium dawsonite KAlCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> [1, 2]. Increase in the regeneration temperature raises energy costs and narrows the range of heat sources that can be used. Therefore, there is a need for developing new sorbents for CO<sub>2</sub> absorption from ambient air, which can be effectively regenerated at T=150-200 °C. To solve this problem, it is necessary to select a porous support that does not interact with potassium carbonate. Other widely used porous oxides, such as SiO<sub>2</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, do not fit, because they also react with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, forming either mixed oxides or mixed carbonates [2]. Activated carbons (AC), on the other hand, are considered to be perspective porous supports for K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, but the major concern is a possibility of carbon material oxidation/destruction upon heating in air. Thus, this work is focused on performance of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC material in temperature-swing absorption cycles with regeneration temperatures of 150 and 200 °C. In order to separate KHCO<sub>3</sub> decomposition and carbon oxidation processes, both of which result in CO<sub>2</sub> release upon heating, the composite sorbent regeneration was carried out in both oxidative atmosphere (air) and inert atmosphere (argon).

**Experimental.** Composite sorbent  $K_2CO_3/AC$  was prepared by dry impregnation method, described in detail in [1]. Granules of a mesoporous active carbon AG-3 ( $S_{BET} = 860 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{pore}} = 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) were filled with 40 wt. % aqueous solution of  $K_2CO_3$ , followed by drying at  $100^\circ\text{C}$  for 12 h and then at  $200^\circ\text{C}$  for 1 h. Estimated  $K_2CO_3$  content in the resulted composite material is 14 wt. %.

Processes of carbon dioxide absorption from ambient air and consecutive thermal desorption was studied in a temperature-swing adsorption cycles using an experimental set-up, schematically presented in Fig. 1. The composite sorbent was placed into a cylindrical fixed bed adsorber with the inner diameter of 19 mm, which was located inside an electrical heater. The mass of the composite sorbent inside the adsorber was 2 g. A single TSA cycle comprised 3 steps: 1)  $\text{CO}_2$  absorption from ambient air for 2 h; 2) thermal desorption of  $\text{CO}_2$  for 2 h; 3) the adsorber cooling for 2 h. The experimental conditions are summarized in Table 1. During the first step of each TSA cycle the composite sorbent was saturated with  $\text{CO}_2$  as indoor air with was pumped through the adsorber using a gas pump. Relative humidity of the inlet air was 7 - 25 %. During the regeneration step the adsorber was rapidly heated up to the preset temperature ( $150$  or  $200^\circ\text{C}$ ), while the inlet flow rate of air or argon was maintained at  $50 \text{ mL}/\text{min}$ . Outlet concentrations of  $\text{CO}_2$  were measured using a NDIR  $\text{CO}_2$  sensor.

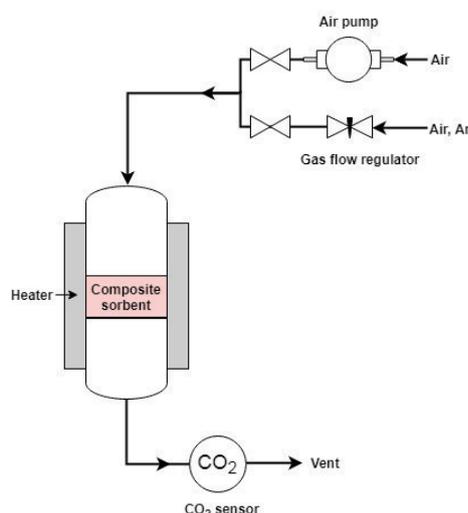


Fig. 1. The experimental set-up for performing TSA tests

Table 1

Parameters of TSA cycles

№	Description of a step	Parameter	Value
1	$\text{CO}_2$ absorption from air	Duration	2 h
		Gas flow	Air, $1300 \text{ mL}/\text{min}$
		Adsorber temperature	$30^\circ\text{C}$
2	$\text{CO}_2$ desorption	Duration	2 h
		Gas flow	Air or Ar, $50 \text{ mL}/\text{min}$
		Adsorber temperature	$30^\circ\text{C} \rightarrow 150; 200^\circ\text{C}$
3	Cooling	Duration	2 h
		Gas flow	No flow
		Adsorber temperature	$150; 200^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C}$

**Results and Discussion.** It was shown that amount of CO<sub>2</sub> desorbed at 150°C in either argon or air flow strongly depended on relative humidity (RH) of indoor air during the previous CO<sub>2</sub> absorption step (Fig. 2). The maximal CO<sub>2</sub> uptake was obtained when RH was 12-14 %. Increase of regeneration temperature up to 200°C in argon atmosphere does not lead to any additional desorption of CO<sub>2</sub>. However, when the material was heated up to 200°C in air flow, the amount of released CO<sub>2</sub> was significantly higher than the previous results, which is likely to be a result of carbon support oxidation by oxygen containing in air.

It should be noted that K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> utilization extent in the TSA cycles is < 30%. XRD analysis showed that the composite sorbent K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC after 12 h of CO<sub>2</sub> absorption from ambient air contains crystalline phases of KHCO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O, which means that even after much longer CO<sub>2</sub> absorption step this material absorbs less than 1 mol of CO<sub>2</sub> per 1 mol of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

**Conclusions.** The obtained results show that the composite material can be effectively regenerated at 150°C in air flow, but the major drawback is that K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> does not fully convert to KHCO<sub>3</sub> during the CO<sub>2</sub> absorption step. Further research is needed to improve performance of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AC materials in the process of CO<sub>2</sub> absorption from ambient air.

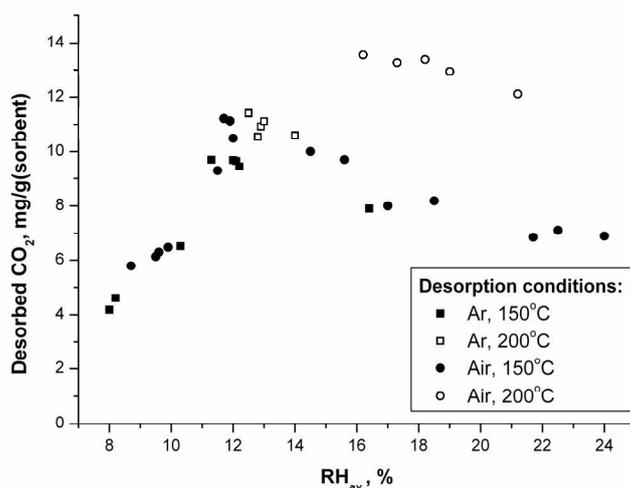


Fig. 2. Amount of desorbed CO<sub>2</sub> (in mg per 1 g of the composite sorbent) depending on average relative humidity throughout the CO<sub>2</sub> absorption step and conditions of the CO<sub>2</sub> desorption step (gas-carrier: argon or air; temperature: 150 °C or 200 °C)

This work was supported by Russian Science Foundation (project № 17-73-10068).

#### REFERENCES

1. Veselovskaya, J. V., Derevschikov, V. S., Kardash, T. Yu., Stonkus, O. A., Trubitsina, T. A., Okuney, A. G. (2013) Direct CO<sub>2</sub> capture from ambient air using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite sorbent. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, no. 1, pp. 332–340.
2. Lee, S. C., Choi, B. Y., Lee, T. J., Ryu, C. K., Ahn, Y. S., Kim J. C. (2006) CO<sub>2</sub> absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents. *CatalysisToday*, no. 111, pp. 385-390.

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ НА  
МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОМ ВОЛОКНЕ**

Н.А.Волкова, М.В. Жданова, И.В.Васенина

Научные руководители: доцент, к.х.н., Л.Б.Наумова, профессор, д.ф.-м.н., И.А.Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

e-mail: [natalivolkova-95@mail.ru](mailto:natalivolkova-95@mail.ru)

**OXIDATIVE DESTRUCTION OF ORGANIC POLLUTANTS ON MODIFIED POLYPROPYLENE  
FIBER**

N.A.Volkova, M.V. Zhdanova, I.V.Vasenina

Scientific supervisor: PhD A/Professor, L.B.Naumova, Professor, I.A.Kursina

National Research Tomsk State University,

634050, Lenina av., 36, Tomsk. Russia

e-mail: [natalivolkova-95@mail.ru](mailto:natalivolkova-95@mail.ru)

***Abstract.** The paper shows the prospects of using composites based on polypropylene fiber with embedded particles of metal  $Fe^0$  and  $Al^0$ . Samples were used for oxidative destruction of organic compounds under conditions of the Fenton-like system and visible radiation.*

**Введение.** В настоящее время весьма своевременным и актуальным является использование дешевых и доступных сорбентов для очистки стоков различных производств от органических загрязнителей и нефтепродуктов. К таким сорбентам можно отнести глины, торф, цеолиты, ПП волокно. Гидрофобное полипропиленовое волокно является дешевым материалом, так как получено из отходов производства полипропилена и их производных, а также из вторичного сырья (пластиковые бутылки, банки, пакеты, одноразовые шприцы). Полипропиленовое (ПП) волокно хорошо зарекомендовало себя как сорбент нефти, бензина, масел, мазута. В настоящее время существует ряд методов, позволяющих разрушать растворимые органические вещества до  $CO_2$  и  $H_2O$ . К ним относятся: озонирование, воздействие УФ-облучения, использование системы Раффа – Фентона ( $Fe^{2,3+} + H_2O_2 + УФО$ ), в ходе воздействия которой происходит непрерывное фотовосстановление солей  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  и генерация  $OH\cdot$  – радикалов, а также Фентон-подобная система, в которой источником радикалов выступает композит, содержащий металл с нулевым зарядом, например,  $Fe^0$ ,  $Al^0$  и др. [1-3]. Целью данной работы является изучение возможности использования композитов на основе дешевого полипропиленового волокна в целях очистки производственных стоков от органических загрязнителей в условиях Фентон-подобной системы и видимого излучения.

**Материалы и методы исследования.** Объектам исследования служило ПП волокно (ватоподобная масса), полученное в ТГАСУ из бытовых отходов полипропиленовых производств согласно ТУ 2282-001-9396305-99. Согласно литературным данным ПП волокно является аморфным, гидрофобным материалом. Последнее обусловлено отсутствием в молекулах ПП волокна полярных групп. С целью активации поверхности ПП волокна в работе проводили модифицирование материала с

использованием методов ионной имплантации (ИИ) на оборудовании MEVVA5.RU в институте сильноточной электроники СО РАН г. Томска и СВЧ - облучения. Метод ИИ заключается в введении атомов металлов с нулевым зарядом в объём ПП волокна путем бомбардировки его поверхности пучком ускоренных ионов (условия активации ваты с обеих сторон: Уиск = 5 кВ,  $f= 0,5-2$  Гц). Имплантируемые атомы внедряются в материал мишени на глубину от 0,01 до 1 мкм, формируя в ней особое структурно - фазовое состояние. В качестве модифицирующих/ имплантируемых атомов были выбраны Fe и Al. Активация поверхности ПП волокна СВЧ облучением осуществляется за счёт закрепления частиц металла по всему объёму волокна с последующей его обработкой в СВЧ - облучателе. Все условия модифицирования тщательно подбирались во избежание плавления ПП волокна.

Степень извлечения органических загрязнителей с участием ПП волокна изучали в статических условиях при постоянном перемешивании раствора с ПП волокном на магнитной мешалке в обычных условиях, а также в условиях Фентон - подобной системы (УФ излучатель: ртутно-кварцевая лампа мощностью 250 Вт;  $\lambda=320-400$  нм) и видимого излучения (ВИ). В случае ВИ излучателем служила ртутно - кварцевая лампа мощностью 250 Вт;  $\lambda=700$  нм. В качестве органических загрязнителей были выбраны: Бриллиантовый зеленый –синтетический краситель трифенилметанового ряда; Родамин С – представитель группы диаминопроизводных ксантеновых красителей; Эозин – представитель группы диоксипроизводных ксантеновых красителей. Навеска ПП волокна составила 0,05 г; концентрация красителя 10 мг/л; объем раствора 20,0 мл; время контакта от 2 до 24 часов соответственно. При условии внешних воздействий время облучения пробы при прочих равных условиях составило 20 минут. При этом полагали, что в условиях Фентон - подобной системы ( $M^0 + H_2O_2 + УФО$ ) и видимого излучения ( $M^0 + H_2O_2 + ВИ$ ), образовавшиеся радикалы  $HO\cdot$  способны окислять органические загрязнители (органические красители) [3]. Контроль, за содержанием красителей в исходных и равновесных растворах осуществляли спектрофотометрически (прибор Spekol 11) при соответствующих длинах волн. Концентрация  $H_2O_2$  в объеме 20 мл раствора составляла  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Степень извлечения (R, %) рассчитывали по формуле:  $R = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100\%$ , где  $C_0$  исходная концентрация красителя;  $C_i$  - его равновесная концентрация. Для выявления механизма возможного взаимодействия исследуемых органических загрязнителей с активными центрами на поверхности ПП волокна использовали метод ИК спектроскопии. Анализ образцов композитов методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) был проведен на ИК спектрометре Technologies Cary 660 FTIR приставка НПВО Zn/Se-кристалл. Спектральный диапазон 400 – 4000  $cm^{-1}$  (спектры не приведены).

**Результаты.** Исследования по извлечению красителей Бриллиантового зеленого, Родамина С и Эозина из водных сред в обычных условиях показали, что органические загрязнители слабо сорбируются на полипропиленовых композитах в течение 20 минут не зависимо от способа их получения. Степень поглощения красителей в среднем не превышает 12-20%. Причем, увеличение времени контакта композита с органическими загрязнителями от 2-ч до 24 часов не приводит к существенному улучшению сорбции. В табл.1,2 приведены результаты по деколоризации красителей с использованием композитов на основе ПП волокна в условиях Фентон-подобной системы и ВИ.

Таблица 1

Степень деколоризации (R,%) красителей с участием композитов в условиях Фентон-подобной системы. Погрешность определения 3-5%

Образец	Степень деколоризации красителей, R, %		
	Родамин С	Бриллиантовый зеленый	Эозин
ППВ ИИ (Al <sup>0</sup> )	75	81	78
ПП ИИ (Fe <sup>0</sup> )	80	85	83
ПП СВЧ (Fe <sup>0</sup> )	91	82	80
ПП СВЧ (Al <sup>0</sup> )	87	94	88

Таблица 2

Степень деколоризации (R,%) красителей с участием композитов в условиях ВИ. Погрешность определения 3-5%

Образец	Степень деколоризации красителей, R, %		
	Родамин С	Бриллиантовый зеленый	Эозин
ППВ ИИ (Al <sup>0</sup> )	77	85	79
ПП ИИ (Fe <sup>0</sup> )	82	80	78
ПП СВЧ (Fe <sup>0</sup> )	95	83	88
ПП СВЧ (Al <sup>0</sup> )	88	89	87

**Заключение.** Показано, что полученные композиционные материалы на основе ПП волокон с внедренными частицами металлов Fe и Al с нулевым зарядом проявляют высокую фотокаталитическую активность к исследуемым красителям независимо от условий модифицирования и природы металл-модификатора и могут быть рекомендованы для очистки водных стоков от органических загрязнителей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dükkančí, M. Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solutions / M. Dükkančí, G. Gündüz // Ultrason. Sonochem. –2006. – Vol. 13. – № 6. – P. 517–522.
2. Wadley, S. Fenton processes. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment Edited by Simon Parsons / S. Wadley, D. Waite T. – IWA Publishing, 2004. – P. 111–135.
3. Alok D.Bokare, Wonyong Choi. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. Journal of Hazardous Materials. 275 (2014).121-135.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ  
ПОЛИЯДРЕННЫХ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III)**

В.В. Волчек

Научный руководитель: доцент, д.х.н. О.В. Шуваева  
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН  
Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, 630090  
Новосибирский государственный университет  
Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, 630090  
E-mail: [volchek@niic.nsc.ru](mailto:volchek@niic.nsc.ru)

**CAPILLARY ZONE ELECTROPHORESIS AS INFORMATIVE TOOL FOR STUDY OF RH(III)  
HYDROXOCOMPLEXES**

V.V. Volchek

Scientific Supervisor: Associate Prof., Dr. O.V. Shuvaeva  
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences  
Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3, 630090  
Novosibirsk State University  
Russia, Novosibirsk, Pirogova st., 2, 630090  
E-mail: [volchek@niic.nsc.ru](mailto:volchek@niic.nsc.ru)

***Abstract.** Mono- and polynuclear hydroxocomplexes of Rh(III) have been studied in aqueous solutions of NaClO<sub>4</sub> as background electrolyte using capillary zone electrophoresis. The optimal parameters of good separation were achieved at +20 kV, the input parameter of 300 mbar·s and pH 2,8.*

**Введение.** Гидрохсокомплексы родия(III), полученные щелочной обработкой его хлорокомплексов, можно использовать для приготовления эффективных гетерогенных и гомогенных катализаторов различных органических реакций [1]. Одним из способов нанесения родия на твердую подложку при приготовлении катализаторов является щелочное осаждение хлорида родия (III) в присутствии носителя. В щелочных условиях гидрохсокомплексы родия (III) (в особенности при повышенной температуре) способны поликонденсироваться, образуя различные смеси полиядерных комплексов с мостиковыми гидроксолигандами (рис. 1).

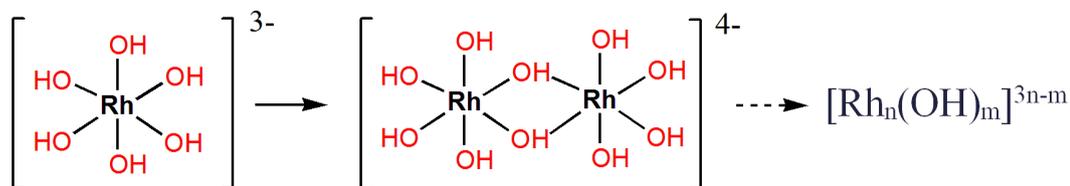


Рис. 1. Схема образование смесей полиядерных гидрохсокомплексов родия (III)

В результате получается смесь полиядерных и моноядерных комплексов родия (III), различающихся зарядом и радиусом, поэтому состав активных центров полученных таким образом катализаторов остается в настоящее время неустановленным.

Электронный спектр поглощения моноядерного комплекса характеризуется одним максимумом на длине волны 192 нм (полоса переноса заряда с OH- на Rh), для смеси полиядерных комплексов характерен максимум на длине волны ~250 нм. (полоса переноса заряда с мостиковых лигандов на Rh). Следует отметить, что для полиядерных комплексов со степенью полимеризации от 2 и выше, ЭСП мало различимы [2].

Для разделения комплексов родия(III) различной степени полимеризации и изучения многообразия комплексных форм в исследуемых растворах целесообразно применять метод капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ), который основан на разделении заряженных компонентов смеси в капилляре под действием приложенного электрического поля.

**Экспериментальная часть.** Анализ распределения родия по полиядерным формам в образцах  $[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]^{3n-m}$  выполнен при помощи метода КЗЭ. Для исследований в работе применяли систему капиллярного электрофореза «Agilent G1600AX», оснащенную УФ-детектором на основе диодной матрицы с диапазоном длин волн 190–600 нм. Разделения проводили в кварцевом капилляре с внутренним диаметром 50 мкм длиной 57 см и эффективной длиной 49 см.

При выборе растворителя для КЗЭ учитывались следующие требования: отсутствие комплексообразования и учет pH диапазона стабильного существования комплекса родия (III). Образцы  $[\text{Rh}_n(\text{OH})_m]^{3n-m}$  растворяли в 0,1М растворе хлорной кислоты, при этом благодаря кинетической инертности комплексов родия сохраняется состоящий из {Rh-OH-Rh} звеньев каркас комплексов, а терминальные гидроксо-лиганды протонируются с образованием координированных молекул воды. Формирующиеся при этом положительно заряженные комплексы могут быть разделены в процессе КЗЭ на основании различий в скоростях их электрофоретической миграции во внешнем электрическом поле, зависящих от эффективного заряда частицы и гидродинамического радиуса.

Поскольку при растворении в кислотах образуются положительно заряженные частицы, КЗЭ разделение осуществляли при положительной поляриности, без обращения электроосмотического потока, с применением пневматического ввода.

Выбор разделительного электролита осуществлялся в соответствии со следующими критериями:

1. Отсутствие взаимодействия электролита с аналитом
2. Минимальное УФ-поглощение на детектируемых волнах
3. Обеспечение условий стабильности исследуемых комплексов
4. Ограничения по концентрации разделительного электролита (величина предельного тока < 200 мкА)

Таким образом, в качестве электролита целесообразно использование соли хлорной кислоты, применяемой при растворении гидроксокомплексов, для обеспечения одинаковой электропроводности на всем участке разделения.

**Результаты и выводы.** Наилучшие результаты с точки зрения эффективности разделения были получены для электролитов на основе смеси перхлората натрия и хлорной кислоты pH=2,8 (рис. 2).

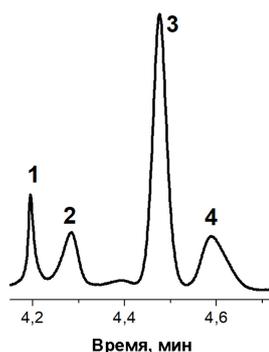


Рис. 2. Электрофореграмма  $[Rh_y(OH)_m(H_2O)^{z-m}]^{3y-m}$ ; разделительный электролит:  $NaClO_4$  0,01 M +  $HClO_4$ , pH = 2.8; Ввод пробы: 30 мбар·10с; Напряжение +20 кВ,  $\lambda$ : 195 нм

В ходе электрофоретического разделения были зарегистрированы электронные спектры поглощения форм, соответствующие четырем пикам на электрофореграмме (рис. 3).

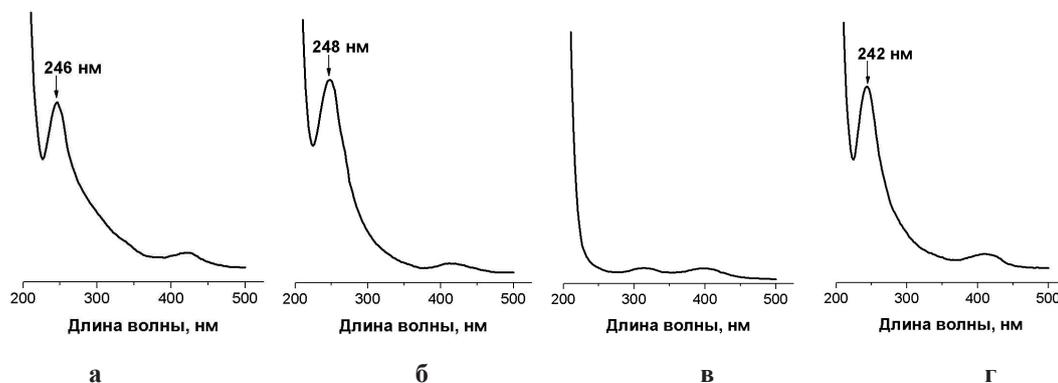


Рис. 3. УФ-спектры поглощения а-г для пиков 1-4 раствора  $[Rh_y(OH)_m(H_2O)^{z-m}]^{3y-m}$ , соответственно

По данным электрофоретического разделения видно, что в смеси полиядерных комплексов присутствуют четыре формы, разделенные до базовой линии, причем ЭСП пиков 1, 2 и 4 характеризуются максимумом на длинах волн 246 нм, 248 нм и 242 нм, что соответствуют максимуму поглощения полиядерных форм комплекса родия (III). Тогда как пик № 3, согласно данным ЭСП, представляет собой мономерную форму комплекса родия (III).

Таким образом, показано, что в процессе синтеза гидроксокомплексов родия образуется смесь мономерных и полимерных форм разной степени полимеризации. Оптимизированы условия для разделения и идентификации моноядерных и полиядерных комплексов родия (III). Мономерная форма идентифицируется по ЭСП, для остальных форм требуется дальнейшее исследование с применением элемент-селективного детектора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujiwara, H., Ogasawara, Y., Yamaguchi, K., Mizuno, N. A One-Pot Synthesis of Primary Amides from Aldoximes or Aldehydes in Water in the Presence of a Supported Rhodium Catalyst // *Angewandte Chemie*. – 2007. – V. 46. – N 27. – P. 5202–5205.
2. Vasilchenko, D. B., Berdyugin, S. N., Korenev, S. V., O’Kennedy, S., Gerber, W. J. Spectroscopic and DFT Study of RhIII Chloro Complex Transformation in Alkaline Solutions // *Inorganic chemistry*. – 2017. – V. 56. – P.10724–10734.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ПОРОШКОВ ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ**

Е. А. Гавриленко, Д. А. Гончарова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [gavrilenko2470@gmail.com](mailto:gavrilenko2470@gmail.com)

**STUDY OF PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF MODIFIED ZnO POWDERS OBTAINED BY  
PULSED LASER ABLATION**

E. A. Gavrilenko, D. A. Goncharova

Scientific Supervisor: assistant professor, Ph.D., V. A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina str., 36, 634050

E-mail: [gavrilenko2470@gmail.com](mailto:gavrilenko2470@gmail.com)

***Abstract.** Nano-sized ZnO powder was prepared via a pulsed laser ablation of metallic zinc target in air atmosphere and modified with AgNO<sub>3</sub> to form ZnO/Ag for improving the photocatalytic activity. All samples was dried and calcined at 60, 300 and 500 °C. The photocatalytic activity of obtained powders was evaluated by measuring the degradation of Rhodamine C dye in water under UV-visible light region. Nanopowders were characterized by XRD, SEM, TEM, and UV-vis spectroscopy. It was found that calcined ZnO demonstrate less photocatalytic activity than initial powder, and Ag-modified ZnO is more active than pure ZnO due to improved absorption of light in visible region.*

**Введение.** Уникальные физико-химические свойства наночастиц (НЧ) оксида цинка все чаще находят приложение в материалах для разнообразных областей науки и промышленности. Привлекательной является технология гетерогенного фотокатализа (ФК) на НЧ для непосредственного сбора и преобразования солнечной энергии в целях широкого спектра природоохранных приложений, а именно дезинфекции, деколоризации и очистки воздуха и водных сред. Наряду с наиболее изученным в данной области диоксидом титана, ZnO является ближайшей ему альтернативой. Оксид цинка - прямозонный полупроводник группы A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, у которого ширина запрещенной зоны (E<sub>g</sub>) составляет 3.2–3.7 эВ в зависимости от размера частиц, что относит его к прозрачным в видимой области материалам, поэтому для эффективного протекания фотокаталитических реакций при воздействии света видимого диапазона требуется модифицирование ZnO. Введение благородных металлов влияет на скорость межфазного переноса электрона и рекомбинации носителей заряда благодаря формированию новых электронных ловушек, а также способствует сенсбилизации ZnO к видимой области спектра.

Цель работы состояла в исследовании структуры, морфологии, оптических свойств, а также возможности применения ZnO, полученного импульсной лазерной абляцией (ИЛА), в фотокатализе, а также системы ZnO/Ag, модифицированной серебром.

**Экспериментальная часть.** Для получения исходного порошка ZnO использовалось излучение импульсного наносекундного Nd:YAG-лазера (1064 нм, до 200 мДж, 7 нс, 20 Гц). ИЛА мишени

металлического Zn проводилась в воздушной атмосфере. Образец ZnO/Ag (10 мол.% Ag) получали пропиткой ZnO раствором  $\text{AgNO}_3$  с последующей сушкой при 60 °C. Полученные исходные образцы ZnO и ZnO/Ag также подвергали термическому воздействию при 300 и 500 °C в муфельной печи (скорость нагрева 10 °C/мин) в течение 4 ч. Определение фазового состава порошков проводили на рентгеновском дифрактометре XRD 1800, Shimadzu в диапазоне  $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ . Морфология поверхности порошков и форма частиц исследована методом сканирующей (СЭМ, VEGA3 SBH TESCAN) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, CM 12, Philips). Оптические свойства образцов исследовали с использованием спектрофотометра Cary 100 Varian с приставкой диффузного отражения в диапазоне от 200 до 800 нм с шагом 1 нм. ФК активность порошков оценивалась на примере реакции деградации водного раствора органического красителя Родамина С (РодС,  $1,75 \times 10^{-5}$  М) при облучении широкополостной лампой накаливания Philips Master CDM-TD 70W/942 ( $\lambda = 320\text{--}800$  нм) с использованием оптических стекол БС 12 (УФ-видимый) и ЖС 11 (видимый  $\lambda > 410$  нм). Убыль концентрации РодС регистрировалась спектрофотометрически.

**Результаты.** Согласно данным РФА (рис. 1 (а)) исходный порошок в результате абляции Zn мишени в воздухе представляет собой представляет собой на ~78% фазу ZnO гексагональной модификации типа вюртцит (PDF Card № 04-007-9805) с примесью фазы моноклинного основного гидрата нитрата цинка состава  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (PDF Card № 00-024-1460) и металлического цинка (~1,3%) с гексагональной кристаллической решеткой (PDF Card № 01-071-4620). В результате отжига порошка при 500 °C посторонние фазы окончательно исчезают, в результате чего формируется чистый ZnO. Стоит отметить, что исходный порошок ZnO/Ag на начальном этапе уже содержит небольшое количество Ag вследствие фотовосстановления  $\text{AgNO}_3$  ( $t_{\text{пл}}=209,7$  °C;  $t_{\text{разл}}>300$  °C [1]) и не содержит металлической составляющей в результате окисления Zn до ZnO под влиянием ионов Ag ( $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,799$  В;  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763$  В [1]).

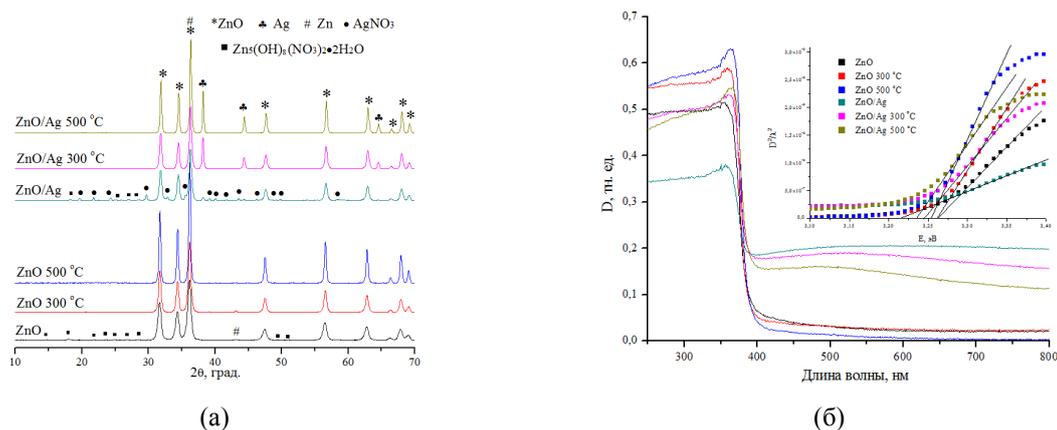


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов (а); спектры поглощения порошков (на вставке - расчет  $E_g$  методом Таука) (б)

Оценка среднего размера кристаллитов ZnO в образцах, выполненная с помощью программы анализа дифракционных данных PowderCell 2.4, показала, что добавка серебра не оказывает существенного влияния на данный параметр: у ZnO - 45 нм (исходный), 42 нм (300 °C), и 61 нм (500 °C); у ZnO/Ag – 35 нм (исходный), 38 нм (300 °C), и 72 нм (500 °C).

Согласно данным СЭМ исходный образец ZnO представляет собой рыхлый порошок с развитой морфологией поверхности, которая представлена структурными единицами в виде сферических и овальных частиц, неправильных многогранников и чешуек. При 500 °С происходит заметное укрупнение частиц и спекание их друг с другом, причем форма их преимущественно сферическая, либо искаженно-сферическая с включениями крупных частиц, а также искаженных многогранников (в т.ч. гексагонов). Данные ПЭМ подтверждают факт наличия частиц различной формы (сферы, кубы, гексагоны, параллелепипеды). На основании полученных из микрофотографий гистограмм распределения частиц по размеру средний диаметр их составляет 16-28 нм, 20-32 нм и 32-60 нм у исходного, прокаленного при 300°С и 500 °С соответственно. Добавка Ag идентифицируется наличием контрастных частиц в режиме отраженных электронов на СЭМ-микрофотографиях, а также частицами с характерным градиентом электронной плотности правильной сферической формы размером не более 30 нм на снимках ПЭМ, причем как изолированных, так и контактирующих с поверхностью частиц ZnO. Спектры поглощения (рис. 1 (б)) порошков ZnO характеризуются единичным плечом экситонного поглощения в области короче с 400 нм, характерным для ZnO модификации вюртцит. Видно, что при увеличении температуры прокалики растет оптическая плотность в ультрафиолетовой области, а в видимой, наоборот, уменьшается, что говорит о росте содержания кристаллической фазы оксида цинка в образце и окислении остатков металлического цинка. Значения  $E_g$  (рис. 1 (б) на вставке) незначительно изменяются в ряду: 3.26 эВ, 3.26 эВ и 3.25 эВ для исходного ZnO, прокаленного при 300°С и 500 °С соответственно. Небольшое уменьшение  $E_g$ , коррелирует с увеличением размеров кристаллитов, в результате чего происходит смещение края поглощения в красную область. Введение в образцы Ag отражается на спектрах поглощения наличием дополнительной широкой области поглощения и рассеяния в видимой области. При этом ширина запрещенной зоны оксида цинка практически не меняется, а небольшие изменения при ее оценке (0,01-0,03 эВ) можно отнести к неоднозначности определения нулевого уровня.

Результаты ФК исследований показали (таблица 1), что лучшей активностью обладает система ZnO/Ag. Модифицирование серебром увеличивает ФК активность, а отжиг – уменьшает.

Таблица 1

Результаты ФК испытаний разложения РодС после 3 ч облучения, %

Образец Диапазон	ZnO	ZnO 300 °С	ZnO 500 °С	ZnO/Ag	ZnO/Ag 300 °С	ZnO/Ag 500 °С	ZnO (промышл.)	без НЧ
УФ-видимый	20,19	16,77	9,17	44,47	15,13	20,77	11,68	6,11
Видимый	21,34	14,59	7,55	32,06	12,32	13,77	12,77	-

**Выводы.** В результате работы были исследованы физико-химические и ФК свойства порошков. Показано, что добавка Ag улучшает ФК свойства ZnO, однако при термической обработке активность систем ZnO/Ag значительно падает, что, вероятно, вызвано уменьшением дефектности и удельной поверхности ZnO по сравнению с исходным ZnO, полученным высокоэнергетичным методом ИЛА.

Работа выполнена при поддержке стипендиальной программы Президента РФ молодым ученым и аспирантам (конкурс СП-2018).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткий химический справочник / Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова. – Л.: «Химия», 1991. – 432 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ  
ТИОЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЗОЛОТОУГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ**

А.С. Гашевская

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорошко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [Asg30@tpu.ru](mailto:Asg30@tpu.ru)**INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF BIOLOGICALLY ACTIVE  
TYOLIC COMPOUNDS ON A GOLD-CARBON-CONTAINING ELECTRODE**

A.S. Gashevskaya

Scientific Supervisor: - PhD in Chemistry, assistant professor E.V. Dorozhko

National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, 634050

E-mail: [Asg30@tpu.ru](mailto:Asg30@tpu.ru)

**Abstract.** *The electrochemical behavior of biologically active thiol compounds on a gold-carbon-containing electrode in solutions was investigated in order to suggest their model behavior with respect to ROS. It was found that the recovered forms of glutathione and cysteine exhibit different electrochemical properties depending on the method of removal of oxygen. In the presence of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, glutathione binds to the superoxide anion radical with the formation of disulfide and molecular oxygen. The disulfide form is reduced by Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> to glutathione. This behavior is also characteristic of cysteine. In the presence of trace amounts of oxygen, if it is removed by bubbling with nitrogen, glutathione is oxidized by hydrogen peroxide to form a disulfide form. Disulfides of glutathione and cysteine are reduced on a gold-carbon-containing electrode at a potential of -1.0 V.*

**Введение.** Тиоловые соединения, как биологически активные вещества принимают непосредственное и многостороннее участие в биохимических процессах жизнедеятельности организма. Уникальная способность тиоловых соединений подвергаться окислительно-восстановительным реакциям имеет особую значимость. Возникающая при этом обратимая тиолдисульфидная система, функционирует как молекулярный механизм регуляции биохимических и физиологических процессов, способных динамично реагировать на внешнее воздействие, нарушение которой может вызвать раковые заболевания, болезнь Паркинсона, развитие других заболеваний в организме человека [1].

Использование метода вольтамперометрии позволяет получить ценную информацию о модельном электрохимическом поведении биологически-активных тиоловых соединений, таких как глутатион окисленный и восстановленный, цистеин, цистин в отношении активных форм кислорода (АФК), схожее с поведением в организме человека и животных. Кроме того, много работ посвящены модификации поверхности золотых электродов тиоловыми соединениями с получением самоорганизующихся слоев для последующей ковалентной кросс-сшивки биологических молекул в биосенсорных технологиях (антитела, ДНК, клетки, РНК, ферменты и др.) [1, 2]. При этом попытки зафиксировать прямые сигналы окисления тиоловых соединений на золотых электродах оказались затруднительными из-за перекрытия сигналов окисления оксида золота и окисления тиоловых соединений. На сегодняшний

день, для определения окисленных или восстановленных тиоловых соединений используются либо ртутные электроды, позволяющие определять тиоляты, либо химически-модифицированные электроды, позволяющие косвенным способом определять тиоловые соединения. Кроме того, весьма противоречива информация об электродном поведении биологически-активных тиоловых соединений в отношении АКФ, следам перекиси и способу удаления кислорода в реакционной среде [2].

В данной работе в качестве объектов исследования использовались тиоловые соединения, обладающие антиоксидантными свойствами: окисленный и восстановленный глутатион, цистеин, цистин (окисленный цистеин).

Глутатион и цистеин являются перспективными веществами для тиолирования золотых или золотоуглеродсодержащих электродов. Эти соединения содержат  $-SH$  сульфидную группу, за счет которой происходит хемосорбция тиоловых соединений на золотой поверхности электродов. С другой стороны, у данных соединений существуют  $-NH_2$  и  $-COOH$  группы, что делает данные тиоловые соединения универсальными в отношении подбора условий и реагентов для последующей кросс-сшивки биомолекул [2, 3].

В работе исследовано электрохимическое поведение восстановленного и окисленного глутатиона, цистина и цистеина на золотоуглеродсодержащем электроде с целью предположения их модельного поведения в отношении АКФ и как перспективных тиолирующих веществ в разработке биосенсоров.

**Материалы и методы исследования.** Для исследования электрохимических свойств тиоловых соединений использовались следующие реактивы: серная кислота  $H_2SO_4$  (Гост 4204-77, х.ч.), сульфит натрия  $Na_2SO_3$  (Гост 5644-75, х.ч.), спирт этиловый очищенный 96%  $C_2H_5OH$  (ГОСТ Р 51723-2001, х.ч.), боратный буферный раствор pH 9,18 (фиксанал для приготовления образцовых буферных растворов для pH-метрии), хлорид калия KCl (Гост 4568-95, х.ч.).

Все необходимые эксперименты проводили на вольтамперометрическом анализаторе TA-Lab (производство НПП «Томьаналит» г. Томск), в режиме дифференцирования вольтамперной кривой.

В качестве индикаторного электрода использовался золотоуглеродсодержащий электрод. На углеродсодержащий электрод ( $S=0.5 \text{ cm}^2$ ) электрохимическим способом были нанесены частицы золота из стандартного раствора  $HAuCl_4$  100 мг/л. Золото наносилось транзиентом при скорости изменения потенциала 5 мВ/с, в диапазоне потенциалов от -0.1 В до +0.05 В. Выбор электродов с обновляемой поверхностью обуславливается возможностью нанесения разного количества частиц золота на поверхность, а также возможностью обновить поверхность. Наночастицы золота часто используются в производстве сенсоров и биосенсоров из-за своей химической стойкости к большинству реагентов, высокой скорости переноса электрона в гетерогенных реакциях, каталитической активности, более широкой области рабочих потенциалов по сравнению с платиной и способности к образованию самоорганизующихся монослоев. Особый интерес представляют электроды, модифицированные наночастицами золота, которые имеют характеристики, желательные для электрохимических сенсоров и присущие микроэлектродным ансамблям: ускоренный массоперенос аналита к поверхности; высокое отношение сигнал-помеха, слабая чувствительность к омическому падению напряжения и возможность работы в сильно разбавленных растворах электролитов и неэлектролитов [3].

Удаление кислорода проводили двумя способами: внесением в ячейку ( $V=10 \text{ dm}^3$ ) 0.25 мл раствора  $Na_2SO_3$  (2 моль/ $\text{dm}^3$ ) и барботированием азотом в течение 600 сек.

В качестве фонового электролита использовался боратный буфер с  $pH=9.18$ , т.к.  $Na_2SO_3$  удаляет кислород только в щелочной среде. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды.

**Результаты.** С помощью циклической вольтамперометрии были получены электрохимические сигналы глутатиона (GSH), цистеина и цистина на золотоуглеродсодержащих электродах, введение веществ в объем, при удалении кислорода  $Na_2SO_3$  (2 М) и барботированием азотом.

Наблюдается, что при введении исследуемых веществ в ячейку, увеличивается ток восстановления кислорода при потенциале  $-0,6$  В, с увеличением времени эксперимента, а также наблюдается аналитические сигналы при потенциалах  $= -1,0$  В для глутатиона,  $-1,1$  В для цистеина и  $-1,0$  В для цистина при удалении кислорода  $Na_2SO_3$  (2 М).

Важно отметить, что при удалении кислорода барботированием ячейки азотом ни в катодной, ни в анодной областях аналитических сигналов не наблюдалось. Дальнейшие исследования электрохимических свойств тиоловых соединений проводились только в катодной области.

Следует отметить, в данных электродных процессах очевидна роль  $Na_2SO_3$ . Согласно литературным данным  $Na_2SO_3$ , являясь сильным восстановителем, разрывает дисульфидные связи окисленного глутатиона с формированием восстановленного глутатиона по уравнению (1).



Очевидно, что в избытке  $Na_2SO_3$  происходит постоянное высвобождение глутатиона, пока не израсходуется весь  $Na_2SO_3$ , что объясняет постоянный рост тока восстановления кислорода от времени эксперимента (7 минут) при потенциале  $E=-0.45$  В.

Кроме того, замечено совершенно иная картинка катодных вольтамперограмм тиоловых соединений при удалении кислорода барботированием ячейки азотом. Наблюдается большой аналитический сигнал при потенциале  $-1.0$  В, увеличивающейся с введением концентрации глутатиона в электрохимическую ячейку, с последующим смещением потенциала в более электроотрицательную область  $-1.2$  В.

При удалении кислорода барботированием азотом остатки кислорода остаются в растворе. На основании литературных данных, это существенно влияет на электрохимическое поведение тиоловых соединений, на примере глутатиона.

Схожее глутатиону электрохимическое поведение было отмечено для других тиоловых соединений на золотоуглеродсодержащем электроде.

**Заключение.** Таким образом, в работе исследовано электрохимическое поведение окисленных и восстановленных форм биологически-активных тиоловых соединений на золотоуглеродсодержащем электроде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalaiyaran G., Narendra Kumar A. V., Sivakumar C., Joseph J.. *Electrochem. Commun.* 2015. - V 56. P. 29-33
2. Harfield C., Batchelor-McAuley C., Compton R.G.. *Analyst.* 2012. - V. 137. P. 2285–2296.
3. Navrot N., Rouhier N., Gelhaye E., Jacquot J.-P.. *Physiol. Plant.* 2007. - V. 129. P. 185–195.

**THE WORKING PAIR “LiCl/MULTI-WALL CARBON NANO-TUBES” - WATER FOR THERMAL ENERGY STORAGE: DYNAMICS INVESTIGATION**

I.S. Girkis, A.D. Grekova

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Ac. Lavrentiev av. 5, 630090

E-mail: [girkis@gmail.com](mailto:girkis@gmail.com)

**РАБОЧАЯ ПАРА “LiCl/МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ» - ВОДА ДЛЯ ЗАПАСАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ: ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ**

И.С. Гирник, А.Д. Грекова

Институт катализа им. Г.К. Борескова,

Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, 630090

E-mail: [girkis@gmail.com](mailto:girkis@gmail.com)

***Аннотация.** Сорбционное запасаение тепла (СЗТ) – одна из перспективных технологий для эффективного использования возобновляемых источников энергии. Композитные материалы типа «Соль в пористой матрице» представляют интерес для СЗТ, так как демонстрируют высокие значениями запасающей способности. Недавно для СЗТ был предложен новый сорбент на основе хлорида лития и многослойных углеродных нанотрубок «LiCl/(МУНТ)», характеризующийся запасающей способностью 1,7 кДж/г. Новый материал представляет собой порошок, что затрудняет его загрузку в теплообменник. Данная работа посвящена: 1) формованию нового композита с использованием поливинилового спирта в качестве связующего; 2) исследованию сорбционного равновесия гранулированного композита с парами воды и оценка его запасающей способности; 3) изучению динамики сорбции воды в условиях суточного цикла СЗТ на небольшом, но репрезентативном фрагменте реального оребренного плоского теплообменника; 4) оценке удельной мощности для стадий запасаения и высвобождения тепла. Было показано, что динамические кривые сорбции воды подчиняются экспоненциальному закону с характерным временем  $\tau = 90-300$  с. При конверсии 0,8 удельная мощность для стадии выделения тепла варьируется в диапазоне 2,9-4,1 Вт/г, для стадии запасаения тепла – 9,7-9,8 Вт/г. Высокие значения удельной мощности наряду с большой запасающей способностью нового композита демонстрируют перспективность упомянутого материала для СЗТ.*

**Introduction.** With the depletion of fossil fuels and the growing environmental pollution, the requirement for technologies utilizing the renewable and waste heat energy sources is rising immensely [1]. Wider dissemination of these technologies is hampered by the intermittent character of renewable energy supply. Thermal energy storage (TES) is a promising method to improve the flexibility of renewable energy systems and to reduce the energy consumption. Among different ways of thermal energy storage the sorption heat storage (SHS) has gained large interest due to its high heat storage density and negligible heat losses during the storage phase [2]. The SHS consists of two stages, namely the heat storage (charging during endothermic desorption), and the heat release (discharging during exothermic sorption). Water is considered as the optimal adsorbate for SHS because it is characterized by large sorption heat, completely nonflammable, thermally stable and ecologically benign. The development of new advanced sorbents is prerequisite for further SHS elaboration. The

composites "salt in porous matrix" (CSPM) suggested in [3] are promising sorbents for SHS due to their high Heat Storage Capacity (HSC) and tunable sorption behavior. Recently, the composite "LiCl inside Multi-Wall Carbon NanoTubes" (LiCl/MWCNT) with high heat storage capacity of 1.7 kJ/g under conditions of daily heat storage cycle (DS), has been suggested for SHS [4]. However, the new material is a powder, which makes it difficult to load it into the heat exchanger. This paper addresses: 1) shaping the new composite as grains using polyvinyl alcohol as a binder 2) studying of sorption equilibrium for pair LiCl/MWCNT/PVA –water, 3) investigating of water sorption dynamics on the LiCl/MWCNT/PVA under conditions of the DS cycle (Table 1) on small, but representative fragment of real finned flat-tube heat exchanger.

Table 1

Operating conditions of the DS cycles

Cycle	Temperature of discharging, °C	Temperature of evaporation, °C	Temperature of charging, °C	Temperature of condensation, °C
DS	35	5	75-85	15

**Materials and methods.** The solution of polyvinyl alcohol (15 wt.%) was used as a binder. Multi-walled carbon nanotubes were mixed with a binder solution in a ratio of 3 g of tubes - 20 ml of solution. Then the paste was extruded through a syringe extruder. The extrudate was dried at room temperature for 12 hours and at 120 °C for 2 hours. Then the sample was slowly heated in an argon flow up to 400 °C and calcined for 4 hours. The resulting sample was ground and sieved to obtain fractions with a size of 0.4-0.5 mm and 0.8-0.9 mm. The granules were impregnated with a solution of lithium chloride by the dry impregnation method. The concentration of salt in the sample reached 55 wt.%. Sorption equilibrium with the composite was investigated by thermogravimetric technique. Water sorption dynamics was studied under operating by the Large Temperature Jump (LTJ) method [5].

**Results and discussion.** Isotherms of water sorption on LiCl(55)/MWCNT/PVA are S-shaped curves with the steps of uptake that can be attributed by the complexes  $\text{LiCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 2$ ) formation. Sorption capacity of the composite exceeds 0.7 g/g that is profitable for SHS. Under conditions of heat release stage the material sorbs 0.65 g/g. During heat storage stage regeneration temperature  $T = 85^\circ\text{C}$  is enough to desorb approximately all sorbed water. The HSC of the composites is estimated as  $\text{HSC} = \Delta w \Delta H_{\text{ads}}$ . So, the value of HSC obtained for the new composite reaches 2.1 MJ/kg are superior to appropriate values (0.1–0.9 MJ/kg) reported for the adsorbents proposed for SHS, like silica gel, zeolites, AIPO-18 and SWS-1L [2].

The kinetic curves (Fig. 1) of water sorption on grains 0.8-0.9 mm and 0.4-0.5 mm composed of the LiCl/MWCNT/PVA obey the exponential equation both for heat storage and heat release stage:

$$q(t) = w(t)/w_{\text{fin}} = 1 - \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

where  $w(t)$  – amount of water adsorbed by the composite relating to time  $t$ ,  $w_{\text{fin}}$  – final amount of sorbed water relating to equilibrium state. The characteristic time is in the range  $\tau = 90\text{-}300$  s. It was shown that for heat release stage grains 0.4-0.5 mm demonstrate higher sorption rate than grains 0.8-0.9 mm. During heat storage stage two grain sizes under consideration are characterized by approximately same rate of desorption process. The reason of this fact is probably higher vapour pressure during desorption stage overcoming diffusive difficulties concerning with higher grain size. The data on water sorption dynamics on the loose grains of

LiCl(55)/MWCNT/PVA (Fig. 1) allows the estimation of the Specific Power of SHS unit as  $SP_{0.8}=0.8\Delta w_c Q_{is}/(t_s)$ , where  $t_s$  is the duration of the stage.

Table 2

The Specific Power of SHS unit under conditions of the DS cycle

Grain size	SP <sub>0.8</sub> , kW/kg	
	Heat release stage	Heat storage stage
0.8-0.9 mm	4.1	9.7
0.4-0.5 mm	2.9	9.8

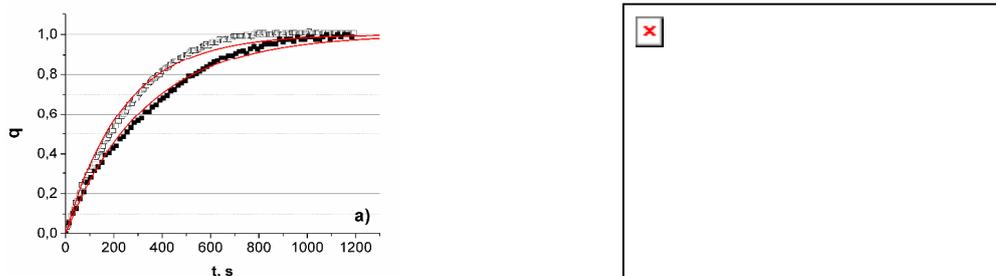


Fig. 1. The kinetic curves (symbols) of water sorption/desorption on LiCl(55)/MWCNT/PVA composite and their exponential fitting (lines) under conditions of the DS cycle: (a) sorption  $P = 0.88$  kPa,  $\Delta T = 65-35$  °C and (b) desorption,  $P = 1.23$  kPa,  $\Delta T = 46-85$  °C. 0.8-0.9 mm - solid symbols and 0.4-0.5 mm - open symbols

The conversion was restricted by  $q = 0.8$  in order to avoid strong falling down of the power at approaching to the equilibrium. For the DS cycle, the SP for discharging and charging stages are in the range of 2.9-4.1 kW/kg and 9.7-9.8 kW/kg respectively. One can see that under conditions of the DS cycle one needs only 0.5-1.5 kg of the new sorbent to realize a 2 kW heating power that is promising.

**Conclusion.** Owing to high HSC and SP values the new composite LiCl(55)/MWCNT/PVA promises great potential for realization of the DS heat storage cycle.

This work was conducted within the framework of budget project No. AAAA-A17-117041110045-9 for the Boreskov Institute of Catalysis.

#### REFERENCES

1. Aydin, D., Casey, S. P., Riffat S. (2015). The latest advancements on thermochemical heat storage systems [Electronic version]. Renewable and Sustainable Energy Reviewers, no. 41, pp. 356–367.
2. Yu, N., Wang, R, Z., Wang, L.W. (2013). Sorption thermal storage for solar energy [Electronic version]. Progress in Energy and Combustion Science, no. 39, pp. 489–514.
3. Levitskii, E., Aristov, Y., Tokarev, M., Parmon, V. (1996). "Chemical Heat Accumulators" - a new approach to accumulating low potential heat [Electronic version]. Solar Energy Materials and Solar Cells, no. 44, pp. 219-235.
4. Grekova, A., Gordeeva, L., Aristov, Y. (2016). Composite sorbents "Li/Ca halogenides inside Multi-wall Carbon Nano-tubes" for Thermal Energy Storage [Electronic version]. Solar Energy Materials and Solar Cells, no. 155, pp. 176-183
5. Sapienza, A., Santamaria, S., Frazzica, A., Freni, A., Aristov Yu. (2014). Dynamic study of adsorbers by a new gravimetric version of the Large Temperature Jump method [Electronic version]. Applied Energy, no. 113, pp.1244-1251.

**СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ  
ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ МЕДИ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ**Д.А. Гончарова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [dg\\_va.1991@list.ru](mailto:dg_va.1991@list.ru)**STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF NANOPARTICLES OBTAINED BY PULSED  
LASER ABLATION OF COPPER**D.A. Goncharova

Scientific Supervisor: Dr. V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [dg\\_va.1991@list.ru](mailto:dg_va.1991@list.ru)

**Abstract.** Pulsed laser ablation of the copper target was realized in various gases (air, mixture Ar and O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). Cu@Cu<sub>2</sub>O, CuO and Cu<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> nanocrystalline powders were obtained and investigated by x-ray diffraction, transmission and scanning electron microscopy, UV-Vis spectroscopy (DRS). The obtained nanoparticles can be applied in catalysis, biomedicine, gas sensing and solar cell.

**Введение.** В настоящее время активно исследуются наноматериалы, полученные методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости, так как они имеют широкий спектр применений благодаря уникальным функциональным характеристикам, часто превосходящим характеристики наночастиц (НЧ), полученных другими способами. Среди таких НЧ важное место занимают оксиды меди (Cu<sub>2</sub>O, CuO), которые используются в катализе, солнечной энергетике, экологии и создании новых биокompозитных антибактериальных материалов для регенерации структуры поврежденных костных тканей. В настоящей работе впервые исследуются порошки НЧ, полученных ИЛА меди в газовой среде.

**Материалы и методы исследования.** ИЛА мишени меди (Cu 99,9%) проводилась в закрытом реакторе в различных газовых средах атмосферного давления (воздух, смесь аргона и кислорода (80:20) и углекислый газ) при воздействии излучением Nd:YAG лазера (1064 нм, 20 Гц, 7 нс). Были получены порошки, которые исследовались методами рентгеноструктурного анализа (РСА), просвечивающей и сканирующей электронной микроскопией (ПЭМ и СЭМ) и спектроскопией диффузного отражения УФ-видимой области (СДО).

**Результаты.** Данные рентгеновской дифракции представлены на рисунке 1а. Исходно, после абляции металлической меди в воздухе (сплошные линии) образуются НЧ моноклинной фазы Cu<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> (PDF Card № 00-015-0014). При старении (пунктирные линии) частицы укрупняются, увеличивается степень кристалличности руаита (увеличение интенсивности и сужение пиков на дифрактограмме). СЭМ изображение порошков, показано на рисунке 1б. Видно, что исходные НЧ имеют не ограниченную форму, но при отжиге укрупняются и приобретают пластинчатую структуру. В результате прокаливании исходного образца при 260 °С руаит разлагается и формируется моноклинная фаза CuO

(PDF Card № 01-089-2531). В газовой смеси аргона и кислорода формируются кристаллические фазы кубической меди (PDF Card № 04-001-3178), оксида меди (I) (PDF Card № 01-080-7711) и моноклинная фаза руарита, которая, предположительно, образуется в результате загрязнения азотом кислорода и аргона. Из рисунка 1а видно, что при старении образца оксид меди (I) переходит в оксид меди (II).

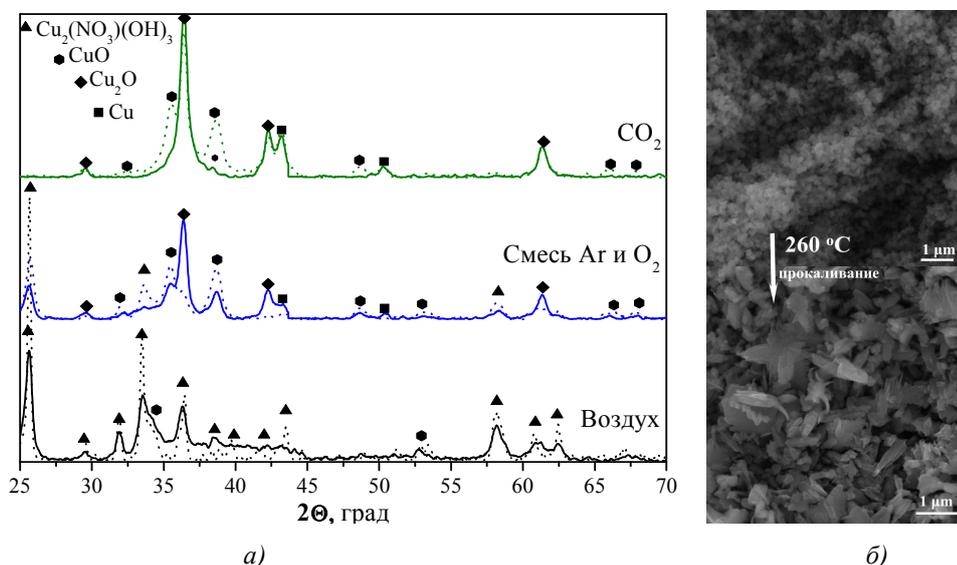


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и СЭМ изображение (б) порошков, полученных ИЛА в различных газовых средах. Исходные порошки – сплошная линия, состаренные – пунктирная линия

Порошок, полученный ИЛА меди в углекислом газе, формируется в кубических фазах металлической меди и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При старении образца в течение длительного времени значимых изменений не происходило (медленно образовывалась фаза  $\text{CuO}$ ), однако после облучения рентгеновским излучением (после анализа РСА и хранения образца в течение 40 дней – пунктирная линия), кубическая фаза  $\text{Cu}_2\text{O}$  интенсивно переходит в моноклинную фазу  $\text{CuO}$ .

На рисунке 2 представлено ПЭМ изображение порошка, полученного ИЛА меди в  $\text{CO}_2$ , до и после термической обработки. В образце присутствует незначительное количество крупных сферических НЧ с размером до 100 нм, предположительно не окисленной меди. В основном порошок состоит из мелких НЧ размером 10-20 нм и менее. При отжиге крупные частицы становятся полыми. Образование полостей внутри НЧ связано с тем, что при окислении медь диффундирует на поверхность окисла, и окисление приходит снаружи частицы [1]. Исходный порошок, полученный ИЛА в  $\text{CO}_2$  имеет удельную поверхность  $78 \text{ м}^2/\text{г}$ , после отжига –  $51 \text{ м}^2/\text{г}$ .

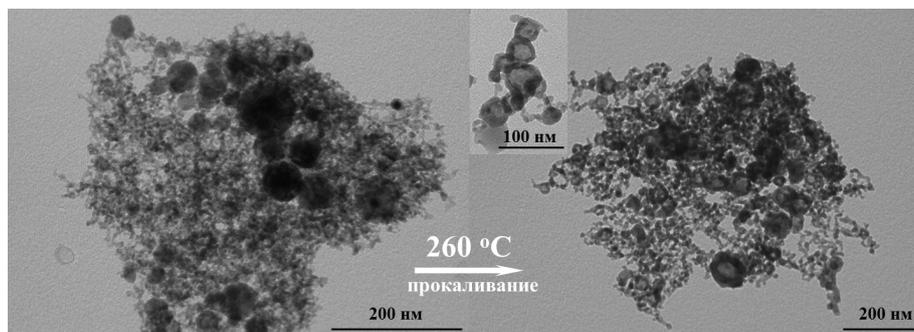


Рис. 2. ПЭМ изображение порошка, полученного ИЛА меди в  $\text{CO}_2$  исходного и прокаленного при  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  (формирование полых структур на увеличенной области)

Спектры СДО порошков представлены на рисунке 3. Поглощение в УФ области и длинноволновой области (720 нм) на спектре СДО для порошка, полученного ИЛА меди в воздухе и смеси аргона и кислорода связано с полосой переноса заряда метал-лиганд и d-d переходом, характерные для  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрической координации. Порошок полученный ИЛА меди в  $\text{CO}_2$  имеет три полосы поглощения 275, 335 и 597 нм. Полосы на 275 и 355 нм соответствуют переходам в запрещенной зоне  $\text{Cu}_2\text{O}$  [2]. Пик в красной области на 597 нм связан с поверхностным плазмонным резонансом металлической меди с наличием оксидной оболочки  $\text{Cu}_2\text{O}$  [3]. Порошки после термической обработки всех образцов подобны, представлены моноклинной фазой  $\text{CuO}$  и имеют широкую полосу поглощения с максимумом на 650 нм, которая связана с d-d переходом  $\text{Cu}$  в октаэдрической координации  $\text{CuO}$  [4].

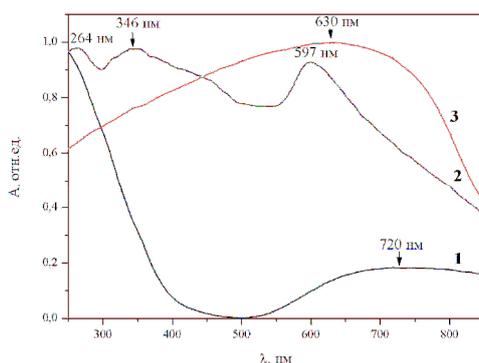


Рис. 3. Спектры СДО порошка полученного ИЛА меди в воздухе (1), в углекислом газе (2), в смеси аргона и кислорода и отожженного при 260 °С (3)

**Заключение.** В данной работе методом ИЛА в газовой среде были получены нанопорошки оксидов меди. Установлено, что в углекислом газе формируются наночастицы  $\text{Cu}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а в присутствии  $\text{N}_2$  формируется моноклинная фаза руайта. Термическая обработка свыше 260 °С приводит к формированию моноклинной фазы  $\text{CuO}$ . Полученные высокодисперсные порошки  $\text{CuO}$  в дальнейшем будут исследованы на антибактериальную активность, для определения возможности их использования в биомедицине (антибактериальные растворы и композитные материалы).

Работа выполнена при поддержке стипендиальной программы Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2018).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Островский, А.Е. Хемосорбция кислорода на металлах Ib группы / А.Е. Островский, Н.В. Кулькова // Успехи химии. – 1974. – Т. – 215, №. – 11. – С.1931-1949.
2. Kleinman, L. Self-consistent energy bands of  $\text{Cu}_2\text{O}$  / L. Kleinman, K. Mednick // Physical Review B. – 1980. – Vol. 21. – P. 1549–1553.
3. Pedersen, D.B. Charge-Transfer-Driven Diffusion Processes in  $\text{Cu@Cu}$ -Oxide Core-Shell Nanoparticles: Oxidation of  $3.0 \pm 0.3$  nm Diameter Copper Nanoparticles / D.B. Pedersen, S. Wang, S.H. Liang // The Journal of Physical Chemistry. – 2008. – Vol. – 112. – P. 8819-8826.
4. Hu, Y. Influence of supports on the activities of copper oxide species in the low-temperature  $\text{NO} + \text{CO}$  reaction / Y. Hu et al // Applied Catalysis B: Environmental. – 2001. – Vol. – 31. – P. 61–69.

**ADSORPTION HEAT TRANSFORMATION UNDER CLIMATIC CONDITIONS  
OF THE RUSSIAN FEDERATION**

A.D. Grekova

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Ac. Lavrentiev av. 5, 630090

E-mail: [grekovaa@rambler.ru](mailto:grekovaa@rambler.ru)

**АДСОРБЦИОННОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ТЕПЛА В КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

А.Д. Грекова

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Россия,

Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, 630090

E-mail: [grekovaa@rambler.ru](mailto:grekovaa@rambler.ru)

***Аннотация.** Эффективная энергетика необходима для гармоничного развития экономики государства. Для России одной из важнейших проблем является снижение энергоёмкости в производственном и бытовом секторах. Ключевым моментом для решения данной проблемы является разработка следующих научно-технических задач: 1) снижение доли тепловых отходов промышленности, транспорта и т.д., бесполезно рассеивающихся в окружающую среду 2) использование альтернативных источников энергии. Одной из технологий, позволяющих эффективно решать поставленные задачи, является адсорбционное преобразование тепла. В основе этой технологии лежит обратимый процесс сорбции-десорбции. Данная технология не только позволяет эффективно использовать энергию тепловых отходов или солнца непосредственно в момент генерации, но и запасать её. Основным недостатком альтернативных источников энергии является несогласованность по времени между производством энергии и её потреблением. Тепловую энергию такого типа необходимо аккумулировать, чтобы сделать доступной для потребителей. Адсорбционные преобразователи тепла (АПТ) могут быть использованы для: 1) обогрева помещений, 2) охлаждения (кондиционирование), 3) запасаения тепла. Эффективная эксплуатация АПТ может быть реализована только в случае грамотного подбора рабочей пары «адсорбент-адсорбтив» в соответствии с требованиями конкретного рабочего цикла. Одним из важнейших факторов, влияющих на выбор рабочей пары, являются климатические условия, в которых будет функционировать АПТ. В данной работе анализируется возможность реализации адсорбционных приложений в различных регионах России. Работа состоит из четырех частей: 1) анализ климатических условий различных регионов России и выбор рабочих циклов, оптимальных для каждого региона; 2) анализ граничных условий работы выбранных циклов АПТ; 3) обобщение данных о сорбционном равновесии различных сорбентов с парами воды и метанола и их аппроксимация функциями; 4) выбор подходящих рабочих пар для рассматриваемых циклов АПТ.*

**Introduction.** Despite the significant progress achieved in the adsorption heat transformation (AHT) over the past decades, further improvement in the performance is necessary [1]. It has been recently shown that materials characterized by step-wise (S-shaped) sorption curves (isotherms, isobars) are profitable for the AHT [2]. However, each particular AHT cycle presents specific requirements to the adsorbent properties depending on

the type of application (cooling, heating, etc.), the climatic zone where the AHT will be used, and the energy source available for the sorbent regeneration. In other words, a sorbent showing a good performance in one AHT cycle may be completely ineffective in others. To date a tremendous number of novel adsorbents (nanostructured materials, MOFs, AlPOs, SAPOs, composites salt/matrix, etc.) have been developed that makes a routine search for the adsorbent for a specific cycle a labor-intensive and time-consuming task.

**Materials and methods.** Recently, a generalization of adsorption data for various adsorbents and working fluids has been suggested to form a database, which will be a helpful instrument for the selection of the working pair for a specific AHT cycle [3]. Following this way, here we present the summarized adsorption data for different pairs for AHT.

**Results and discussion.** It is known that for many working pairs the sorption curves (isotherms, isobars) presented as function of the Polanyi potential  $\Delta F = RT \ln(P_0(T)/P)$  converge to a universal sorption curve (see, e.g. Fig. 1).  $P_0$  is saturated pressure of sorbate at temperature  $T$ .

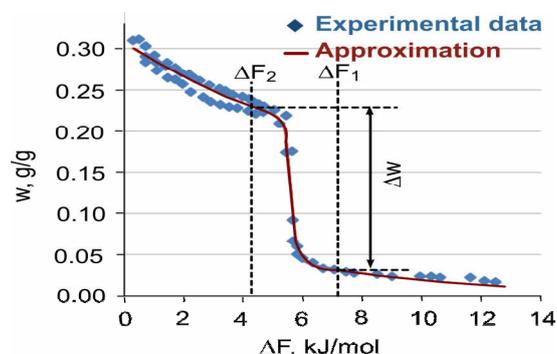


Fig. 1. Experimental data and approximation for pair AlPO18-water

In this paper the adsorption equilibrium of water and methanol with a large number of adsorbents is analyzed. The universal adsorption curves are plotted in the coordinates “sorption  $w$  – the Polanyi potential  $\Delta F$ ”. The plotted curves are approximated by parametric equations and the parameters are tabulated. They represent a database of adsorption data for a large number of working pairs for AHT. The functional dependence  $w=f(\Delta F)$  allows the amount  $\Delta w$  of sorptive exchanged in the AHT cycle to be assessed as  $\Delta w = w(\Delta F_2) - w(\Delta F_1)$  (Fig. 1), where  $\Delta F_1$  and  $\Delta F_2$  are the Polanyi potential, corresponding to regeneration and adsorption stages, respectively. We considered several typical AHT cycles, namely cooling and heating, for several climatic zones (cold, warm and hot). Their operating conditions of the AHT are determined by the temperatures of condensation  $T_{con}$ , evaporation  $T_{ev}$ , and the temperature  $T_{reg}$  of the heat available for the adsorbent regeneration. Using the temperatures  $T_{ev}$ ,  $T_{con}$ , and  $T_{reg}$  the values of boundary potentials  $\Delta F_1$  and  $\Delta F_2$  can be calculated as

$$\Delta F_1 = -RT_{reg} \ln (P(T_{con})/P(T_{reg})) \quad (1)$$

$$\Delta F_2 = -RT_{con} \ln (P(T_{ev})/P(T_{con})) \quad (2)$$

Considering the amount  $\Delta w$  of the working fluid exchanged in the AHT cycles considered, the most promising working pairs are selected for these cycles. Thus, Fig. 2a illustrates that under conditions of the cooling cycle ( $T_{con} = 30^\circ\text{C}$ ,  $T_{reg} = 75^\circ\text{C}$ ,  $T_{ev} = 3^\circ\text{C}$ ) the adsorbent AlPO-18 exchanges the largest amount of water  $\Delta w$  among the adsorbents analyzed.

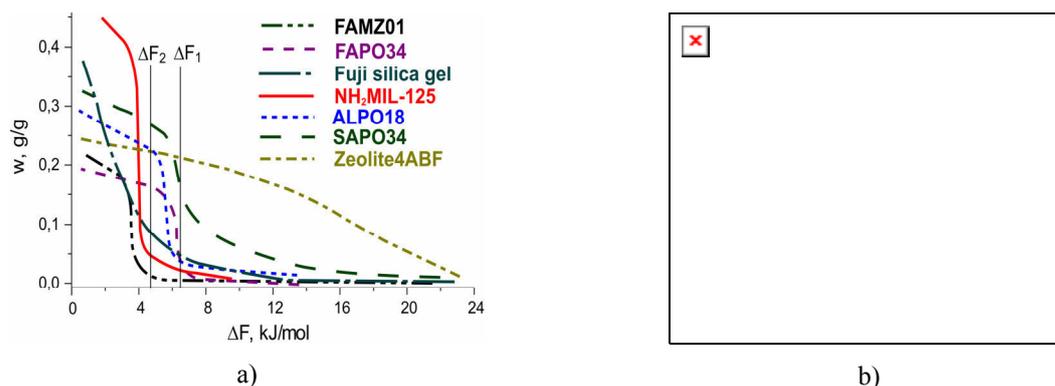


Fig. 2. a) Universal curves of water adsorption on different materials. b) Diagram for pair ALPO18-water:  
 $\Delta w = f(\Delta F_1, \Delta F_2)$

Using the functional dependence  $w=f(\Delta F)$ , a more detailed analysis of the working pair applicability for the AHT cycles with different operating conditions can be carried out. For example, the adsorption equilibrium of the pair “ALPO-18 – water” is fitted by the function (Fig. 1):

$$w = (A \cdot \Delta F + B) / (1 + \exp(-k_1 \cdot (\Delta F - C_1))) + L / (1 + \exp(-k_2 \cdot (\Delta F - C_2))) \quad (3)$$

where A, B, C1, C2, L, k1, k2 are numerical coefficients. Let's consider the refrigeration cycle for drugs keeping with  $T_{ev}=3^\circ\text{C}$ . Plotting the amount of water cycled on ALPO-18 (Fig. 2b) at different temperature  $T_{con}$  and  $T_{reg}$  one can estimate which  $T_{reg}$  is required for different  $T_{con}$  (means, in different climatic zones). Thus, from the diagram  $\Delta w(T_{con}, T_{reg})$  (Fig. 2b), it is evident that at  $T_{con}=36^\circ\text{C}$ ,  $T_{reg} \geq 80^\circ\text{C}$  is needed for  $\Delta w \geq 0.15$  g/g to be exchanged by ALPO-18. If the ambient temperature drops down to  $20^\circ\text{C}$ , then  $T_{reg}=60^\circ\text{C}$  is sufficient for reaching  $\Delta w = 0.20$  g/g. Thus, using the functional dependences  $w=f(\Delta F)$ , the diagrams  $w(T_{con}, T_{reg})$  can be plotted to evaluate the potential of the working pair for the specific AHT cycle under different climatic conditions.

**Conclusion.** The universal sorption curves for a wide range of conventional and innovative sorbents (activated carbons, silica gels, alumina, aluminophosphates, MOFs, "Salt in porous matrix" composites, etc) using methanol and water as sorptives were calculated. For each universal curve, an analytical functional relationship was selected. Recommendations on the optimal climatic conditions for the use of the considered working pairs were given.

The work was supported by Russian Science Foundation project № 17-79-10103.

## REFERENCES

1. Meunier, F., (2013). Adsorption heat powered heat pumps [Electronic version]. Applied Thermal Engineering, no. 3, pp. 830-836.
2. Aristov, Yu.I., (2014). Concept of adsorbent optimal for adsorptive cooling/heating [Electronic version]. Applied Thermal Engineering, no. 2, pp. 166-175.
3. Aristov Yu.I., (2011). Adsorptive transformation of heat: Principles of construction of adsorbents database [Electronic version]. Applied Thermal Engineering, no. 42, pp. 18-24.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**Д.А. Гурьянов

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.А. Воронова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [dag23@tpu.ru](mailto:dag23@tpu.ru)**PREPARATION OF POROUS CERAMICS BASED ON ALUMINUM OXIDE**D.A. Gurianov

Scientific Supervisor: G.A. Voronova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [dag23@tpu.ru](mailto:dag23@tpu.ru)

***Abstract.** In the present study, we performed preparation of porous ceramics based on alumina. Study consisted of two parts: obtaining powder and obtaining ceramics. Alumina powder was obtained by chemical precipitation and the ceramic was obtained by sintering at 1600°C. Porous ceramic specimens were obtained in the porosity interval 47 – 62%. Part of specimens reached an open porosity of 75%.*

**Введение.** В настоящее время процессы катализа и сепарации в органическом синтезе, микро- и ультрафильтрации, газоразделения, аэрации, обогащения сырья, очистки промышленных отходов невозможно проводить без применения пористых материалов. Сырьем для пористого материала могут служить металлы, полимеры, керамика и пр. Оксид алюминия часто используют в качестве основного компонента при получении пористой керамики. В сравнении с другими материалами такая керамика имеет высокую химическую и термическую стабильность [1]. Данные свойства позволяют применять пористые керамические материалы в условиях высоких температур при протекании химических реакций, например, в качестве каталитических узлов в мембранных реакторах. Целью работы являлось получение пористой керамики с контролируемым размером пор на основе  $Al_2O_3$ . Для достижения данной цели необходимо получить порошок оксида алюминия химическим осаждением с добавлением органических стабилизаторов разной молекулярной массы, провести спекание и исследовать пористую структуру.

**Экспериментальная часть.** Для синтеза порошка  $Al_2O_3$  использовали метод химического осаждения нитрата алюминия в водном растворе лимонной кислоты. Цитратный метод, является низкотемпературным способом получения ультрадисперсных, однородных, высокорекреакционноспособных порошков оксидов металлов [2, 3], в качестве комплексообразующего агента используется лимонная кислота  $C_6H_8O_7$  при соотношении компонентов  $Al(NO_3)_3 : C_6H_8O_7 = 1:1$ . Полученный раствор медленно выпаривали, сушили, разделяли на 3 части и подвергали термообработке при температурах 500°C, 700°C, 900°C в течение 4-х часов. Полученные порошки подвергались прессованию при давлениях 200, 500, 800 МПа. При прессовании не использовались дополнительные связки и пластификаторы. Спрессованные образцы для придания механической прочности спекали на воздухе 2 ч при 1600°.

**Методы исследования.** Для исследования состава полученных образцов проводили рентгенофазовый анализ с помощью рентгеновского дифрактометра XRD - 7000S Shimadzu (Япония). Данные РФА представлены в таблице 1. Величины удельной поверхности определены методом БЭТ на приборе «Sorbi®-М» (таблица 1) методом низкотемпературной адсорбции азота на поверхности порошков. Прессование проводили на установке «Испытательный пресс ИП-500М-авто» (одноосное холодное прессование). Для исследования особенностей спекания образцы исследовали на высокотемпературном вакуумном dilatометре NETZSCH DIL 402C в среде аргона. Пористость спеченных образцов исследовалась на ртутном порозиметре Quantachrome Poremaster 33, данные представлены в таблице 2.

**Результаты и обсуждения.** По данным РФА, образцы, подвергнутые термообработке при 500°C и 700°C, являются аморфными. У образцов, отожженных при 900°C, начинается формироваться  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По результатам БЭТ определялся средний размер частиц порошка:

$$d = \frac{6}{S \cdot \rho}, \quad (1)$$

где S – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г;  $\rho$  – плотность порошка, г/см<sup>3</sup>. Для образцов, отожженных при 500° и 700°C для расчета пористости плотность непористого аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> принималась 2,2 г/см<sup>3</sup>, а для образцов, прокаленных при 900°, средняя плотность между аморфным Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,94 г/см<sup>3</sup>. Спекание на dilatометре (рис. 1) показало, что у образцов, отожженных при меньших температурах, область интенсивного спекания сдвигается в сторону меньших температур. Так у образцов, отожженных при 500°C, область интенсивного спекания: 517°C – 1207°C; при 700°: 772°C – 1600°C; при 900°C: 1027°C – 1600°C. На каждой кривой происходит излом при достижении 1162°C для 500°C, 1147° для 700°C, 1117° для 900°C. Вероятно, это связано с началом образования  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По характеру движения кривых видно, что процесс спекания не завершился, поэтому принято решение использовать дополнительно двухчасовую выдержку всех образцов при 1600°C на воздухе в муфельной печи для завершения спекания и придания механической прочности.

Таблица 1

Фазовый состав и величина удельной поверхности образцов

Температура отжига, °С	Фаза Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S, м <sup>2</sup> /г	d, нм
500	Аморфная	15,01	181,7
700	Аморфная	66,3	41,1
900	Аморфная, $\gamma$	34,04	60,0

Для образца, полученного методом 1, отожженного при 900°C и спрессованного при 200 МПа, 500 МПа, 800 МПа, показывают, что выбор давления прессования не оказывает такого сильного влияния на процесс спекания, как выбор режима предварительной термообработки. Образцы, спрессованные при больших давления, спекаются быстрее, а финальное значение усадки у них выше. Это объясняется большей плотностью образцов и, следовательно, большим числом межчастичных контактов. Для расчета общей пористости использовалась формула:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho}\right) * 100\%, \quad (2)$$

где  $\rho_n$  – плотность пористого материала, г/см<sup>3</sup>;  $\rho$  – истинная плотность материала, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_n$  рассчитывалась на основании известных массы и объема каждого образца.

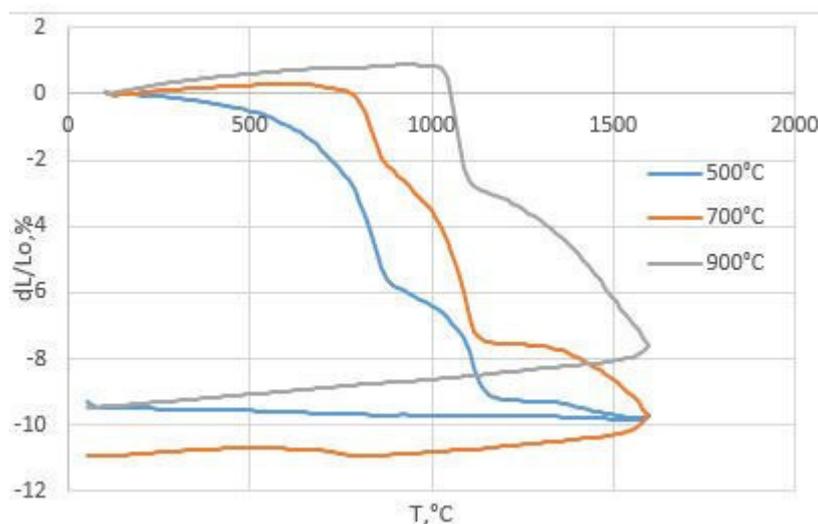


Рис. 1. Дилатометрические кривые образцов спрессованных при 200 МПа

Таблица 2

Влияние давления прессования и температуры отжига на пористость

Давление прессования, МПа	Температура предварительного отжига, °С	Общая пористость, %	% открытой пористости (от объема образца)	% открытой пористости (от общей)
200	500	62,66	33,50	53,46
	900	53,38	35,58	66,64
500	700	56,14	19,22	34,23
800	500	52,38	39,84	75,70
	700	47,62	38,34	73,19
	900	52,63	22,99	48,27

Как известно, пористость бывает открытой и закрытой. Закрытая пористость является нежелательной, т.к., во-первых, ухудшает механические свойства материала, во-вторых, снижает доступность образцов по объему. Лучшие значения открытой пористости 75,7% и 73,2% показывают образцы, спрессованные при 800МПа и отожженные при 500°С и 700°С, соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Першикова Е. М. Проницаемая керамика на основе оксида алюминия и карбида кремния с различными упрочняющими добавками: дис. ... канд. техн. наук. - Москва, 2003. - 161 с.
2. Росточкина Е.Е. Получение особо чистых ультрадисперсных порошков алюмоиттриевого граната золь-гель методом: дис. ... канд. хим. наук. – Нижний Новгород, 2015. - 147 с.
3. Горелова, А. В. Стабилизация наночастиц алюмоиттриевого граната в коллоидных растворах [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/pdf/2013/3/188.pdf>. – 03.04.18

**МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОЯ  
МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

А.О. Гусар

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Е.В. Дорошко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [anngsa@mail.ru](mailto:anngsa@mail.ru)

**MODIFICATION OF CARBON-CONTAINING ELECTRODES BY ARYLDIAZOSE SALTS BY  
VOLTAMPROMETRY**

A.O. Gusar

Scientific Supervisor: assistant professor, PhD in Chemistry E.V. Dorozhko

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [anngsa@mail.ru](mailto:anngsa@mail.ru)

**Abstract.** This article is concerned with the aryldiazonium salts application as modifiers for the development of new organically modified solid carbon-containing electrodes by voltammetry. Various electrode materials and modification conditions (residence time in solution, concentration, background electrolytes, etc.)

**Введение.** Поиск новых электродных материалов и модификаторов электродной поверхности в методе вольтамперометрии, расширяют возможности данного метода при определении как неорганических, так и органических веществ, позволяя повысить чувствительность метода. Несмотря на широкий спектр органических модификаторов, используемых для модификации твердых электродов, наиболее перспективными органическими агентами для поверхностной модификации электродов являются соли арилдиазония  $ArN_2^+JO_3^-$  [1], которые в ходе электролиза обеспечивают ковалентное связывание функциональных групп Ar с поверхностью электрода (рис.1).

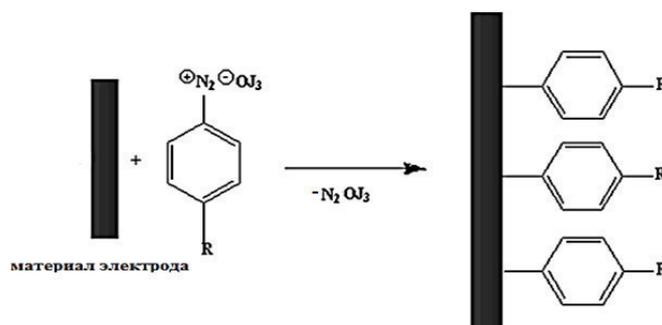


Рис.1. Схема модификации поверхности электрода

Поверхностная модификация путем де-дiazонирования солей арилдиазония (электрохимически, фотохимически или химически) была предметом устойчивого интереса в течение последних 25 лет. Впервые применение ароматических солей диазония как реагентов для модификации поверхностей началось с работы Delamar [2].

Новизна данной работы обусловлена тем, что разработка новых органо-модифицированных твердых углеродсодержащих электродов, модифицированных йодатными солями арилдиазония химическим способом, позволяет определять широкий ряд элементов с более высокой чувствительностью и селективностью.

**Экспериментальная часть.** В работе в качестве рабочих электродов использовались углеродсодержащий, стеклографитовый и углеситаловый электроды, которые выдерживались в растворах тозилатных солей арилдиазония ( $[\text{COONC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$ ,  $[\text{CNC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$ ,  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$ ). В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды. Рабочими концентрациями растворов диазониевых солей для модификации были выбраны 10, 20, 30, 60 мг/дм<sup>3</sup>. Для оценки обратимости электродных процессов на углеродсодержащих электродах до и после химической модификации использовалась эквимольная смесь гексацианоферратных солей  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$  0,25 М (фон 0,5 М KCl). Время выдерживание при модификации углеродсодержащих электродов составляет 2, 5, 10, 30, 60, 300 секунд.

**Результаты.** В ходе исследования (рис.2), установлено, что токи окисления и восстановления  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$  максимальны для  $[\text{COONC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$  модификатора стеклографитового электрода при времени выдерживания индикаторного электрода в растворе йодатной соли арилдиазония с фенильным заместителем в течении 4 секунд и концентрации модификатора 10 мг/л ( $\Delta I$  230 %).

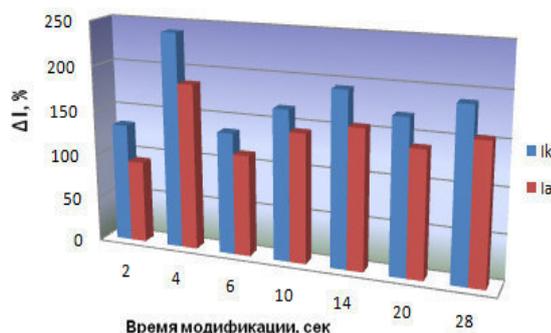


Рис.2. Модификация стеклографитового электрода  $[\text{COONC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$  концентрация 10 мг/л

Для более точного описания механизма протекающих на электроде процессов потребовалось проведение исследования морфологии электродной поверхности. Исследования проводились с применением сканирующего (растрового) электронного микроскопа JEOL JSM-7500FA и вольтамперометрического анализатора ГА-2.

Первый образец представляет собой поверхность чистого стеклографитового электрода, применявшегося в качестве рабочего, до добавления в ячейку обратимой пары  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . На поверхности образца наблюдается выборочная микропористость (рис. 3 А). Размер пор не превышает 10 мкм. На поверхности наблюдается небольшое загрязнение посторонней фазой, имеющей вид глобулярных частиц. Предположительно, данная фаза представляет собой частицы соли, входящей в состав фонового электролита.

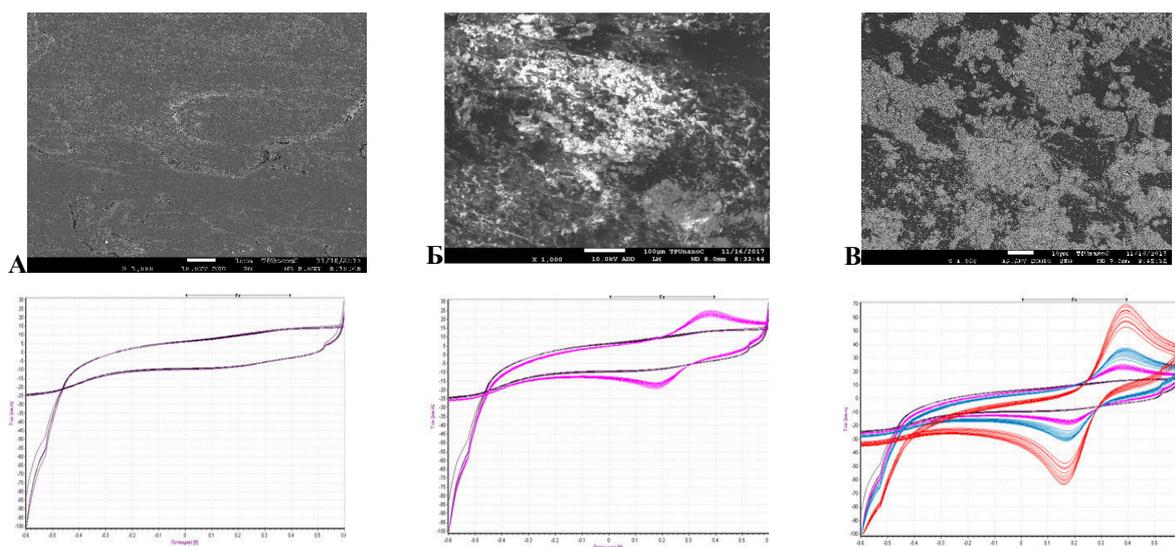


Рис. 3. Изучение морфологии поверхности стеклографитового электрода при помощи микроскопии и вольтамперометрии: А - поверхность стеклографитового электрода без модификатора; Б – поверхность электрода после добавления в ячейку обратимой пары  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$ ; В - поверхность стеклографитового электрода после модификации (выдерживание в растворе арилдиазониевых солей)

Второй образец представляет собой поверхность стеклографитового электрода после внесения в ячейку обратимой пары  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$ . На микроскопическом снимке наблюдаются агрегаты гексацианоферрата калия 2 и 3 на поверхности электрода, закрывающие микропоры стеклографита. Наблюдаются участки с вкраплениями более тяжелой фазы, обладающей более высокой атомной массой (рис. 3 Б). Предположительно, эта фаза соответствует железосодержащему гексацианоферрату.

Третий образец представляет собой поверхность стеклографитового электрода после модификации арилдиазониевыми солями (концентрация арилдиазониевых солей 10 мг/л). На микроскопическом снимке (рис. 3 В) наблюдаются слоистые агрегаты неправильной формы, состоящие из двух фаз с более высокой атомной массой, чем углерод, из которого состоит подложка. Помимо этого, наблюдаемые агрегаты обладают более высокой атомной массой, чем агрегаты, находившиеся на поверхности второго образца, что доказывает факт протекания химической реакции на поверхности стеклографитового электрода. На вольтамперометрической кривой наблюдается пик при потенциале +0,2, что соответствует ранее полученному отклику солей.

**Заключение.** Таким образом, установлено, что наиболее подходящим материалом рабочего электрода является стеклографит, а максимальные значения токов достигаются при использовании модификатора  $[COONC_6H_4N_2]OJ_3$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F.Berger et all // *Electrochimica Acta.* – 2008. – V.53. – P.2852-2861
2. Delamar M., Hitmi R. and other. Covalent modification of carbon surface by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts // *J.Am.Chem Soc.* – 1992 –V.114 – P.5883-5884.

**СИНТЕЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ, СОПОЛИМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С  
КАПРОЛАКТОНОМ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

А.О. Гусар, Р.Г. Лаврикова, Ж.А. Семеркова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.Я. Губа

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [aog14@tpu.ru](mailto:aog14@tpu.ru)

**SYNTHESIS OF POLYLACTIC ACID, COPOLYMERS OF LACTIC ACID WITH  
CAPROLACTONE IN THE CONDITIONS OF MICROWAVE IRRADIATION**

A.O. Gusar, R.G. Lavrikova, J.A. Semerkova

Scientific Supervisor: assistant professor, PhD in Chemistry G.Ya. Guba

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [aog14@tpu.ru](mailto:aog14@tpu.ru)

**Abstract.** *The work deals with the microwave synthesis of polylactic acid and lactic acid copolymers with caprolactone. It is established that the synthesis in the presence of betulin under microwave irradiation allows reducing the power necessary for reaction initiation from 280 to 130 W, increases the product yield from 75 to 99%. The optimal catalyst amount for the copolymerization of lactic acid with caprolactone is 0.09%. The formation of copolymers and oligomers of lactic acid and caprolactone was confirmed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.*

**Введение.** В последние годы большое внимание уделяется микроволновому синтезу, преимущество которого заключается в сокращении длительности и энергопотребления процесса [1]. Применение МВО в синтезе полимолочной кислоты (ПМК) позволяет снизить время синтеза в 10-15 раз [2].

При синтезе ПМК и ее сополимеров важную роль играет выбор катализатора и инициатора [1]. Наиболее распространенным катализатором является Sn(Oct)<sub>2</sub> [1] совместно с инициатором, в качестве которого используются спирты. Однако его недостатком для применения в медицинских целях является наличие атомов металла. Кроме того, при использовании Sn(Oct)<sub>2</sub> в качестве катализатора при полимеризации олигомеров молочной кислоты (ОМК) наблюдается образование лактида в качестве побочного продукта реакции [2], что уменьшает выход ПМК.

Целью данного исследования является изучение влияния бетулина на процесс полимеризации ОМК и сополимеров ОМК и капролактона (ОМК-КПЛ).

**Экспериментальная часть.** В качестве инициатора в работе использовали бетулин – природный пентациклический тритерпеноид (тритерпеновый спирт) (C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>) [1]

Синтез проводили в мультимодальном реакторе в вакууме при барботировании азотом. 10 г ОМК загружали в стеклянную термостойкую колбу 100 мл. и добавляли катализатор/инициатор. Затем колбу помещали в микроволновой реактор и барботировали азотом (p=200 мм.рт.ст.).

**Результаты.** Условия синтеза представлены в таблице 1.

Таблица 1

## Условия синтеза и физико-химические свойства ПМК

№ п/п	Кат-р/инициатор(0,03%)	Бетулин (масс.%)	W, Вт	Время реакции, мин	М, Да	Выход продукта, %
1	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт	-	280	20	15600	78
2	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт	-	130		1870	-
3	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт	5	280		11600	95
4	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт	1	130		11860	99
5	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт	2	130		10300	98
6	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт	5	130		9350	97
7	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт	10	130		7734	96
8	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт	1	80		1570	-
9	Без катализатора	1	130		9700	98

Из данных табл.1 следует, что проведение синтеза ПМК в присутствии бетулина в условиях МВО позволяет снизить проведение реакции с мощности 280 до 130 Вт. При 80 Вт реакция полимеризации ОМК в присутствии бетулина и Sn(Oct)<sub>2</sub> не протекает. Введение бетулина в реакционное пространство при полимеризации ОМК увеличивает выход полимера ПМК с 78% до 95-99% и препятствует образованию лактида.

Для применения в медицинских целях более эффективным является применение сополимеров ПМК, в частности с КПЛ [1]. Сведения о синтезе сополимеров ПМК с КПЛ в условиях МВО нами в литературе не обнаружены.

Установлено, что в случае сополимеризации ОМК и КПЛ требуется большее количество катализатора, чем для полимеризации ОМК (табл.2). Оптимальное количество катализатора составляет 0,09 масс.%. Увеличение и уменьшение количества катализатора приводят к снижению молекулярного веса. Введение бетулина способствует увеличению выхода сополимера ОМК-КПЛ.

Таблица 2

## Условия синтеза сополимеров КПЛ и ОМК в условиях МВО

№ п/п	Кат-р/инициатор	Кол-во кат-ра, масс %	Соотн-е ОМК-КПЛ, мас. %	Мощность (время), Вт(мин)	М, [Da]	Выход, %
1	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт	0,03	90:10	280(20)	1950	88
2	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт	0,06		280(20)	5490	85
3	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт	0,12		Образец темнеет		
4	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бенз.спирт	0,09		280(20)	11896	83
6	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бетулин	0,09/1		130(20)	5700	98
7	Sn(Oct) <sub>2</sub> /бетулин	0,09/1		280(20)	9700	97

На рисунке 2 и в таблице 3 приведены результаты исследования <sup>1</sup>H ЯМР сополимера ОМК-КПЛ. В спектрах <sup>1</sup>H ЯМР наблюдаются химические сдвиги 2,37 и 4,11 м.д., которые подтверждают образование сополимера ОМК-КПЛ.

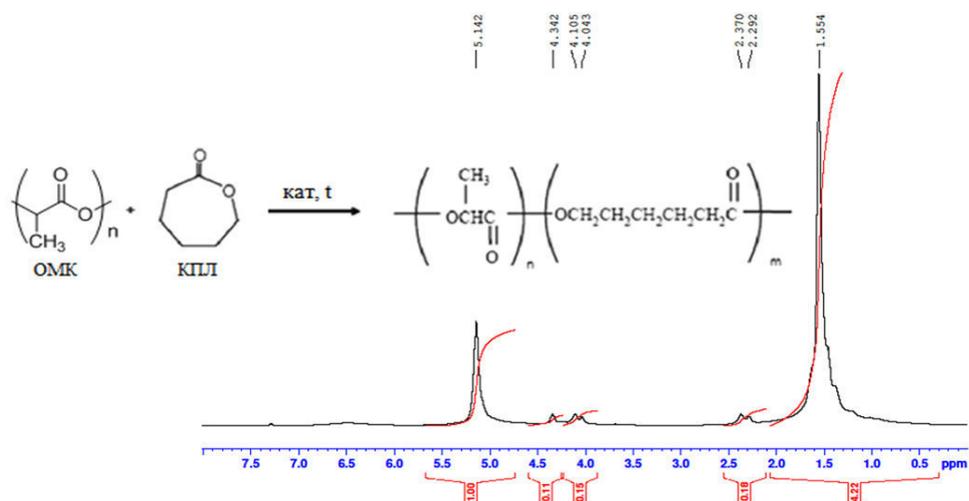
Рис.2. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР сополимера ОМК-КПЛ

Таблица 3

Химические сдвиги сополимера ОМК-КПЛ

Структурные группы	Химические сдвиги м. д.		
	КПЛ	Олигомер МК	Сополимер ОМК и КПЛ
(1H, q, -CH(CH <sub>3</sub> )-)		5,17	5,15
(1H, q, -CH(CH <sub>3</sub> )OH, end group)		4,36	4,27
3H, d, -CH <sub>3</sub>		1,58	1,59
(2H, t, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(O)-)	4,01		4,03
4H, m, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-	1,58		1,63
2H, t, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-	2,24		2,29
(2H, t, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO- ОМК			2,37
2H, m, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1,33		1,34
(2H, t, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(O)-ОМК			4,11

**Заключение.** Таким образом, установлено, что при добавлении бетулина в систему для синтеза ПМК наблюдается увеличение выхода полимера за счёт снижения образования лактида, и снижение мощности проведения синтеза в условиях МВО.

Для синтеза сополимера ОМК-КПЛ требуется большее количество катализатора, чем при синтезе ПМК. Методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии подтверждено образование ОМК-КПЛ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Astrid J.R. Lasprilla, Guillermo A.R. Martinez, Betania H. Lunelli, Andre L. Jardini, Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices –A review, *Biotechnology Advances*. – 2012. – Vol. 30. – P. 321–328.
2. Bakibaev A.A., Guba G.Ya. and at. Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating. *Procedia Chemistry*. – 2015. – Vol. 15. – P. 97 – 102.

**АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ ИСП-АЭС И ДПТ-АЭС С  
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ В МИКРОВОЛНОВОЙ ПЕЧИ**

Т.Я. Гусельникова, А.В. Шаверина, А.Р. Цыганкова

Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. А.Р. Цыганкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В.

Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, 630090

E-mail: [tguselnikova@niic.nsc.ru](mailto:tguselnikova@niic.nsc.ru)

**ANALYSIS OF HIGH PURITY GERMANIUM DIOXIDE BY ICP-OES AND DCA-OES WITH  
PRECONCENTRATION IMPURITIES IN MICROWAVE SYSTEM**

T.Ya. Guselnikova, A.V. Shaverina, A.R. Tsygankova

Scientific Supervisor: Phd A.R. Tsygankova

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia,

Novosibirsk, 3, Acad. Lavrentiev Ave, 630090

E-mail: [tguselnikova@niic.nsc.ru](mailto:tguselnikova@niic.nsc.ru)

**Abstract.** *The paper presents a vapor phase digestion and distillation of GeO<sub>2</sub> in the microwave accelerated reaction system Mars 5. In the frame of this work, the optimal conditions for closed vessels heating have been chosen. The germanium removals have been carried out in the form of volatile GeCl<sub>4</sub>. The germanium residual content in the solution after the distillation cycle has been determined by ICP-OES and MP-OES. To study the behavior of impurities during distillation the test called "introduced-found" has been conducted by the DCA-OES method. The recovery of impurity elements was calculated in terms of the obtained data.*

**Введение.** Оксид германия используется в качестве катализатора при производстве полиэтилентерефталевой смолы, в качестве сырья для производства некоторых люминофоров и полупроводниковых материалов. В ИНХ СО РАН оксид германия используется для выращивания кристаллов ортогерманата висмута, который используется в качестве сцинтилляционного материала. Качество функциональных материалов на основе германия определяется примесным составом, однако, влияние отдельных элементов на целевые свойства до конца не выяснено, поэтому важно иметь наиболее полную информацию о химическом составе сырья материала. Комбинированные методики, сочетающие предварительное концентрирование примесей с возможностями инструментальных методов анализа, позволяет существенно улучшить метрологические характеристики, устранить мешающие влияния матричных компонентов, использовать представительные навески проб и достичь пределов обнаружения (ПО) аналитов на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-10}$  % мас.

Цель настоящей работы – разработка комбинированных методик анализа оксида германия с предварительным концентрированием примесей в микроволновой системе.

**Материалы и методы исследования.** В работе использовали систему микроволнового разложения MARS 5 (SEM Corporation, Matthews), автоклавы закрытого типа XP 1500 plus с вкладышами специальной конструкции (рисунок 1). Автоклавы позволяют достигать 300°C и развивать давление 54

атм. Спектрометр высокого разрешения iCAP-6500 (Thermo Scientific) с вводом проб через пневматический распылитель и распылительную камеру циклонного типа, регистрацию сигнала проводили при аксиальном обзоре плазмы в диапазоне 167–760 нм. Спектрометр 4100 MP-AES (Agilent Technologies) с вводом проб через пневматический распылитель и распылительную камеру циклонного типа, регистрацию сигнала проводили при аксиальном обзоре плазмы в диапазоне 190–780 нм. Спектральная установка с дугой постоянного тока (ДПТ) в качестве источника возбуждения, в которую входят: модернизированный спектрограф PGS-2 с решеткой 900 штр/мм, оснащенной 8-кристальной фотодиодной линейкой МАЭС; генератор Везувий. Регистрацию спектров проводили при силе тока дуги 13 А в спектральном диапазоне 205–344 нм.

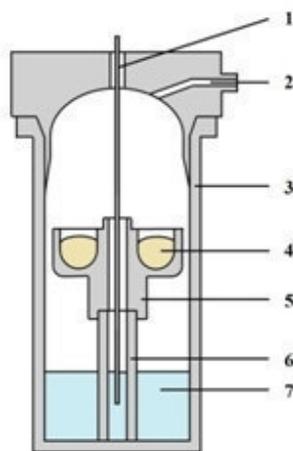


Рис. 1. Схема автоклава с вкладышем для парофазного вскрытия и концентрирования проб: 1 – датчик температуры; 2 – крышка автоклава с выходом для датчика давления; 3 – автоклав XP-1500Plus; 4 – углубление с пробой; 5 – фторопластовый вкладыш; 6 – подставка для вкладыша; 7 – реагенты

Традиционный способ отгонки основы оксид германия [2, 3] заключается в растворении навески пробы в предварительно очищенной соляной кислоте с последующей отгонкой в виде летучего  $\text{GeCl}_4$ . К недостаткам указанного способа можно отнести необходимость предварительной очистки реактивов; риск загрязнения пробы при использовании открытой системы для отделения основы; длительность процедуры. Применение парафазного разложения и отгонки в микроволновой печи Mars 5 с использованием фторпластового вкладыша [1] позволит устранить или нивелировать перечисленные недостатки. Перевод германия в газовую фазу реализуется без контакта проб с раствором кислот, что позволяет использовать реактивы марки ос.ч. без дополнительной очистки.

**Результаты.** Известно, что германий имеет следующие летучие галогениды:  $\text{GeF}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeBr}_4$ ,  $\text{GeI}_4$  при этом  $\text{GeF}_4$  и  $\text{GeCl}_4$  имеют самые низкие температуры кипения [4]. В качестве галогенирующих агентов были использованы растворы марки ос.ч.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ . Как показали исследования, для оксид германия наиболее перспективно использование соляной кислоты. Остаточное содержание германия после цикла отгонки не превышает 2 % от исходного количества (1,4% при пересчёте на оксид), тогда как при использовании фтористоводородной кислоты оксид германия полностью растворяется в конденсированных парах  $\text{HF}$  (прозрачный раствор в ячейках 5), однако 92–98% германия от исходного количества остаётся в ячейки после процедуры упаривания. Содержание германия в концентрате

определяли методами атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно связанной плазмой и микроволновой плазмой по образцам сравнения на водной основе, приготовленным из одноэлементного раствора ( $C_{Ge} = 1000 \text{ ppm}$ ) в стандартных условиях, рекомендованных производителем. Полученный концентрат представляет собой бесцветный раствор объёмом 2–3 мл.

При выборе оптимальных условий отгонки германия были применены различные режимы нагрева автоклавов. Максимальная температура нагрева –  $180^\circ\text{C}$ , нагрев осуществляли в 1, 2 и 3 стадии с разной продолжительностью (20–50 мин) и значением температуры (80– $180^\circ\text{C}$ ). Наиболее эффективным оказался режим с общим временем 75 мин, включающим две стадии нагрева – 10 мин при  $80^\circ\text{C}$ , 50 мин при  $180^\circ\text{C}$ .

Для изучения поведения аналитов во время отгонки выполнен эксперимент «введено-найдено», содержание введенных примесей на уровне  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5} \%$  мас, измерения проводились методом атомно-эмиссионной спектromетрии с дугой постоянного тока. Концентрат после отгонки упаривали на графитовом порошке, содержащем 4% мас. NaCl. ОС для построения градуировочных графиков готовились на основе графитового порошка с введенными примесями из растворов многоэлементных стандартов.

В результате выполненных экспериментов было показано, что аналитическая открываемость аналитов не ниже 80 % и для большинства близка к 100 %. В концентрате сохраняется 45 элементов-примесей (Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Pb, Sb, Sc, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, W, Y, Yb, Zn, Zr) с пределами обнаружения в интервале  $5 \cdot 10^{-8}$ – $4 \cdot 10^{-5} \%$  мас.

**Заключение.** Парофазное разложение и отгонка основы германия в микроволновой печи в виде летучего тетрахлорида германия позволили сократить общее время анализа; использовать реактивы марки ос.ч. В сравнении с опубликованной методикой [2] расширен список определяемых элементов-примесей. Пределы обнаружения сопоставимы с методикой [2], для снижения ПО до  $n \cdot 10^{-8}$  и ниже целесообразно увеличивать исходную навеску образца.

В настоящее время авторы проводят оценку правильности определения примесей описанной комбинированной методики с использованием атомно-эмиссионной спектromетрии с дугой постоянного тока; исследуют возможности по снижению пределов обнаружения. Проводят работы по оценке аналитических возможностей описанной комбинированной методики с использованием атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно связанной плазмой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаверина А.В. Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов: дис. канд. хим. наук. – Новосибирск, 2016. – 144 с.
2. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Определение примесей в высокочистом диоксиде германия атомно-эмиссионным спектральным методом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – № 1. – С. 7–10.
3. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
4. Курс неорганической химии. Том 1 / Под ред. А.В. Новоселовой – М.: ИИЛ, 1963. – 922 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

А.А. Гуцалова, А.А. Березовская, Д.Н. Лыткина

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [nastya\\_w@bk.ru](mailto:nastya_w@bk.ru)

**INVESTIGATION OF THE POROSITY OF CERAMIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON  
HYDROXYAPATITE AND BIODEGRADABLE POLYESTERS**

A.A Gutsalova, A.A. Berezovskaia, D.N. Lytkina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [nastya\\_w@bk.ru](mailto:nastya_w@bk.ru)

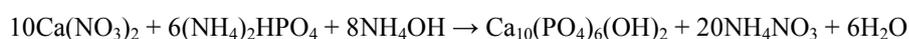
***Abstract.** In the present study, we obtained porous composite materials based on biodegradable polymers and hydroxyapatite (HA) ceramics with different mass ratio of components. Special properties of porous materials allow to solve the most complicated problems in the field of bone tissue engineering. The characteristics of micro- and mesoporosity were investigated using low-temperature nitrogen adsorption. An experiment on the formation of a calcium-phosphate layer on the surface of samples in a SBF-solution was performed. The surface morphology of the composites throughout the experiment was investigated by SEM.*

**Введение.** В настоящее время происходит стремительное развитие научных исследований и технологических разработок в области биоматериалов для замены костной ткани. Синтетические биоматериалы включают следующие категории: металлы, полимеры, керамику и композиты. Композиты являются относительно новым классом синтетических биоматериалов.[1]

Важным принципом при создании биоматериалов для имплантации является воспроизведение основных характеристик натуральной костной ткани, так как именно уникальное строение кости (химический состав, морфология и структура) оказывает сильное влияние на процессы регенерации.

Для разработки композиционного материала нами выбраны гидроксиапатит (ГА) и сополимер лактида и гликолида (СЛГ). Выбор гидроксиапатита обусловлен близостью химического состава к неорганической компоненте кости. Введение сополи(лактид-гликолид)а – биосовместимого, биодegradируемого полимера – позволит улучшить механические свойства керамики ГА. Смешивание компонентов в твердом состоянии или в растворе с последующим прессованием позволит получить композиционные материалы с необходимым набором свойств, от которых напрямую зависит адгезия клеток костной ткани и остеокондукция: открытая пористость, шероховатость и гидрофильность поверхности.

**Экспериментальная часть.** Синтез гидроксиапатита осуществляли жидкофазным методом с использованием СВЧ-излучения при pH~11 по схеме:



Сополимер лактид-гликолид получали методом ионной полимеризации с раскрытием цикла из L-лактида и гликолида. Композиционные материалы были получены по методике, описанной ранее [2].

Исследование микро- и мезопористости композитов проводили на анализаторе удельной площади поверхности. Micromeritics 3Flex, в качестве газа использовали азот. Исследование мембранных свойств композитов проводили на диффузионной ячейке Франца с родамином В. Концентрацию родамина В определяли на спектрофлуориметре RF-5301 SHIMADZU.

Биомиметические свойства композитов оценивали в модельном *SBF*-растворе. Образцы выдерживали в *SBF*-растворе при 37°C в течение 28 дней, ежедневно измеряя суммарную концентрацию ионов кальция и магния и обновляя раствор по методике, предложенной в статье Kokubo [3]. Морфологию поверхности композитов наблюдали с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi TM – 3000.

**Результаты и их обсуждение.** Варьируя содержание хлорида натрия на первом этапе, получили линейку композитов с различной пористостью. Соотношение компонентов определяли гравиметрически.

Таблица 1

Соотношение компонентов в композитах

Условное обозначение композита	Соотношение ГА:NaCl, масс % в подложках	Соотношение ГА:СЛГ, масс % относительно массы конечных композитов
K1	90:10	95:5
K2	75:25	97:7
K3	50:50	83:17

Методом низкотемпературной адсорбции азота определены значения удельной поверхности композиционных материалов и ГА (табл. 2). Удельная поверхность в линейке композитов уменьшается от K1 к K3, что связано с более равномерным покрытием изнутри подложек и заполнением части микро- и мезопор. Измерение шероховатости поверхности контактным методом показало, что среднее арифметическое отклонение профиля  $R_a$  возрастает от K1 к K3 за счёт увеличения пористости поверхности.

Таблица 2

Некоторые характеристики поверхности композитов

Образец	$S_{уд.}, м^2/г, \Delta \pm 10 \%$	$R_a, мкм$
K1	12,7	$1,22 \pm 0,35$
K2	0,5	$2,16 \pm 0,30$
K3	0,2	$6,34 \pm 1,20$

Открытая пористость подтверждается экспериментом на диффузионной ячейке Франца, при этом коэффициент диффузии при пропитке композитов полимером уменьшается в 2-3 раза, что соответствует уменьшению пористости при пропитке.

Таблица 3

Характеристика диффузии композитов и гидроксиапатитных подложек

Образец	K1	K2	K1 (ГА)	K2 (ГА)
Коэффициент диффузии, $D \times 10^{-7}, [м^2/с]$	0,66	1,10	1,10	3,29

По результатам выдерживания композитов в растворе SBF построили кинетические кривые зависимости кумулятивной суммарной концентрации ионов кальция и магния на поверхности подложек ( $C$ , моль/л;  $\tau$ , сут). Видно, что в течение эксперимента менялась скорость осаждения фосфатов кальция и магния, что связано со сложным механизмом осаждения кальций-фосфатного слоя и требует более глубокого исследования. Микрофотографии показывают, что уже через 7 дней на поверхности композитов формируются сферические частицы фосфатов кальция.

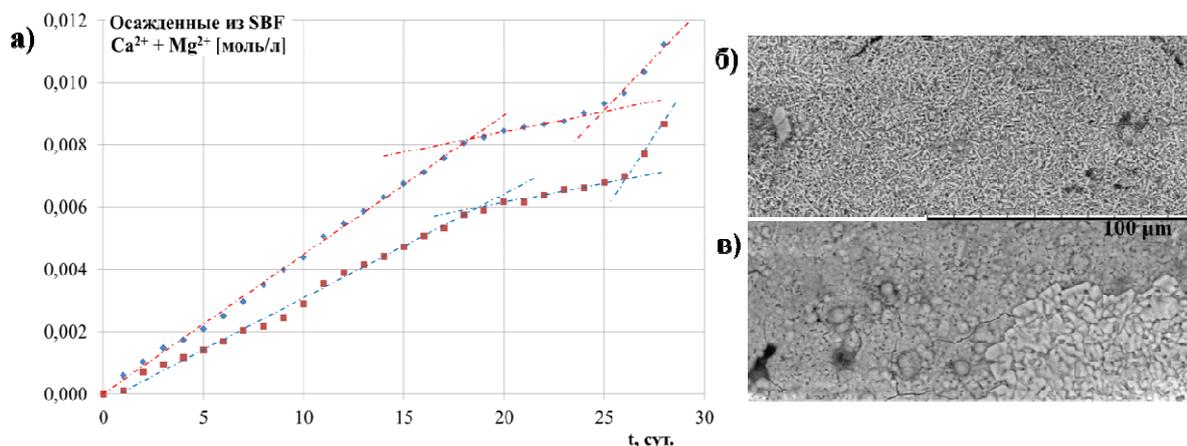


Рис. 1. а) кинетические кривые осаждения ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ; б, в) микрофотографии поверхности композита K2 в начале эксперимента и через 7 суток

**Выводы.** Таким образом получены пористые композиционные материалы на основе гидроксиапатита и сополимера лактида и гликолида с различным соотношением компонентов. Подтверждена открытая пористость образцов на диффузионной ячейке Франца, установлена зависимость изменения характеристик микро- и мезопористости, а также шероховатости поверхности от содержания СЛГ. Исследованы биомиметические свойства композиционных материалов, все композиты линейки K1-K3 участвуют в формировании кальций-фосфатного слоя на своей поверхности, что предположительно способствует остеокондукции на поверхности материала.

Работа выполнена при поддержке Научного фонда Д.И. Менделеева Томского государственного университета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. – М.: Техносфера, 2007. – 235 с
2. Lytkina D., Berezovskaya A., Korotchenko N., Kurzina I., Kozik V. Preparation of composite materials based on hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer // AIP Conference Proceedings. - 2017. - Vol. 1899. - № 1. - P. 020015-1-020015-6.
3. Kokubo T. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity // Biomaterials. – 2006. – V. 27. – № 15. – С. 2907–2915.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ  
КОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГРАДАЦИИ ЭОЗИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА**

А.А. Дамзина, О.А. Шашкина

Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [anna.damzina@yandex.ru](mailto:anna.damzina@yandex.ru)

**INVESTIGATING PHOTO-CATALYTIC ACTIVITY OF METAL-CERAMIC COMPOSITES IN  
EOSIN DEGRADATION USING COMPLEX IRON COMPOUNDS**

A.A. Damzina, O.A. Shashkina

Scientific Supervisor: Ph.D., Asst. Prof. L.N. Skvortsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [anna.damzina@yandex.ru](mailto:anna.damzina@yandex.ru)

***Abstract.** Iron-containing metal-ceramic composites based on silicon nitrides, titanium, and sialon were investigated in terms of their phase composition, as well as identification and evaluation of acid-base surface centers. It is shown that the base Lewis centers and the acid centers of Brensted are prevalent on the surface of the materials. The photocatalytic activity of composites was examined in the process of eosin degradation in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and EDTA. The composites based on nitrides of silicon and titanium demonstrate the highest activity under ferric complex system conditions.*

**Введение.** Одной из острых экологических проблем современности является загрязнение объектов окружающей среды растворимыми органическими веществами (РОВ). Наиболее перспективными методами очистки сточных вод являются деструктивные методы с использованием высокой окислительной способности гидроксильных радикалов. Высокую активность в процессах окисления РОВ при воздействии УФ излучения и экономическую привлекательность имеют экологически безопасные Fe-содержащие катализаторы. Показана эффективность железосодержащих металлокерамических композитов (МКК) на основе нитридов кремния и бора для деструкции РОВ (щавелевая кислота, фенол, формальдегид) в условиях УФ излучения [1]. Композиты являются донорами железа для создания в растворе при внесении реагентов-активаторов (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) различных фотокаталитических систем. Растущий интерес наблюдается к использованию системы фото-Фентона (Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/УФ). Однако недостатком процесса является строгое требование pH 2–4. Представляет интерес исследовать активность комплексных соединений железа, которые могут быть эффективны в нейтральной среде. В работе [2] показано, что комплексы Fe(III)/ЭДТА активны в гомогенном катализе в области 6<pH<8.

**Цель работы:** оценка фотокаталитической активности железосодержащих металлокерамических композитов с добавкой ЭДТА в процессе деградации эозина.

**Материалы и методы исследования.** Изучены МКК на основе нитридов кремния, сialона и титана, полученные азотированием ферросиликоалюминия с добавками шунгита или металлического титана методом самораспространяющегося синтеза: Ш1 – 10 % шунгита, Ш2 – 20 % шунгита, РА-14 – 15

% титана, РА-15 – 20 % титана. Методом рентгеновской дифракции исследован фазовый состав образцов, индикаторным методом Гаммета и Танабэ установлены поверхностные кислотно-основные центры. В качестве органического загрязнителя выбран эозин, который является фотосенсибилизатором. Оценку степени деградации эозина в водном растворе проводили спектрофотометрическим методом при  $\lambda=515\text{nm}$  на спектрофотометре ПЭ-5400 В. Исследование эозина в качестве фотосенсибилизатора процесса генерирования водорода из гидразина осуществляли методом газовой хроматографии.

**Результаты.** В таблице 1 представлен фазовый состав исследуемых образцов. Установлено, что в композите Ш1 доминирует фаза нитрида кремния, а в композите Ш2 – силана. Добавка шунгита способствует образованию карбида кремния (SiC), характеризующегося полупроводниковыми свойствами. Образцы РА-14 и РА-15 на основе нитридов кремния и титана отличаются разным соотношением основных фаз: в МКК РА-14 преобладает  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , а в РА-15 – TiN.

Таблица 1

Фазовый состав МКК и содержание Fe по результатам микрорентгенспектрального анализа

Композит	Ш1	Ш2	РА-14	РА-15
Фазовый Состав	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , $\alpha\text{-Fe}$ , $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , SiC, $\text{Fe}_x\text{Si}_y$	$\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , $\alpha\text{-Fe}$ , SiC, $\text{Fe}_x\text{Si}_y$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , TiN, Fe, $\text{Fe}_x\text{Si}_y$	TiN, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , Fe, $\text{Fe}_x\text{Si}_y$
w(Fe), %	1,8-2,6	2,6-2,7	2,9-4,1	2,0-4,7

С целью установления количества поверхностных центров определённой кислотности построены кривые распределения центров адсорбции (РЦА) с использованием 16 индикаторов со значением рКа в интервале  $-0,29\dots+12,80$ . Для идентификации РЦА композитов Ш1 и Ш2 изучены кислотно-основные свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и металлического железа (рис. 1).

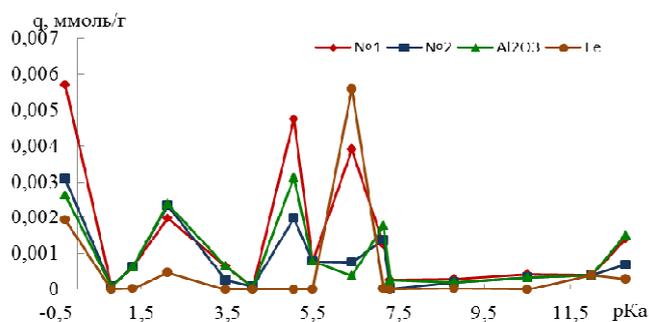


Рис. 1. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности композитов и их отдельных фаз

В композите Ш1 наблюдается большее количество основных центров Льюиса ( $\equiv\text{N}$ ) и кислотных центров Бренстеда ( $\text{SiO-H}^{\delta+}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ). Наибольшее количество центров сформировано фазой металлического железа ( $\text{pKa} = 6,4$ ). Распределение центров адсорбции ( $\equiv\text{Al}$ ;  $\text{AlOH-H}^{\delta+}$ ;  $\text{AlO:H}^{\delta-}$ ) по поверхности композита с преобладающей фазой  $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  (Ш2) коррелирует с РЦА на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что указывает на доминирующее участие алюминия и кислорода в их формировании.

На рис. 2 приведены результаты исследования активности композитов в процессе деградации эозина в условиях системы фото-Фентона и феррикомплексонатной. Видно, что наибольшая степень

деколоризации раствора эозина наблюдается при использовании феррикомплексонатной системы с большей концентрацией ЭДТА ( $\text{Fe}/0,2\text{MЭДТА}/0,1\text{MН}_2\text{O}_2$ ), что может быть связано с повышением реакционной способности образующегося комплекса  $\text{FeЭДТА}$ . При этом лучшие результаты (85 и 69 %) наблюдаются при использовании МКК на основе нитридов кремния и титана (РА-14, РА-15), что может быть связано с участием фазы  $\text{TiN}$ .

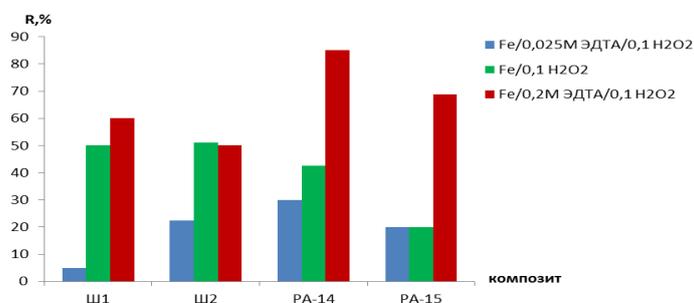


Рис.2. Степень деградации эозина с использованием различных фотокаталитических систем

В таблице 2 приведены результаты оценки фотокаталитической активности МКК в процессе генерирования водорода из гидразина с добавкой эозина. Видно, что эозин способствует значительному увеличению производительности генерирования молекулярного  $\text{H}_2$ , что, по-видимому, связано с его участием в фотосенсибилизации процесса.

Таблица 2

Результаты оценки производительности композитов в процессе генерирования водорода  
( $\text{мкмоль}/\text{г}\cdot\text{ч}$ ) из раствора гидразина ( $m_{\text{кт}} = 200 \text{ мг}$ ;  $v_{\text{р-ра}} = 20 \text{ мл}$ ;  $\tau_{\text{уф}} = 20 \text{ мин}$ )

Система\композит	Ш 1	Ш 2	РА-14	РА-15
$0,2 \text{ M N}_2\text{H}_4 + 0,001 \text{ M H}_2\text{O}_2$	376	211	25	146
$0,2 \text{ M N}_2\text{H}_4 + 100 \text{ мг/л Эозин} + 0,001 \text{ M H}_2\text{O}_2$	849	312	107	208

**Вывод.** Активность железосодержащих МКК на основе нитридов кремния, титана и силана в процессах деградации РОВ связана с участием железа в образовании фотокаталитических систем, генерирующих гидроксил-радикалы. Показано, что участие комплекса  $\text{Fe(II/III)}$  с ЭДТА значительно эффективнее в процессе образования  $\text{OH}$ -радикалов, чем аквакомплексов  $\text{Fe(II/III)}$ .

Исследования проведены при поддержке проекта РФФИ №16-03-00635 а.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skvortsova L.N., Chuklomina L.N., Mokrousov G.M., Batalova V.N., Wu J.J. Catalytic Oxidation of Phenol in the Presence of Iron-containing Composites Based on Silikon and Boron Nitrides // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. Vol. 85. N 1. P. 2021-2025.
2. Сычев А. Гомогенный катализ соединениями железа / А. Сычев, В. Исак. – Кишинев, 1988. – 214 с.

**ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА V - 4TI - 4CR, МЕТОДОМ СПЕКАНИЕ ПРИ ТЕМПЕРАХ 1600 - 1800 °С**

Т.В. Демент, Н.А. Каракчиева

Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. И.А. Курзина

Томский Государственный Университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [tarasevi416@mail.ru](mailto:tarasevi416@mail.ru)

**OBTAINING OF V-4TI-4CR ALLOYS, SOLVING METHOD AT TEMPERERS 1600 - 1800 °С.**

T.V. Dement, N.A. Karakchieva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, 634050

***Abstract.** In this paper, was considered the preparation of vanadium alloys by the powder metallurgy method. Samples of vanadium alloys of different compositions were obtained (V = 4.3% Ti = 4.2% Cr, V = 4.5% Ti = 4.4% Cr, V = 4.7% Ti = 4.6% Cr, V-4.9% Ti-4.8% Cr, V -5% Ti-5% Cr). X-ray phase studies of the samples showed that all phases of the vanadium alloy contain 3 phases. The morphology of the surface of the samples and the average grain size were investigated using SEM.*

**Введение.** Существующие и применяемые в настоящее время материалы имеют ограничения по ряду характеристик и не позволяют максимально полно реализовать возможности энергетических установок нового поколения. Так, материал оболочек тепловыделяющих (ТВЭЛ) и других ответственных элементов активной зоны реакторов на быстрых нейтронах (БР) нового поколения для работы в режиме замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) должен обеспечить их надежную и безопасную эксплуатацию при максимальном выгорании топлива до 20 % тяжелых атомов, при повреждающей дозе до 180-200 сна, при температурах 370 – 700 °С и иметь предел длительной прочности  $\sigma_{10000}^{600} \geq 100$  МПа.

Поэтому создание нового материала, одновременно обладающего высокой жаропрочностью, радиационной и коррозионной стойкостью является актуальным.

Как показали исследования [1-3], в качестве конструкционных материалов для реакторов на быстрых нейтронах наиболее перспективными являются сплавы на основе ванадия с титаном и хромом. Сплав V-Ti-Cr обладает высоким значения прочностных свойств до 800 °С, низким уровнем наведенной радиоактивности и быстрым ее спадом, низким остаточным тепловыделением, высоким значением параметра термостойкости и высокой радиационной стойкостью.

В настоящее время для получения ванадиевых сплавов высокой чистоты применяется метод вакуумной дуговой гарнисажной плавки (ВДГП) разработанный авторами [4]. Задачей, решаемой с помощью данного метода, является получение высококачественных слитков сплавов ванадия с титаном и хромом, исключаяющее необходимость формирования расходоуемого электрода из шихтовых материалов или их компактирования и обеспечивающее снижение трудозатрат в 1,22 раза. Недостатком данного способа являются значительные потери массы закладываемого материала, они составляют 33%.

Методом спекания порошков достигается высокая чистота получаемых сплавов, а так же за счет всестороннего прессования и подбора оптимальной температуры спекания, происходят минимальные потери сплава на выходе закладываемого сплава, они составляют менее 5%.

**Материал и методы исследования.** Для получения ванадиевого сплава, был использован: порошок ванадия (ВЭЛ – 1); порошок титана (ПТС – 1); порошок (ПХ1М) с суммарным содержанием примесей не более 1,5 % мас. Для получения ванадиевого сплава, был проведен двухступенчатый нагрев образцов с температурой нагрева 350 °С, с последующим отжигом в течении 2 часов при температуре 1700 °С (таблица 1).

Таблица 1

Стадии спекания ванадиевого сплава

T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	Время, ч:мин:сек	Скорость нагрева, °С/ч
1. 20 °С	350 °С	00:38:40	512
2. 350 °С	1700 °С	02:38:12	512
3. 1750 °С	1700 °С	01:00:00	
		Общее: 4:16	-

Съемки образцов для рентгеноструктурного анализа проводили на дифрактометре ДРОН–3М при напряжении 30 кВ с автоматическим сканированием рентгеновского пучка в интервале углов 18–150 градусов в фильтрованном монохроматизированном Cu–K<sub>α</sub> излучении.

Исследования методом РЭМ выполняли на сканирующем электронном микроскопе QUANTA 200 3D FEI при ускоряющем напряжении 35 кВ и рабочих увеличениях 50–10000 крат. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе ЭМ–125 при ускоряющем напряжении 125 кВ. Рабочее увеличение в колонне микроскопа в зависимости от задачи исследования – от 10000 до 52000 крат.

**Результаты и их обсуждение.** В процессе изготовления ванадиевых сплавов, были получены образцы с разными химическими составами. Были проведены: исследования химического состава и морфологического строения сплавов; рентгенодифракционные исследования.

В ходе работы предполагалось получить ванадиевые сплавы следующих составов: V – 4,3 % Ti – 4,2 % Cr (далее образец №1), V – 4,5 % Ti – 4,4 % Cr (далее образец №2), V – 4,7 % Ti – 4,6 % Cr (далее образец №3), V – 4,9 % Ti – 4,8 % Cr (далее образец №4), V – 5 % Ti – 5 % Cr (далее образец №5). Однако после прессования, спекание и отжига, химический состав некоторых ванадиевых сплавов отклонился от заданного.

Для определения фазового состава, были проведены рентгенодифракционные исследования сплавов, которые подтвердили, что во всех образцах ванадиевого сплава присутствует 3 фазы. На рисунке 1 представлена рентгенограмма сплава V – 4,9 % Ti – 4,8 % Cr в отожженном состоянии.

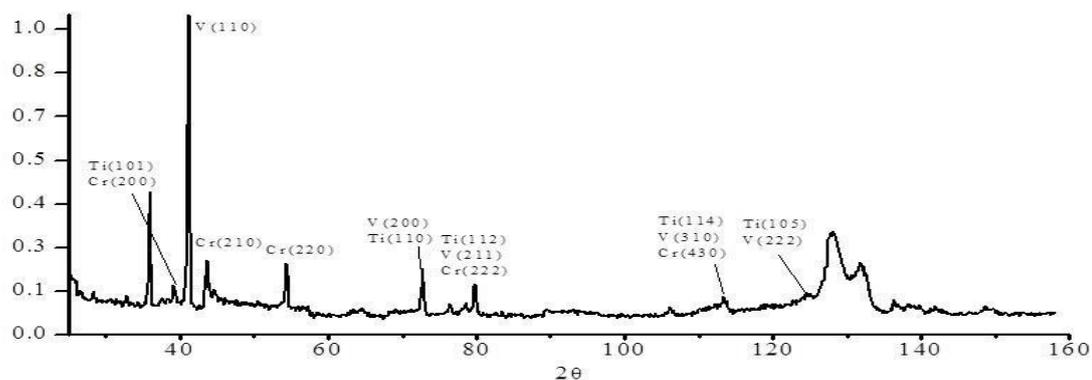


Рис. 1. Рентгенограмма ванадиевого сплава №4

Из рисунка 1 видно, что на рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы, как твердого раствора ванадия, так и дифракционные максимумы титана и хрома. С помощью растровой электронной микроскопии, были определены средние размеры зерен, а так же был проведен спектральный анализ сплавов.

Размеры зерен ванадиевых сплавов разных состав оказались примерно одинаковые. Фракционное распределение зерен по размерам, ванадиевых сплавов разных составов представлено на рисунке 2.

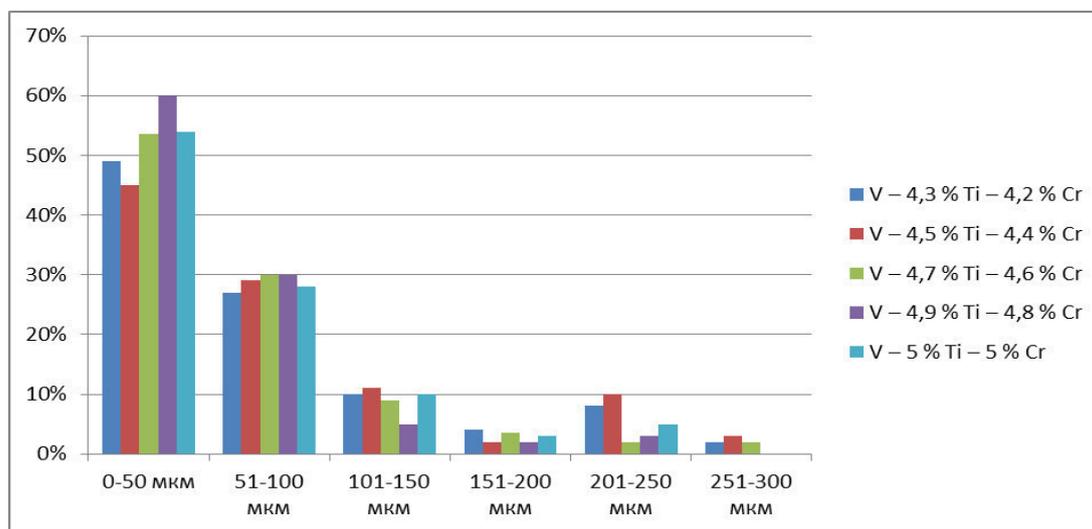


Рис. 2. Фракционное распределение зерен по размерам, ванадиевых сплавов разных составов

Таким образом, наиболее мелкозернистую структуру имеет сплав V – 4,9 % Ti – 4,8 % Cr, 90 % зерна которого имеют размер  $\leq 100$  мкм.

**Заключение.** Методом порошковой металлургии были получены образцы ванадиевых сплавов, потеря массы на выходе составила менее 5%, с помощью рентгенофазового анализа и растровой микроскопии был определен состав с наиболее мелкозернистой структурой.

В дальнейших исследованиях планируется произвести испытания механических свойств образцов, до и после облучения тяжелыми нейтронами.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0123, идентификатор RFMEFI57517X0123.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ефимов Ю.В., Барон В.В., Савицкий Е.М. Ванадий и его сплавы // Изд-во «Наука», 1969. – 254 с.
- 2 Сайт «Все о металлургии - применение ванадия». Дата обновления: 04.02.20015. URL: <http://metal-archive.ru/vanadiy/950-primenenie-vanadiya.html> (дата обращения: 02.02.2018).
- 3 Черноусов, П. И. Ванадий: производство, потребление, структура рынка // Снабженец. – 2005. – 4. – С. 124 – 129.
- 4 Патент. RU 2167949. Способ получения слитков из сплавов на основе ванадия с титаном и хромом вакуумной дуговой гарнисажной плавкой. – 2001.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ  
УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ  
БИФЕНИЛОВ**

М.А. Дорошенко

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. А.Г. Каренгин  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: lihac1997@gmail.com

**MODELING AND RESEARCHING THE PROCESS OF PLASMACHEMICAL RECYCLING OF OIL  
WASTES BASED ON POLYCHLORINATED BIPHENYLS**

M.A. Doroshenko

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD A.G. Karengin  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: lihac1997@gmail.com

***Abstract.** Theses represents results on thermodynamic simulation of plasmachemical recycling of dielectric oil wastes in air plasma in form of water-organic compositions having optimal composition, lower calorific value minimum 8,4 MJ/kg and adiabatic combustion temperature minimum 1200 °C.*

**Введение.** В последние годы уделяется повышенное внимание группе стойких органических загрязнителей (СОЗ), которые воздействуют на среду обитания человека на чрезвычайно низком уровне. При этом полихлорированные бифенилы (ПХБ), входящие в состав трансформаторных масел, являются одними из самых распространенных СОЗ [1]. Синтез ПХБ, как и других ароматических полихлорированных соединений, приводит к образованию самых опасных из известных человечеству химических веществ. Среди них имеются 12 конгенов, воздействие которых на организм в 1997 году Всемирной организацией здравоохранения было признано аналогичным воздействию диоксинов.

Применяемые традиционные термические технологии утилизации и обезвреживания таких отходов приводят к образованию различных токсичных органических соединений (диоксины и др.), многостадийны, требуют значительных энергозатрат (до 4 МВт·ч/т) и экологически не безопасны]. Совместная плазмохимическая переработка этих отходов в виде водноорганических композиций позволит обеспечить не только снижение затрат электрической энергии на их переработку (до 0,1 МВт·ч/т), но и получение тепловой энергии для технологических и бытовых нужд (до 2 МВт·ч/т) [2].

**Методы исследования.** Жидкими горючими композициями считают композиции с низшей теплотворной способностью не менее 8,4 МДж/кг [3]:

$$Q_n^p = \frac{(100 - W - A)Q_n^c}{100} - \frac{2,5W}{100},$$

где  $Q_n^c$  – низшая теплотворная способность горючего компонента композиции, МДж/кг; W и A – содержание соответственно воды и негорючих минеральных веществ в композиции, %; 2,5 – скрытая теплота испарения воды при 0 °С, МДж/кг.

Как показали опыты по сжиганию жидких горючих отходов различных органических веществ, достаточное и полное их сгорание в камерах с небольшими потерями тепла наблюдается у отходов, имеющих адиабатическую температуру горения  $T_{ад} \geq 1200$  °С [4]:

$$T_{ад} = \frac{Q_n^p + c_{отх} \cdot t_{отх} + \alpha \cdot v_{ок}^0 \cdot c_{ок} \cdot t_{ок}}{v \cdot c},$$

где  $c_{отх}$  – средняя массовая теплоемкость жидкой композиции, кДж/(кг·град);  $t_{отх}$  – температура жидкой композиции, °С;  $\alpha$  – коэффициент расхода окислителя;  $v_{ок}^0$  – теоретический расход окислителя, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $c_{ок}$  – средняя массовая теплоемкость окислителя, (кДж/м<sup>3</sup>/град);  $t_{ок}$  – температура окислителя, °С;  $v$  и  $c$  – соответственно удельный объем и удельная равновесная теплоемкость продуктов плазмохимической утилизации отходов в виде водно-органических композиций, м<sup>3</sup>/кг и МДж/(м<sup>3</sup>·град).

В таблице 1 представлен состав отработанных трансформаторных масел (ОТМ).

Таблица 1

Состав отработанных трансформаторных масел

Совтол-1		Совтол-2		Совтол-3	
C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl, %	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> , %	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> , %	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> , %	C <sub>12</sub> HCl <sub>9</sub> , %	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> , %
75	25	75	25	75	25
64	36	64	36	64	36
90	10	90	10	90	10

На рисунке 2 показано влияние содержания ОТМ и воды на адиабатическую температуру горения водно-органических композиций различного состава.

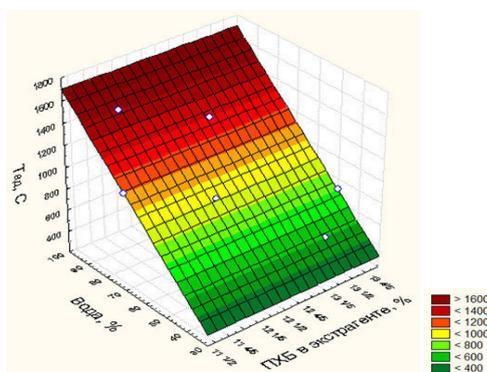


Рис. 1. Влияние содержания ОТМ и воды на адиабатическую температуру горения водноорганических композиций

В результате проведенных теплотехнических расчетов определены оптимальные по составу водноорганические композиции (ВОК) с максимальным содержанием ОТМ, имеющие  $T_{ад} \geq 1200$  °С: ВОК-1 (70 % Вода : 30% Совтол-1); ВОК-2 (70 % Вода : 30% Совтол-2) и ВОК-3 (70 % Вода и 30% Совтол-3). Для определения оптимальных условий процесса проведены расчёты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазмохимической утилизации ОТМ в виде композиций ВОК. Расчёты проведены при атмосферном давлении (0,1 МПа), широком диапазоне температур (300÷4000) К и для различных массовых долей воздушного плазменного теплоносителя 10÷90 %. При этом, для этих композиций подбиралась такая минимальная массовая доля воздуха, которая не допускала

образования в конденсированной фазе углерода C(c) в продуктах плазменной утилизации. Для расчётов использовалась лицензионная программа «TERRA».

На рисунке 1 показано влияние температуры на равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазмохимической утилизации ОТМ в виде композиции ВОК-2 при массовой доле воздуха 50 %.

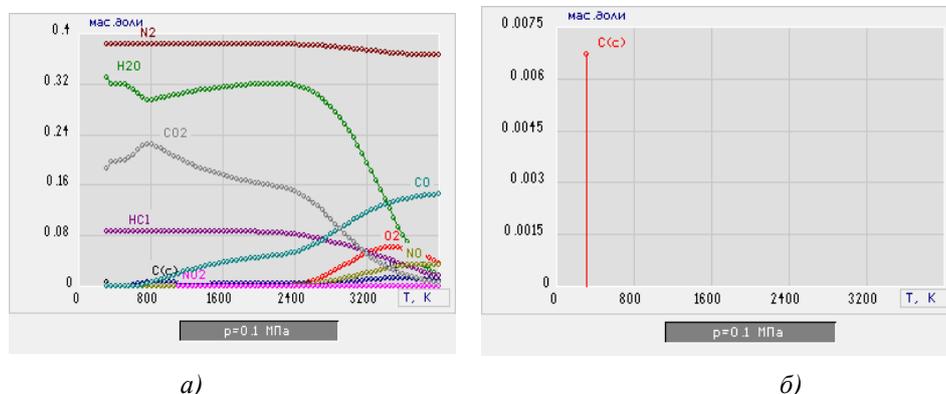


Рис. 1. Влияние температуры на равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазмохимической утилизации ОТМ в виде композиции ВОК-2 в воздушной плазме: (50 % Воздух: 50 % ВОК-2)

Повышение массовой доли воздуха свыше 50 % не приводит к образованию C(c), а снижение приводит к резкому увеличению массовой доли C(c). Аналогичные результаты получены для плазмохимической утилизации БУТМ в виде композиций ВОК-1 и ВОК-3.

**Закключение.** Плазмохимическая утилизация является эффективным методом решения проблемы накопления и переработки хлорорганических отходов. По результатам проведенных исследований могут быть рекомендованы для практической реализации плазмохимической утилизации ОТМ в воздушной плазме следующие условия:

1. 50 % Воздух : 50 % ВОК-1 (70 % Вода : 30% Совтол-1).
2. 50 % Воздух : 50 % ВОК-2 (70 % Вода : 30% Совтол-2).
3. 50 % Воздух : 50 % ВОК-3 (70 % Вода и 30% Совтол-3).

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании технологии плазмохимической утилизации ОТМ в виде оптимальных по составу водноорганических композиций.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбунова Т.И., Первова М.Г., Забелина О.Н., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. Полихлорбифенилы: Проблемы экологии, анализа и химической утилизации-Отв. ред. В.Н. Чуприн. – М.: КРАСАНД; Екатеринбург: Уро РАН, 2011. – 400 с.
2. Каренгин А. Г. , Каренгин А. А. , Ковалев А. В. , Новоселов И. Ю. Расчет и оптимизация процесса плазменной утилизации горючих отходов переработки отработавшего ядерного топлива // Известия вузов. Физика. - 2014 - Т. 57 - №. 2/2. - С. 31-34.
3. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П.. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ НА СВОЙСТВА АЛЮМОХРОМОВОГО  
КАТАЛИЗАТОРА**

М.В. Евдокимов, А.А. Мерк

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Мамонтов

Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [chem.evdokimov@yandex.ru](mailto:chem.evdokimov@yandex.ru)

**EFFECT OF COPPER ADDITION ON THE PROPERTIES OF CHROMIA-ALUMINA CATALYST**

M.V. Evdokimov, A.A. Merk

Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [chem.evdokimov@yandex.ru](mailto:chem.evdokimov@yandex.ru)

***Abstract.** The aim of present work is to study the effect of copper addition on the properties of chromia-alumina catalysts for dehydrogenation of light paraffin hydrocarbons. A series of chromia-alumina catalyst with different loading of copper (0.5-5%) was prepared using a successive impregnation technique. The synthesized samples were characterized by low-temperature  $N_2$  sorption, XRD,  $H_2$ -TPR and UV-vis spectroscopy. Catalytic properties of the obtained catalysts were studied in the non-oxidative dehydrogenation of isobutene to isobutylene. It was shown that the addition of copper led to change of porous structure of catalysts and provided to the growth of catalytic activity and selectivity.*

**Введение.** В настоящее время процессы дегидрирования легких парафинов имеют большое значение для промышленности, что обусловлено ростом спроса на сырье для полимеров и продуктов органического синтеза [1]. В России в качестве катализаторов дегидрирования широко используются микросферические алюмохромовые катализаторы, применяемые в каталитическом процессе с «кипящим» слоем катализатора. Но из-за высокой абразивной активности микросфер образуется токсичная каталитическая пыль, которая загрязняет окружающую среду [2]. В зарубежных странах идет тенденция полного отказа от микросферических катализаторов. В качестве альтернативы используют оксиднохромовый катализатор в стационарном слое (процессы Catofin и Catadiene).носителем для данного катализатора служит  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , так как он обладает оптимальной пористой структурой и высокой термической стабильностью, что особенно важно, так как процесс реализуется при высоких температурах (550-650 °C). Для увеличения активности и селективности катализатора используют модификаторы. В качестве модификаторов широко применяются щелочные и щелочноземельные металлы для снижения кислотности катализатора, а также металлы VIII (Fe, Co, Ni) и IB (Cu, Ag) групп [3]. Однако влияние меди на свойства алюмохромовых катализаторов дегидрирования изобутана в изобутилен изучено мало. В связи с этим, актуальным является исследование добавок соединений меди на состояние активного компонента и каталитические свойства в реакции дегидрирования.

**Материалы и методы исследования.** В качестве предшественника носителя  $\gamma$ - $Al_2O_3$  использовали псевдобемит, полученный методом осаждения. Была синтезирована серия образцов

$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (с содержанием Cu от 0 до 5 % мас.) при пропитке бемита по влагоемкости водным раствором нитрата меди. После пропитки модификатором образцы сушили при 120 °С 12 часов и прокаливали при 750 °С в течении 6 часов. После прокаливания носитель пропитывали водным раствором оксида хрома (VI). Сушили и прокаливали в тех же условиях, что и носитель. Изучение структуры полученных катализаторов и состояния нанесённых компонентов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (-196 °С),  $\text{H}_2$ -ТПВ, РФА и ЭСДО. Каталитический эксперимент проводили на проточной каталитической установке в кварцевом трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора при 540 °С. Эксперимент длился на протяжении 3 часов со стадией регенерации воздухом и восстановлением в токе  $\text{H}_2/\text{N}_2$ .

**Результаты.** Данные низкотемпературной адсорбции азота указывают на мезопористую структуру синтезированных катализаторов. Из распределений пор по размерам установлено, что для образцов характерно наличие пор размером 2–30 нм с максимумом распределения в области 6–20 нм. Введение меди приводит к уменьшению объема пор размерам (Таблица 1), а увеличение количества меди к снижению среднего размер пор модифицированных носителей.

Таблица 1

Свойства синтезированных носителей и катализаторов

Образец	Носитель	Катализатор										
	0Cu		0,5Cu		1Cu		2Cu		2,5Cu		5Cu	
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	115	86	124	111	123	111	124	103	102	113	95	88
$V$ , см <sup>3</sup> /г	0,41	0,36	0,42	0,37	0,39	0,36	0,38	0,33	0,32	0,37	0,31	0,30
$D_{пор}$ , нм*	14,3	16,7	13,4	13,3	12,8	12,8	12,3	12,7	12,5	13,1	13,1	13,9

\*  $4 \cdot V/S_{уд}$

Последующее введение активного компонента и прокаливание приводит к дальнейшему уменьшению среднего размера и объема пор, однако характер данных структурных изменений указывает на то, что введенный Cu модификатор играет важную роль в формировании пористой структуры синтезированных катализаторов.

Химический состав образцов исследовали методом ЭСДО. Для алюмохромовых катализаторов характерно наличие нескольких форм хрома:  $\text{Cr}^{3+}$  (п.п. в области 445 нм) и  $\text{Cr}^{6+}$  (п.п. 270 и 370 нм). Так же было показано наличие нескольких форм меди: оксидов ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) (п.п. 240, 600-800 нм) и предположительно алюминатов меди ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ) (рост п.п. в области 370 нм). Согласно данным РФА, в модифицированных и не модифицированных катализаторах обнаружены рефлексы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Отсутствие рефлексов соединений хрома, меди и шпинельных фаз ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ) указывает на стабилизацию модификатора и активного компонента в высокодисперсном рентгеноаморфном состоянии.

Особенности восстановления модифицированных носителей и катализаторов исследовали методом ТПВ- $\text{H}_2$ . Из профилей ТПВ (рис. 1а) видно, что с увеличением содержания меди в катализаторе,

температура восстановления хрома смещается в область более низких температур (с 359 до 236 °С), как и температура восстановления окисленных состояний меди в структуре носителей. Данные изменения, а также вид температурного профиля указывают на различные состояния меди ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ) в составе катализаторов, что так же имеет подтверждение в результатах ЭСДО.

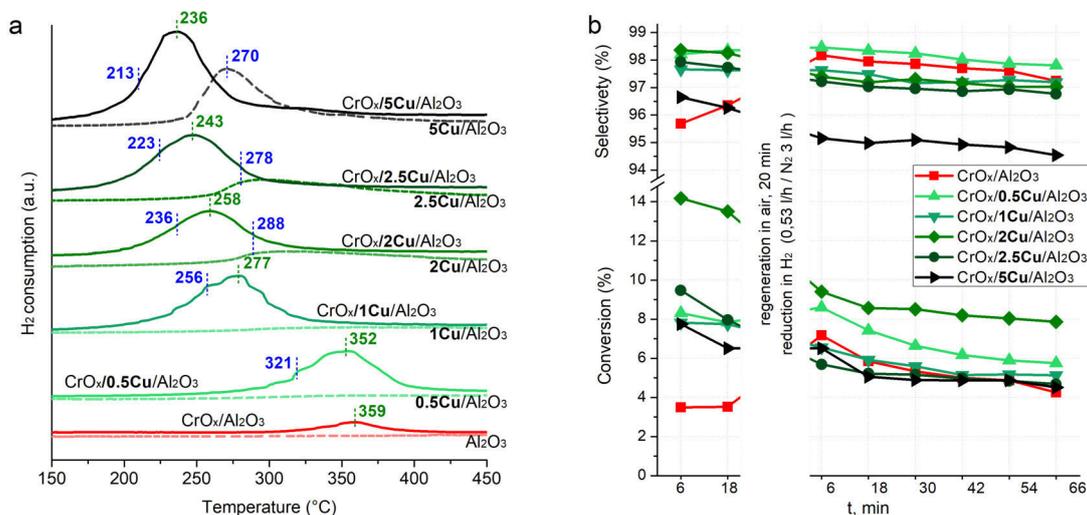


Рис. 1. профили ТПВ- $\text{H}_2$  для носителей и катализаторов (а) и зависимость конверсии и селективности от времени для катализаторов с содержанием  $\text{Cu}$  (0-5%) (б)

Из данных каталитического эксперимента (рис. 1б) видно, что модифицирование катализаторов медью приводит к росту начальной активности катализаторов (первый каталитический цикл). Введение 2 % мас. меди в состав катализатора позволяет получить катализатор с наиболее высокими значениями конверсии по сравнению с немодифицированным катализатором, и другими модифицированными катализаторами.

**Выводы.** Таким образом, на основании полученных данных, можно сделать заключение о том, что введение меди в качестве модификатора приводит к изменению текстурных характеристик носителя и катализатора. Кроме того, присутствие оксидных форм меди ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и незначительное содержание алюминатов ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ), приводит к значительному изменению восстановительной способности катализатора и, как следствие, росту каталитической активности в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен. Показано, что оптимальное содержание меди для получения активного катализатора составляет 2 % мас.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В Гетерогенный катализ // учебное пособие для вузов –М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
2. Егорова С.Р. Разработка технологии производства микросферического алюмооксидного носителя катализатора дегидрирования парафинов. Влияние фазового состава на термическую стабильность микросферических носителей / С.Р. Егорова, Г.Э. Бекмухамедов, А.А. Ламберов, Р.Р. Гильмуллин, Х.Х. Гильманов // Катализ в промышленности. – 2010. – № 6. – С. 61.
3. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов // В сб.: Промышленный катализ в лекциях. Под ред. проф. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2006. – С.87-130.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХЕМОСОРБЦИИ CO<sub>2</sub> ЛИСТОВЫМ  
ЛИТИЕВЫМ ПОГЛОТИТЕЛЕМ**

В.А. Еськов, М.Ю. Плотников, А.А. Тарова

Научный руководитель: к.т.н. Р.В. Дорохов

ОАО «Корпорация «Росхимзащита»

Россия, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 19, 392008

Email: eskov4@mail.ru

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE PROCESS OF CO<sub>2</sub> CHEMOSORPTION BY SHEET LITHIUM  
ABSORPTION**

V.A. Eskov, M.U. Plotnikov, A.A. Tarova

Scientific Supervisor: cand. of tech. sciences R.V. Dorohov

ROSHIMZASCHITA, Russia, Tambov, Morshanskoe highway, 19, 392008

Email: eskov4@mail.ru

***Abstract.** A sheet lithium absorber (LLP) was developed. The process of chemisorption of CO<sub>2</sub> by the developed absorber of LLP has been studied, for which experimental samples of the absorber, which have undergone experimental studies in a sealed chamber, were made. The studies were carried out under conditions of volumetric CO<sub>2</sub> supply to the chamber of 20 dm<sup>3</sup>/h, a temperature of 20 ° C and a relative humidity of 70%. A comparison with the lime composite absorber CO<sub>2</sub> with a polymer binder (IKS) TU 2165-301-05807954-2014 is made. Based on the results of the study, the specific sorption capacity and the specific absorption rate versus time were obtained.*

**Введение.** В сутки человек выдыхает около 1 кг углекислого газа, поэтому в замкнутых неветилируемых помещениях (космические станции, подводные лодки, убежища коллективного пользования, акваланги, камеры декомпрессии) всегда предусмотрено использование систем поглощения CO<sub>2</sub> [1].

Наиболее распространенными поглотителями CO<sub>2</sub> в системах жизнеобеспечения являются поглотители на основе оксидов и гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Удаление нерегенерируемыми поглотителями диоксида углерода из воздуха основано на процессе хемосорбции. Поглотители на основе гидроксида кальция Са(ОН)<sub>2</sub> (известковые) получили наиболее широкое распространение в связи с тем, что сырье для получения поглотителей является сравнительно недорогим и широко распространенным [2]. Основным недостатком применения гидроксида кальция является небольшая удельная емкость по CO<sub>2</sub> (у зарубежных поглотителей: «Sodasorb» - 0,0207 г/г; у модифицированного «Sodasorb» - 0,259 г/г; у «Baralume» - 0,183 г/г при времени контакта – 1,43 с) [1].

По результатам исследований, приведенных в источнике [3], емкость по CO<sub>2</sub> гидроксида лития может составлять 0,521 г/г, что почти в 3 раза превышает емкость «Baralume», в 2 раза выше, чем у модифицированного «Sodasorb» и в 25 раз выше - чем у обычного «Sodasorb».

Поэтому целью работы являлось исследование процесса хемосорбции CO<sub>2</sub> вновь разработанным листовым литиевым поглотителем (ЛЛП).

**Материалы и методы исследования.** Экспериментальные исследования проводили в герметичной испытательной камере объемом 24 м<sup>3</sup>.

Качественный состав поглотителя: лития гидроксид технический ЛГО-3 ГОСТ 8595-83; полимерный связующий материал; армирующий материал.

При проведении экспериментальных исследований в камере первоначально создали условия соответствующие режиму испытаний и представленные в таблице 1. После создания начальных условий поглотитель размещался в испытательной камере в виде «подвесных листов», представленных на рисунке 1, общая масса поглотителя составляла около 1,4 кг. Подача CO<sub>2</sub> в камеру осуществлялась с объемным расходом 20 дм<sup>3</sup>/ч, что соответствует нахождению в камере одного человека. Общее время испытаний – 8 ч.



Рис. 1. Размещение поглотителя в испытательной камере

Таблица 1

Условия проведения экспериментальных исследований

- начальная объемная доля CO <sub>2</sub> в камере	0,8 %
- температура воздуха в камере	(20 ± 2)°C
- начальная относительная влажность воздуха	(70 ± 10) %

Фиксируемые параметры:

- объемная доля CO<sub>2</sub> в камере.

При проведении эксперимента объем поглощенного CO<sub>2</sub> находили путем расчета по формуле (1):

$$V = V_k \cdot \left( \frac{C_n}{100} - \frac{C_k}{100} \right) + V_n, \quad (1)$$

где  $V$  – объем поглощенного CO<sub>2</sub>, дм<sup>3</sup>;  $V_k$  – объем камеры, дм<sup>3</sup>;  $C_n$  – начальная объемная доля CO<sub>2</sub>, %;  $C_k$  – конечная объемная доля CO<sub>2</sub>, %;  $V_n$  – объем подачи, дм<sup>3</sup>/ч.

**Результаты и обсуждения.** На рисунках 2 и 3 представлены полученные экспериментальные кривые хемосорбции в виде зависимостей удельной скорости поглощения и удельной сорбционной емкости от времени испытаний в сравнении с серийным поглотителем ИКС ТУ 2165-301-05807954-2014.

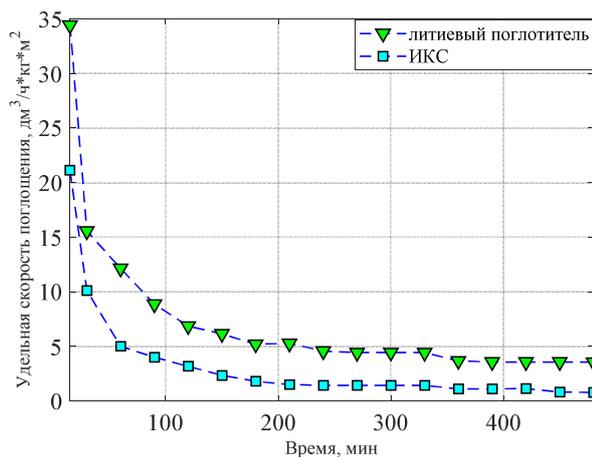


Рис. 2. Зависимость удельной скорости поглощения от времени

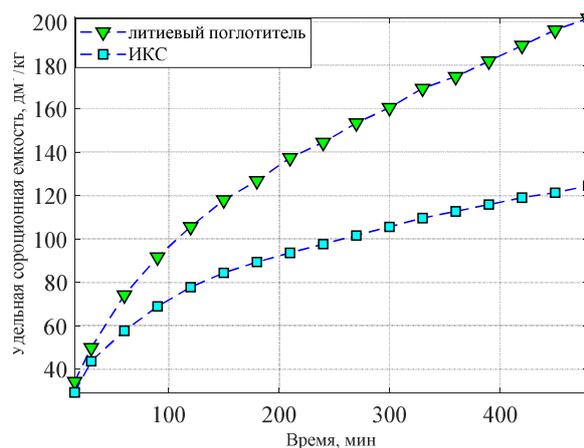
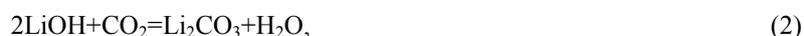


Рис. 3. Зависимость удельной сорбционной емкости от времени

Как видно из рисунка 2 изменение удельной скорости поглощения  $\text{CO}_2$  литиевым поглотителем и поглотителем типа ИКС имеет вид логарифмической кривой. При этом скорость поглощения литиевым поглотителем примерно в 2,5 раза выше, чем у ИКС. Данный факт предположительно можно объяснить более открытой пористой поверхностью и максимально развернутой поверхностью контакта листового литиевого поглотителя.

Процесс хемосорбции литиевым и кальциевым поглотителями протекает согласно уравнениям (2) и (3), соответственно:



Стехиометрическая емкость  $\text{LiOH}$  по  $\text{CO}_2$  составляет 0,9 г/г, а  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – 0,6 г/г. Таким образом,  $\text{LiOH}$  обладает большей удельной сорбционной емкостью (примерно в 1,5 раза), что соответствует данным, приведенным на рисунке 3.

**Заключение.** Исследован процесс хемосорбции  $\text{CO}_2$  из воздуха листовым литиевым поглотителем в сравнении с листовым известковым поглотителем марки ИКС. Установлено, что при объемном расходе  $\text{CO}_2$ , подаваемого в испытательную камеру,  $20 \text{ дм}^3/\text{ч}$  сорбционная емкость предложенного поглотителя по сравнению с аналогом выше в 1,5 раза, а удельная скорость поглощения - в 2,5 раза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чжао Чжо. Кинетика карбонизации безводного гидроксида лития и его моногидрата: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Москва, 2005. – 4, 18 с.
2. Суворова Ю.А. Композиционные поглотители диоксида углерода с полимерным связующим: аппаратно-технологическое оформление производства и кинетика хемосорбции: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Тамбов, 2015. – 6 с.
3. Wang T.C. Residence time and carbon dioxide scrubbing efficiency in life support systems // Aviation, space and environmental medicine. – 1981. – № 52(2). – С. 104–108.

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА  $\text{TiO}_2\text{-NiO}$  И  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$** 

Н.Т. Жиенбеков, А.О. Рогачева, А.С. Бричков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [nur160994@mail.ru](mailto:nur160994@mail.ru)

**SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF OXIDE SPHERICAL MATERIALS  
OF COMPOSITION  $\text{TiO}_2\text{-NiO}$  AND  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$** 

N.T. Zhienbekov, A.O. Rogacheva, A.S. Brichkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Kozik

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [nur160994@mail.ru](mailto:nur160994@mail.ru)

***Abstract.** Spherical oxide materials based on complex oxides of titanium, cobalt or nickel was obtained. Processing temperature of spherical materials was established by the STA method. Based on the results of XRD, phase composition of the spherical aggregates was established. The morphology of surface of spherical materials was studied by SEM method.*

**Введение.** В литературе [1] встречается информация по синтезу и использованию сферических оксидных материалов, покрытых слоем  $\text{TiO}_2$ . Сферические образцы обладают высокой каталитической активностью в реакциях окисления и восстановления органических веществ [2, 3], что является немаловажной задачей в технологических процессах. Технология получения оксидов металлов в виде сферических агрегатов в настоящее время является актуальным направлением.

Для получения новых наноструктурированных материалов на основе оксидов сложного состава актуально использовать золь-гель метод. Золь-гель синтез обладает преимуществами по сравнению с другими методами получения наноразмерных материалов, так как позволяет обеспечивать высокую чистоту синтезируемого продукта и регулировать его микроструктуру. Золь-гель синтез расширяет возможности синтеза наносистем при существенном снижении температуры их формирования, высокой химической однородности за счет равномерного распределения компонентов в золе. В данной работе описан способ получения неорганических материалов с использованием термообработки ионитов с первоначально сорбированными ионами покрытые золями  $\text{TiO}_2$ .

**Материалы и методы исследования.** Приготовление образцов  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$  и  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$  в виде сферических агрегатов осуществляли в два этапа.

На первом этапе методом сорбции в ионообменные смолы (Токем-100 и Токем-200) помещали катионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  из насыщенных растворов соответствующих солей:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , после чего образцы сушили в течение 60 мин при  $70^\circ\text{C}$ .

Второй этап заключался в приготовлении агрегативно устойчивого золя на основе тетрабутоксититана, дистиллированной воды и азотной кислоты и нанесении его на подложку.

Ионообменную смолу содержащую в себе ион металла помещали в золь на 12 ч. После чего образцы сушили при 70 °С в течение 60 мин и ступенчато прокаливали. Образцы  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$  и  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$  нагревали до 100 °С и оставляли на 30 мин, после чего нагревали до 500 °С и ступенчато прокаливали при 500 °С, 550 °С, в течение 30 минут при каждой температуре и далее при 600 °С в течение 60 минут. Образцы  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$  прокаливали при температуре 100 °С 30 мин, поднимали температуру до 350 °С и ступенчато прокаливали при температурах 350 °С, 400 °С, 450 °С по 30 мин при каждой температуре и и далее при 600 °С в течение 60 минут.

Термический анализ образцов  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$  проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter, в области температур 30-900°С со скоростью нагрева 10°С/мин. Данные получены с учетом коррекции по холостому измерению. Нагревание проводили в корундовых тиглях в атмосфере воздуха.

Фазовый состав сферических агрегатов  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$  после температурной обработки изучали на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK $\alpha$  – излучение, диапазон углов  $2\theta$  10–80°). Идентификацию продуктов синтеза проводили по международному банку данных PDF-2.

Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HITACHI TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, (электронная пушка  $5 \cdot 10^{-2}$  Па, камера для образца 30–50 Па). Съемку осуществляли после термической обработки сферического образца.

**Результаты.** По результатам термического анализа сферических агрегатов были подобраны условия для термообработки образцов. Для образцов всех составов в области 80-90 °С наблюдается небольшой экзотермический эффект связанный с удалением влаги. На термограмме образца  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$  присутствуют два интенсивных экзоэффекта при температуре 513,3 °С и 550,8 °С, что обусловлено выделением остатков бутилового спирта,  $\text{H}_2\text{O}$  и в большом количестве  $\text{CO}_2$ . Термический анализ образца  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$  показал, что в области 500 °С наблюдается основной экзотермический эффект, связанный с удалением  $\text{H}_2\text{O}$ , бутилового спирта и углекислого газа. Термограмма образца  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$  представлена экзотермическим эффектом при температуре 423,3 °С, что связано с выделением влаги, бутилового спирта и  $\text{CO}_2$  из образца. Для образца  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$  наблюдается экзотермический эффект при 359 °С, обусловленный удалением  $\text{H}_2\text{O}$ , остатков бутилового спирта и диоксида углерода.

Рентгенофазовый анализ показал что для образцов сферических агрегатов  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$ , присутствуют рефлексы для оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а для образцов  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$  обнаружены рефлексы NiO

Результаты растровой электронной микроскопии для образцов  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$  представлены на рис. 1а, 1б, 1в, 1г соответственно. Из рис. 1 видно, что покрытые золями  $\text{TiO}_2$  образцы, содержащие разные ионы металла имеют различную микроструктуру поверхности сферического образца.

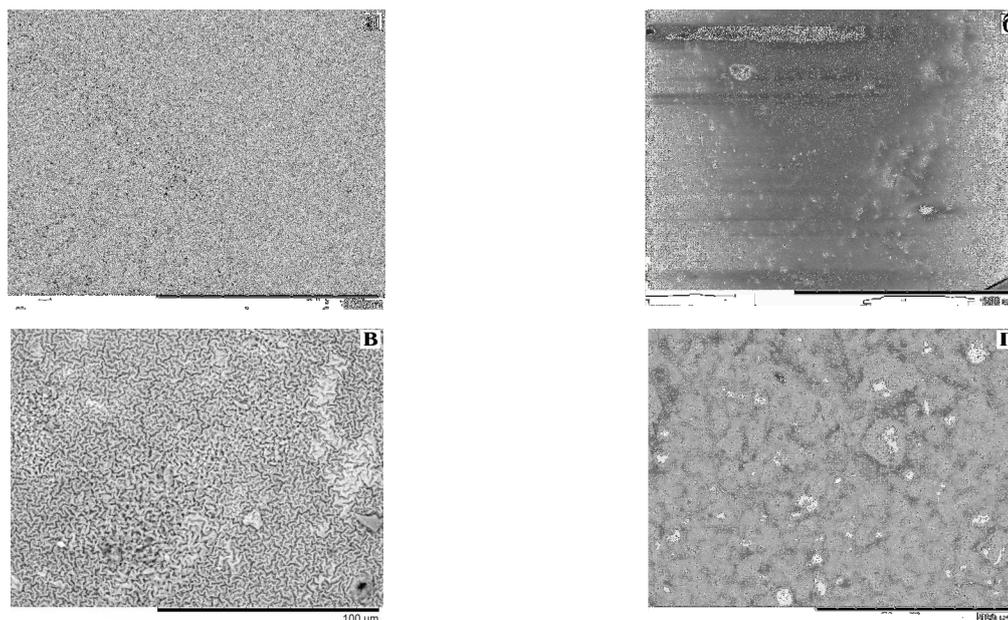


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов:  
а- $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$ , б- $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$ , в- $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$ , г- $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$

Морфология поверхности для образцов  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$ , представляет собой рельеф (рис. 1 а, в), состоящий из хребтовидных выпуклостей и впадин распределенных по всей поверхности. Наиболее сплошная структура диоксида (рис. 1 б) титана образуется на поверхности  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$ , равномерно покрывающая образец. Стоит заметить (рис. 1 г), что поверхность  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$  представлена в виде более крупных скоплений кристаллов диоксида титана, плотно прилегающих друг к другу, образуя сплошное покрытие.

**Выводы.** В работе представлен синтез оксидных материалов в виде сферических агрегатов. По результатам СТА для всех форм катионита различной структуры характерно наличие экзоэффектов в одинаковых интервалах температур для Токем-100 и для Токем-200, независимо от природы сорбируемого элемента, что указывает на одинаковый механизм термической деструкции сорбентов. Методом РФА установлен состав сферических образцов: образцы  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$ , представлены  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а образцы  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$  состоят из NiO. Морфология поверхности сферических материалов различается в зависимости от типа катионита.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O.A. Zeleke and D.-H. Kuo. A two-oxide nanodiode system made of double-layered p-type  $\text{Ag}_2\text{O}@n$ -type  $\text{TiO}_2$  for rapid reduction of 4-nitrophenol // Phys. Chem. & Chem. Phys. – 2016. – №18. – P. 4405–4414.
2. B. Cao, G. Li, and H. Li. Hollow spherical  $\text{RuO}_2@\text{TiO}_2@\text{Pt}$  bifunctional photocatalyst for coupled  $\text{H}_2$  production and pollutant degradation // Appl. Catal. B. – 2016. – №194. – P. 42–49.
3. X. Wang, J. Xue, X. Wang, and X. Liu. Heterogeneous  $\text{Ag-TiO}_2\text{-SiO}_2$  composite materials as novel catalytic systems for selective epoxidation of cyclohexene by  $\text{H}_2\text{O}_2$  // PLOS ONE. – 2017. – №12. –P. 1–16.

## ИССЛЕДОВАНИЕ Cr-Zr ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

А.В. Зубков, Т.А. Бугрова

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [zubkov.chem@gmail.com](mailto:zubkov.chem@gmail.com)

## INVESTIGATION OF Cr-Zr OXIDE CATALYSTS FOR PROPANE DEHYDROGENATION

A.V. Zubkov, T.A. Bugrova

Scientific Supervisor: Ph.D., G.V. Mamontov

Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk, Russia 634050

E-mail: [zubkov.chem@gmail.com](mailto:zubkov.chem@gmail.com)

**Abstract.** Two series of chromium-zirconium mixed oxide catalysts with different Cr/Zr molar ratio were prepared by co-precipitation method. Porous structure of catalysts was investigated by low-temperature  $N_2$  adsorption, phase composition and chromium state of catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction with  $H_2$  (TPR- $H_2$ ). The mixed catalysts were studied in non-oxidative dehydrogenation of propane at 550 °C. The catalysts obtained without ageing were shown higher activity in propane dehydrogenation due to possible higher content of reducible  $Cr^{5+/6+}$ .

**Введение.** Гетерогенные катализаторы находят широкое применение в различных отраслях химического производства. Одним из крупных промышленных процессов является каталитическое дегидрирование предельных углеводородов. Продукты дегидрирования (пропилен, изобутилен и так далее) в дальнейшем служат в качестве мономеров для производства синтетического каучука и пластмасс, синтеза высокооктановых компонентов бензина и других важных химических соединений [1]. Основными типами катализаторов для дегидрирования  $C_3$ - $C_5$  алканов являются катализаторы, содержащие  $CrO_x$  или Pt-Sn в качестве активного компонента. При этом платина является дорогостоящим и ограниченно доступным металлом, в то время как некоторые соединения хрома являются токсичными [2]. Однако альтернативные системы в значительной степени уступают «классическим» промышленным катализаторам, а в связи с ужесточением требований к экологической безопасности и энергоэффективности производств, актуальной задачей является разработка катализаторов с низким содержанием оксидов хрома, обладающих высокой активностью в реакциях дегидрирования предельных углеводородов [3]. Для получения промышленных  $CrO_x$  или Pt-Sn катализаторов как носитель используется оксид алюминия, однако главным его недостатком является высокая кислотность поверхности, которая приводит к протеканию побочных реакций. Также в качестве носителей исследуются такие системы как  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ . Среди хромсодержащих катализаторов на их основе наибольшую активность в реакциях дегидрирования проявляет оксид хрома, нанесенный на поверхность  $ZrO_2$ , что объясняется стабилизацией хрома в активном высокодисперсном состоянии [4-6]. Одним из наиболее распространенных методов получения хромциркониевых систем является метод

соосаждения. При этом влияние условий синтеза и соотношения Cr/Zr на фазовый состав и каталитическую активность таких систем в дегидрировании алканов изучено мало.

Целью данной работы является исследование влияния условий синтеза и мольного соотношения Cr/Zr смешанных Cr-Zr оксидов на физико-химические и каталитические свойства катализаторов.

**Материалы и методы исследования.** Синтез Cr-Zr оксидных катализаторов с разным мольным соотношением Cr/Zr проводили методом соосаждения. Расчетное количество  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  и/или  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  растворяли в дистиллированной воде. Осаждение проводили, добавляя по каплям концентрированный раствор  $NH_4OH$  до достижения  $pH=9$ . Для получения двух серий катализаторов осадки гидроксидов хрома и/или циркония промывали и фильтровали непосредственно после осаждения (серия «без старения») или выдерживали (старили) в маточном растворе в течение 24 часов, промывали дистиллированной водой и фильтровали (серия «со старением»). Все образцы сушили при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  в ночь и прокаливали при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 часов.

Изучение пористой структуры проводилось методом низкотемпературной сорбции азота ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) на анализаторе удельной поверхности и пористости, фазовый состав катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), особенности восстановления катализатора – методом температурно-программируемого восстановления в водороде (ТПВ- $H_2$ ). Каталитическую активность исследовали в реакции неокислительного дегидрирования пропана при  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Результаты.** Результаты исследований методом низкотемпературной адсорбции азота указывают на то, что все синтезированные катализаторы обладают мезопористой структурой. Значения удельной поверхности для двух серий смешанных оксидов, полученных со старением и без старения осадка, представлены в таблице 1. Для серии катализаторов без старения характерно изменение удельной поверхности с увеличением содержания хрома. Значения удельной площади поверхности для данных систем изменяются от  $24\text{ м}^2/\text{г}$  ( $ZrO_2$ ) до  $107\text{ м}^2/\text{г}$  ( $Cr_{10}Zr_{90}O_x$ ). Дальнейшее увеличение содержания хрома до 20 мол. % ведет к уменьшению удельной поверхности ( $77\text{ м}^2/\text{г}$  для  $Cr_{20}Zr_{80}O_x$ ). Для катализаторов, полученных без старения, наблюдалось распределение пор по размерам в диапазоне от 2 до 21 нм, при этом для серии «со старением» характерно более узкое распределение пор от 2 до 6 нм. Значения удельной поверхности для образцов со старением изменялись в диапазоне от 38 до  $62\text{ м}^2/\text{г}$ , а для  $ZrO_2(c)$  это значение составило  $5\text{ м}^2/\text{г}$ .

Согласно данным РФА, на рентгенограммах для  $ZrO_2$  и  $ZrO_2(c)$  наблюдаются рефлексы моноклинной и тетрагональной модификаций  $ZrO_2$ . Увеличение содержания хрома в катализаторе ведет к стабилизации  $ZrO_2$  преимущественно в тетрагональной модификации. При этом тетрагональная фаза  $ZrO_2$  в смешанных оксидах, полученных со старением, преобладает даже при низких содержаниях хрома, в то время как образцы  $Cr_1Zr_{99}O_x - Cr_5Zr_{90}O_x$  без старения представлены главным образом моноклинной фазой  $ZrO_2$ . Для катализаторов  $Cr_{10}Zr_{90}O_x$  и  $Cr_{10}Zr_{90}O_x(c)$  характерно присутствие только тетрагональной фазы  $ZrO_2$ , что указывает на стабилизацию хрома в рентгеноаморфных состояниях. Рефлексы фазы  $\alpha-Cr_2O_3$  наблюдаются лишь в катализаторе  $Cr_{20}Zr_{80}O_x$ , полученном без старения. Смещение рефлексов фазы  $ZrO_2$  в область больших углов при высоких содержаниях хрома в катализаторах возможно из-за встраивания ионов хрома в структуру  $ZrO_2$ .

Согласно результатам ТПВ- $H_2$  для профилей восстановления катализаторов из обеих серий характерно два широких пика поглощения водорода с максимумами температур при  $351-383\text{ }^\circ\text{C}$  и  $488-$

535 °С. Так как интенсивность этих пиков увеличивается с увеличением содержания хрома, эти пики могут быть отнесены к восстановлению  $\text{Cr}^{n+}$  из высоко валентных состояний ( $\text{Cr}^{5+/6+}$ ). Расчетное количество расхода  $\text{H}_2$  представлено в таблице 1.

Таблица 1  
Значения удельной поверхности и количество поглощенного  $\text{H}_2$  для смешанных оксидов

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$n(\text{H}_2), \text{ мкмоль}/\text{г}$	Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$n(\text{H}_2), \text{ мкмоль}/\text{г}$
$\text{ZrO}_2$	23	-	$\text{ZrO}_2(\text{с})$	5	78
$\text{Cr}_1\text{Zr}_{99}\text{O}_x$	24	241	$\text{Cr}_1\text{Zr}_{99}\text{O}_x(\text{с})$	54	334
$\text{Cr}_3\text{Zr}_{97}\text{O}_x$	76	541	$\text{Cr}_3\text{Zr}_{97}\text{O}_x(\text{с})$	59	496
$\text{Cr}_5\text{Zr}_{95}\text{O}_x$	65	677	$\text{Cr}_5\text{Zr}_{95}\text{O}_x(\text{с})$	37	682
$\text{Cr}_{10}\text{Zr}_{90}\text{O}_x$	107	981	$\text{Cr}_{10}\text{Zr}_{90}\text{O}_x(\text{с})$	62	956
$\text{Cr}_{20}\text{Zr}_{80}\text{O}_x$	77	942	$\text{Cr}_{20}\text{Zr}_{80}\text{O}_x(\text{с})$	42	893

В ходе проведенных каталитических исследований для смешанных оксидов в реакции дегидрирования пропана установлено, что наибольшую активность и селективность по пропилену проявляли катализаторы, полученные без старения, что может быть связано с большим содержанием  $\text{Cr}^{5+/6+}$ , способного к восстановлению.

**Выводы.** Таким образом, синтезированные катализаторы имеют различную структуру и фазовый состав. При этом серия образцов, полученная без старения, более активная в реакции дегидрирования, что можно объяснить свойством оксида циркония, стабилизировать хром в высокодисперсном состоянии, высокими значениями удельной поверхности данной серии и содержанием большей доли высоковалентного состояния хрома ( $\text{Cr}^{5+/6+}$ ). Предложенный подход к проведению синтеза создаст основу для разработки альтернативных высокоактивных катализаторов для неокислительного дегидрирования пропана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов Н.А., Парахин О.А., Немыкина Е.И., Данилевич В.В., Чернов М.П., Печериченко В.А. // Катализ в промышленности. – 2012. – Т. 3. – С. 65.
2. Sattler J. J. H. B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B. M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides // Chemical Reviews. – 2014. – P. 3.
3. Otroshchenko T., Radnik J., Schneider M., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E. V. Bulk binary  $\text{ZrO}_2$ -based oxides as highly active alternative-type catalysts for non-oxidative isobutane dehydrogenation // Chemical Communications. – 2016. – P. 1.
4. Kambur A., Pozan G.S., Boz I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  binary oxide nanoparticles // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – P. 149–158.
5. Annuar N.H.R., Jalil A.A., Triwahyono S., Ramli Z. Relating cumene hydrocracking activity to the acidic center of  $\text{CrO}_3$ - $\text{ZrO}_2$  // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2013. – P. 162–172.
6. Bugrova T., Litvyakova N., Mamontov G. Effect of Zirconia Additives on the Activity of the  $\text{Cr}/\text{SiO}_2$  catalyst in isobutane dehydrogenation // Kinetics and Catalysis. – 2015. – P. 758–763.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ  
КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ  
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ВИДОВ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

В.В. Зубов<sup>1,2</sup>, Е.С. Лихачева<sup>2</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.В. Шаманин

<sup>1</sup>ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия, г. Саров, пр. Мира, 37, 607188

<sup>2</sup>НИ «Томский политехнический университет»,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [kaberne1812@yandex.ru](mailto:kaberne1812@yandex.ru)

**MODELING OF PROCESS PLASMA CHEMICAL SYNTHESIS OF OXIDE COMPOSITIONS OF  
WATER-ORGANIC NITRATE SOLUTIONS FOR THE ADVANCED TYPES OF NUCLEAR FUEL**

V.V. Zubov<sup>1,2</sup>, E.S. Likhacheva<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: lecturer, acting head "Department of natural Sciences", Ph.D. I.V. Shamanin

<sup>1</sup>VNIIEF, Russia, Sarov, Mir str., 37, 607188

<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [kaberne1812@yandex.ru](mailto:kaberne1812@yandex.ru)

**Abstract.** *This article shows results of thermodynamic modeling of treatment on uranium nitrate solution in air plasma for uranium and matrix production. Compositions are based on uranium nitrate solution, matrix and air. Process was carried out for widely temperature and mass fraction ranges of air plasma coolant at some VONS:air molar ratios. Optimal consists of uranium nitrate solution and modes for practical application were determined.*

**Введение.** Значительную часть атомной энергетики в XXI веке еще будут составлять АЭС, использующие керамическое ядерное топливо (ЯТ) из диоксида урана, обогащенного по изотопу U-235, у которого наряду с достоинствами есть и существенные недостатки: низкая теплопроводность, ограничивающая удельную мощность реактора по температуре плавления; хрупкость и склонность к растрескиванию; короткий цикл использования (до 3-5 лет); невозможность создания энергетических установок сверхмалой (до 10 МВт) и малой (до 100 МВт) мощности; большие расходы на утилизацию отработавшего ЯТ; ограниченный ресурс изотопа U-235.

При использовании изотопов U-238, Th-232 и Pu-239 отпадает необходимость в дорогостоящем изотопном обогащении, цикл использования ЯТ может быть доведен до 10-15 лет, а прогнозных запасов тория в земной коре в 3-5 раз больше, чем урана. Использование керамического ЯТ из оксидных композиций на основе тория дает возможность создания сверхмалых и малых энергетических установок для использования в удаленных и труднодоступных регионах, на рудниках и карьерах. Однако у керамического ЯТ остается существенный недостаток – низкая теплопроводность.

Одним из перспективных направлений дальнейшего развития атомной энергетики является использование дисперсионного ЯТ, в котором ядерные материалы в виде гранулированных оксидных композиций размещают в матрице, имеющей высокий коэффициент теплопроводности [1]. Однако использование в качестве матрицы порошков металлов (алюминия, молибдена, вольфрама, нержавеющей

стали и др.) увеличивает коэффициент теплопроводности, но приводит к ухудшению нейтронного баланса дисперсионного ЯТ из-за резонансного поглощения нейтронов.

К недостаткам применения внешнего гелеобразования (золь-гель процесса) для получения гранулированных оксидных композиций из смесевых нитратных растворов следует отнести: многостадийность; продолжительность; низкую производительность; необходимость использования химических реагентов; дополнительное водородное восстановление; высокую себестоимость. Кроме того, раздельное получение и механическое смешение микросфер и металлической матрицы не обеспечивают однородное распределение фаз в таком дисперсионном ЯТ.

Предлагается совместный плазмохимический синтез наноразмерных оксидных композиций, включающих ядерные материалы (оксиды урана, тория, плутония) и матрицу (оксиды магния, бериллия и др.) с высоким коэффициентом теплопроводности и низким резонансным поглощением нейтронов, из диспергированных водно-органических нитратных растворов на основе смесевых водных нитратных растворов и органического компонента (спирты, кетоны и др.). Это обеспечит прямой плазмохимический синтез в воздушной плазме нанодисперсных оксидных композиций с однородным распределением фаз и требуемым стехиометрическим составом ( $MgO-UO_2$ ,  $MgO-UO_2-PuO_2$  и др.) без дополнительного водородного восстановления, а также высокую производительность и существенное снижение энергозатрат на их получение.

**Материалы и методы исследования.** Для прямого плазмохимического синтеза ВОНР предлагается использование воздушно-плазменного потока, генерируемого высокочастотным плазмотроном.

Одним из основных параметров горения газозвушных смесей является температура горения, которая определяется по формуле [2]:

$$T_{\text{ог}} = \frac{Q_{\text{н}}^{\text{н}} + \alpha \cdot m_{\text{ок}} \cdot c_{\text{ок}} \cdot t_{\text{ок}}}{V_{\text{пр}} \cdot c_{\text{пр}}}, \text{ К} \quad (1)$$

где:  $Q_{\text{н}}^{\text{н}}$  - низшая теплота сгорания газозвушной смеси (кДж/кг),  $\alpha$  - коэффициент избытка окислителя (воздух),  $m_{\text{ок}}$  - масса теоретически необходимого окислителя (кг),  $c_{\text{ок}}$  - удельная теплоемкость окислителя (кДж/кг·град),  $t_{\text{ок}}$  - исходная температура окислителя (К),  $V_{\text{пр}}$  - объем продуктов горения (м<sup>3</sup>),  $c_{\text{пр}}$  - удельная теплоемкость продуктов горения (кДж/м<sup>3</sup>·град).

Для определения оптимальных режимов процесса плазмохимического синтеза ВОНР были проведены расчеты равновесных составов газообразных и твердофазных продуктов. Расчеты равновесных составов и основных термодинамических параметров проводились с использованием лицензионного программного пакета «TERRA» при давлении 0,1 МПа в диапазоне температур (1000–4000) К и изменяемой массовой доле воздушного плазменного теплоносителя.

Вывод об оптимальности режима проводился на основании стабильного формирования диоксида урана с матрицей при рабочих температурах ~1500 К. В качестве целевого продукта выбран диоксид урана с матрицей.

**Результаты.** На рисунках 1–2 представлены газообразные (а) и конденсированные продукты (б) плазмохимического синтеза ВОНР в составе оптимальной композиции при содержании воздушного теплоносителя 50 % масс. и 70 % масс.

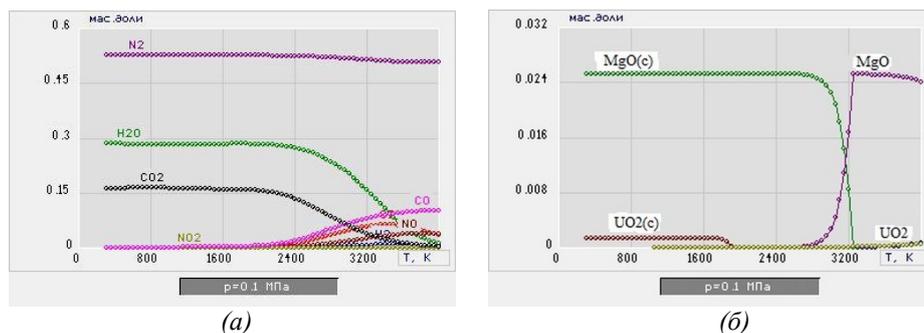


Рис.1. Газообразные (а) и конденсированные (б) продукты плазмохимического синтеза ВОНР

При температурах 1150–1700 К с максимальным выходом образуется целевой продукт – диоксид урана с матрицей MgO–UO<sub>2</sub>(с) в конденсированной фазе.

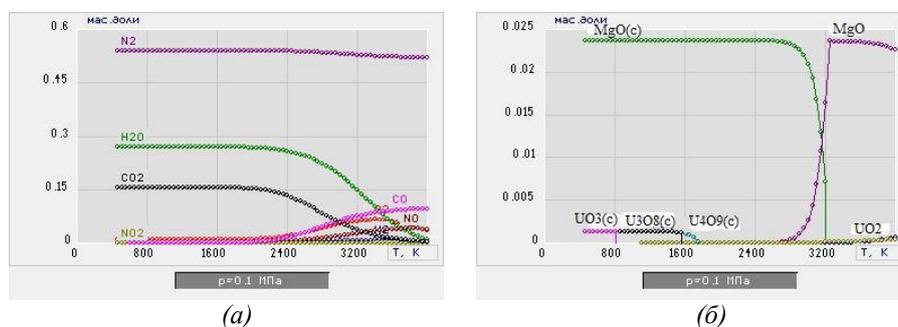


Рис.2. Газообразные (а) и конденсированные (б) продукты плазмохимического синтеза ВОНР

При температурах 1150–1700 К с максимальным выходом не образуется целевой продукт – диоксид урана с матрицей MgO–UO<sub>2</sub>(с) в конденсированной фазе.

**Заключение.** С учётом полученных результатов могут быть рекомендованы для практической реализации процесса плазмохимического синтеза оксидных композиций следующие оптимальные режимы:

- состав смеси (50 % ВОНР : 50 % воздух);
- интервал рабочих температур: (1150–1700) К.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при разработке альтернативной отечественной энергоэффективной технологии плазмохимического синтеза нанодисперсных оксидных композиций для перспективных видов ядерного топлива.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А., Толстоухов С.С. Дисперсионное ядерное топливо. – М.: Техносфера, 2015. – 248 с.
2. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОФИЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ В  
ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПОЛИЛАКТИДА ПОСЛЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ**

Д.А. Зуза<sup>1</sup>, В.О. Коростелев<sup>1</sup>, И.В. Васенина<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. И. А. Курзина

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

E-mail: [zzdnl@yandex.ru](mailto:zzdnl@yandex.ru)

**CONCENTRATION PROFILE OF METAL ATOMS IN POLYLACTIC ACID AFTER ION  
IMPLANTATION**

D.A. Zuza<sup>1</sup>, V.O. Korostelev<sup>1</sup>, I.V. Vasenina<sup>1,2</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Institute of High Current Electronics SB RAS Russia, Tomsk, Akademicheskii ave., 2/3, 634055

E-mail: [zzdnl@yandex.ru](mailto:zzdnl@yandex.ru)

**Abstract.** *In the present work the effect of zinc, magnesium and silver ion implantation with exposure doses of  $1 \cdot 10^{15}$  and  $1 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>, accelerating voltage of 20 kV and ion energy of 20, 30, 40 keV, respectively on polylactic acid (PL) films we investigated. The study of the state of the modified layer was carried out using the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and TRIM simulation code including dynamic composition changes (TRIDYN) methods. The influence of ion beams on the surface resistivity and the wetting contact angle was studied.*

**Введение.** С помощью метода ионной имплантации можно задавать поверхности определенные свойства, варьируя режимы ведения процесса, тем самым влияя на функциональные свойства полимерных материалов [1]. Актуальной задачей является изучение механизмов химических реакций макромолекул и изменений в надмолекулярных структурах полимеров в приповерхностном слое в условиях ионного облучения. Целью настоящей работы является изучение глубины проникновения пучков ионов металлов (Zn, Mg, Ag) в приповерхностные слои полилактида, а также исследования их химического состояния после проведения ионной имплантации.

**Материалы и методы исследования.** Полилактид получали методом координационной полимеризации с раскрытием цикла в присутствии октоата олова и лаурилового спирта в качестве катализатора и сокатализатора, соответственно. Синтез проводили в ротационном испарителе при температуре 170 °С в течение 6 часов. Очистку полученных полимерных образцов от остатков катализатора и непрореагировавших мономеров проводили путем двукратного переосаждения при интенсивном перемешивании 8-10 %-ного раствора полимера в хлороформе в пятикратный избыток охлажденного этанола. Полученные полимеры сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 20-24 часов [2].

Имплантация ионов Zn<sup>1+</sup>, Mg<sup>1.5+</sup>, Ag<sup>2+</sup> производилась с применением экспериментальной установки, оснащенной источником ионов на основе вакуумного дугового разряда Mevva-5.Ru [3]

Имплантацию проводили до достижения экспозиционных доз  $1 \cdot 10^{15}$ ,  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 20 кВ. Энергия имплантируемых ионов определялась произведением ускоряющего напряжения на значение средней зарядности ионов и составляла 20, 30 и 40 кэВ, соответственно.

### Результаты.

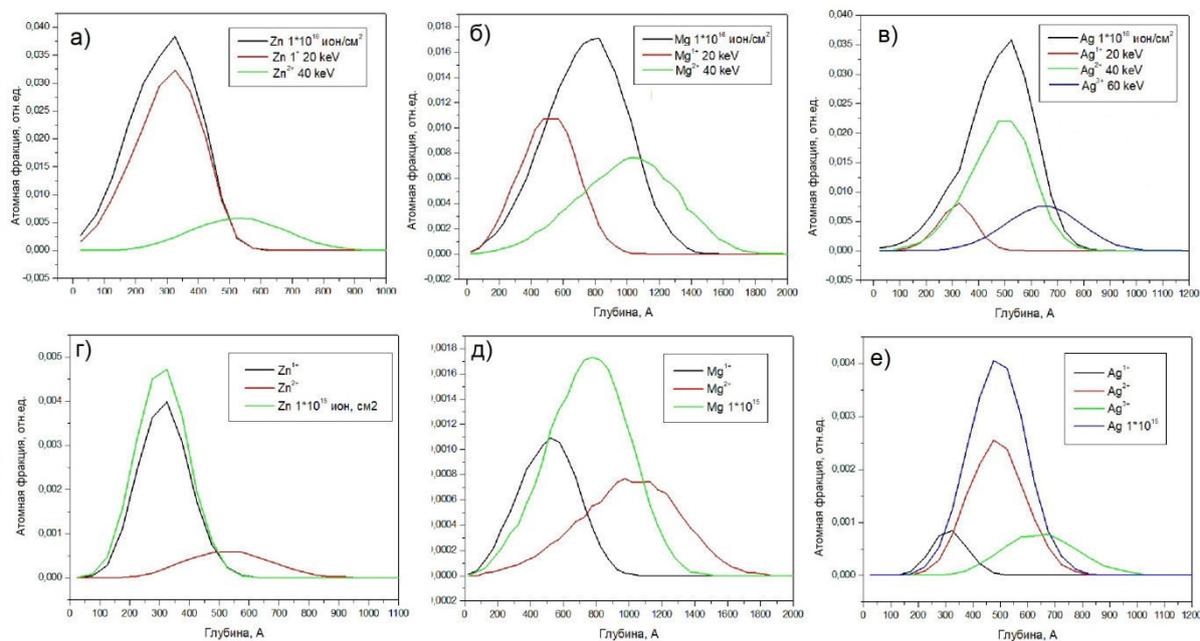


Рис.1 Распределение по глубине ионов а) цинка, б) магния, в) серебра – экспозиционная доза  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, г) цинка, д) магния, е) серебра – экспозиционная доза  $1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, внедренных в полилактид (по результатам расчетов TRIDYN)

На рисунке 1 представлены симуляции пробега ионов цинка, магния и серебра в зависимости от дозы облучения. При имплантации ионов цинка (рис. 1 а, г), проективный пробег ионов составляет до 625 А, причем самые высокие атомные фракции цинка будут на глубине примерно 325 А и иметь значения 0,005 для дозы  $1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> и 0,038 для дозы  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Глубина проникновения ионов магния, если верить симуляции (рис. 1 б, д) будет составлять самое большое значение составляет 1475-1675 А, в зависимости от дозы. Самая высокая атомная фракция ионов магния будет на глубине 825 А, для дозы  $1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, она составляет 0,002, для дозы  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> 0,017. Из рис 1 в, е видно, что глубина проникновения ионов серебра составляет 87-825 А, в зависимости от дозы, максимальная атомная концентрация серебра, на глубине примерно 525 А, составляет 0,036 для экспозиционной дозы  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и 0,004 для дозы  $1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>.

Из данных РФЭС (рис. 2 а) видно, что серебро не образует химических связей и находится в металлическом состоянии, т.к. энергия связи пика  $Ag3d_{5/2}$  составляет 368,1 эВ. Данными вторичной ионной масс-спектрометрия (ВИМС) было показано, что максимальная концентрация Ag в приповерхностных слоях не превышает 80 отн. %. На глубине более 5000 А концентрация Ag не превышает 1-2%. При этом наблюдается два пика серебра: первый – на глубине 1000 А, где концентрация серебра максимальна 80 отн. %, второй – на глубине 1800 А, где концентрация серебра составляет 50 отн. %. На самой поверхности ПЛ наблюдается до 40 отн. % атомов серебра и 40 отн. %.

углерода. Проникновение ионов серебра в полимер осуществляется следующим образом: часть ионов оседает на поверхности и теряет свой заряд, агрегируясь в металлические наночастицы, а другая часть ионов распределяется по Гауссовому закону по глубине поверхностного слоя. Воздействие ионной имплантации наблюдается на глубину до 6000 А. Воздействие высокоэнергетическими ионами приводит к модификации поверхностных свойств материалов.

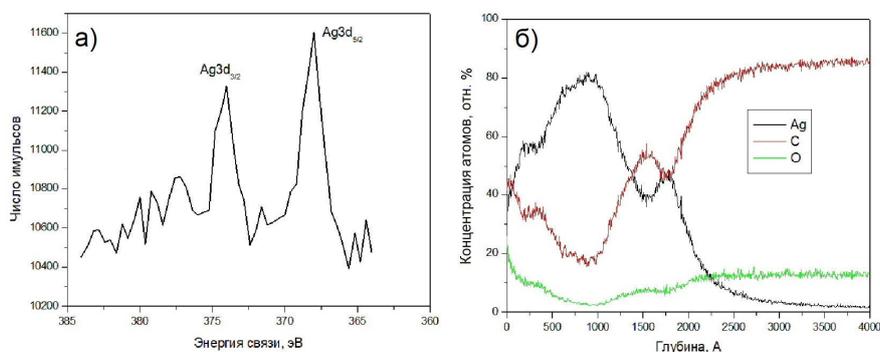


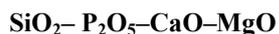
Рис. 2 а) РФЭС спектр полилактида, облученного атомами серебра дозой  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, б) распределение долей атомов по глубине в приповерхностном слое полилактида (ВИМС)

**Закключение.** Таким образом, были рассчитаны значения атомных фракций и глубина проникновения ионов методом TRIDYN, показано, что по увеличению глубины проникновения в мишень ионы металлов располагаются в следующем порядке: цинк – серебро – магний. Методом РФЭС показано, что серебро находится в металлическом состоянии и не образует новых химических связей. Методом ВИМС показано, что максимальная концентрация Ag на глубине 1800 А не превышает 80 отн. %.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке программы повышения конкурентоспособности ТГУ № 8.2.06.2017. Особую благодарность авторы выражают профессору М.С. Сальвадори (зав. лаборатории тонких пленок Института Физики Университета Сан-Паулу) за помощь в проведении исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pukhova I.V., Savkin K.P., Laput O.A., Lytkina D.N., Botvin V.V., Medovnik A.V., Kurzina I.A. Effects of ion- and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polylactic acid // Applied Surface Science, 2017. – V.422. – P. 856-862.
2. Ботвин В.В., Шаповалова Е.Г. Олигомеризация гликолевой и молочной кислот // XIV Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке», 2013. – Т.2. – с. 171-172.
3. Nikolaev A. G., Oks E. M., Savkin K. P., Yushkov G. Yu., Brown I. G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation. // Review of scientific instruments. – 2012. – V. 83. – P. 02A501.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ**Е.А.Изосимова, Е.С.Лютова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.П.Борило

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: izosimovaelenaa@gmail.com

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BIOACTIVE MATERIALS BASED ON THE SYSTEM  $\text{SiO}_2\text{--}$** Е.А.Izosimova, E.S.Lyutova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.P.Borilo

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: izosimovaelenaa@gmail.com

**Abstract.** *The article presents the results of synthesis and studies of the physico-chemical properties of biomaterials based on oxide system  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--MgO}$ . Solution with different contents of calcium and magnesium were prepared by the sol-gel method. Tetraethyl orthosilicate (TEOS), phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), calcium nitrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) and magnesium nitrate ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) in ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) were used for preparation of solution. Viscosity of the solutions was 1,72-1,82  $\text{mm}^2/\text{s}$  on the first day. Powder X-ray diffraction showed at 800°C in the samples fixed phases quartz  $\text{SiO}_2$ , whitlockite ( $\text{Ca}_{2,589}\text{Mg}_{0,411}$ )( $\text{PO}_4$ )<sub>2</sub>,  $\beta$ -cristobalite high  $\text{SiO}_2$ , stanfieldite  $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4$ . Chemical bonds in the powders were identified by IR spectroscopy. The surface of the powders and chemical composition was investigated by SEM and EPMA.*

**Введение.** Кальций-фосфатные биоактивные материалы привлекают большое внимание в области медицинских исследований и в настоящее время находят применение для восстановления костей и регенерации тканей в организме [1,2]. Это связано с тем, что биоактивное поведение этих материалов определяется способностью к костному срастанию. Оно в свою очередь обусловлено образованием апатитоподобного слоя, состав и структура которого эквивалентны минеральной фазе в кости. Одним из подходов для получения необходимых микроскопических и макроскопических свойств является изменение химического состава биоматериала. Ранее было доказано, что высокой биоактивностью обладает стеклокерамика на основе системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$  [3]. Повышение биоактивности данной системы может быть достигнуто введением MgO [4]. Магний входит в первую четверку минералов в организме, а по содержанию в клетке занимает второе место. Кроме того, магний играет важную роль в развитии и восстановлении костной ткани человека за счет стимуляции пролиферации остеобластов.

**Экспериментальная часть.** Для исследования были выбраны составы на основе системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--MgO}$  со следующим содержанием оксидов:

1 состав: 52-18-25-5; 2 состав: 52-18-20-10; 3 состав: 52-18-15-15; 4 состав: 52-18-10-20 масс.%, соответственно.

В первые сутки вязкость растворов имеет значение в интервале от 1,72 до 1,82  $\text{mm}^2/\text{s}$  в зависимости от состава раствора. На вторые сутки в растворах с содержанием магния 5, 10 и 15 масс. % наблюдалось

значительное уменьшение вязкости, а на третьи сутки выпадение белого мелкодисперсного осадка. Раствор с содержанием магния 20 масс. % устойчив в течение 13 суток.

Данные ИК-спектроскопии порошков, отожженных при 800°C представлены в таблице 1.

Таблица 1

Отнесение полос ИК-спектров порошков

Области, см <sup>-1</sup>				Группы
Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	
1067	1067	1051	1069	Валентные колебания P=O, -PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> группа
954	940	960	941	
792	786	782	790	Деформационные колебания Si-O-Si
568	560	560	555	Деформационные Si-O- колебания
454	456	447	438	Деформационные Ca-O- колебания

Отсутствие характерных полос в области 1600-1200 см<sup>-1</sup> свидетельствует о полном удалении воды и органических соединений из порошков при 800°C.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что при 600°C в синтезированных образцах не происходит образование кристаллических структур. При увеличении термической обработки порошков до 800°C идентифицируются фазы следующего состава:

Образец 1: кварц SiO<sub>2</sub>, витлокит (Ca<sub>2,589</sub> Mg<sub>0,411</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Образцы 2, 3 и 4: β-кristобалит SiO<sub>2</sub>, стенфилдит Mg<sub>3</sub>Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>

Полученные данные РФА подтверждают ИК-спектроскопические исследования о встраивании кальция и магния в кремнийкислородный каркас, что положительно влияет на биосвойства материалов.

На рисунке 1 изображены микрофотографии порошков, полученных при 800°C. Частицы порошков являются пористыми, что связано с удалением газообразных веществ при термообработке. Для образцов с увеличением содержания магния в системе характерно уменьшение пористости.

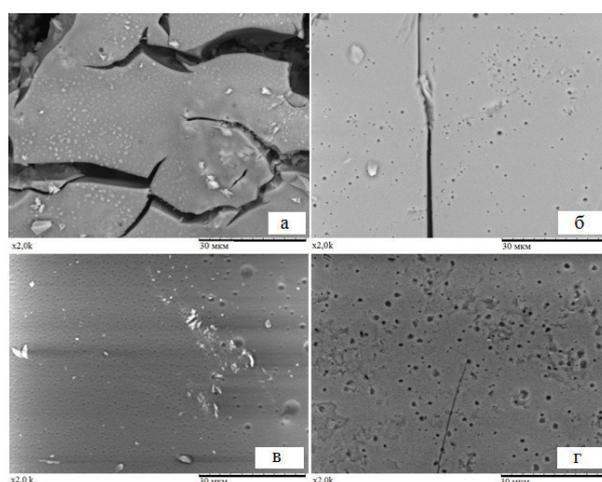


Рис. 1. Микрофотографии поверхности порошков и профиль линейного распределения элементов для системы SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-MgO, где а) 52-18-25-5; б) 52-18-20-10, в) 52-18-15-15, г) 52-18-10-20 (масс.% соответственно)

На рисунке 2 представлены профили линейного распределения элементов. Результаты рентгеноспектрального микроанализа показывают, что элементы в образце распределены равномерно.

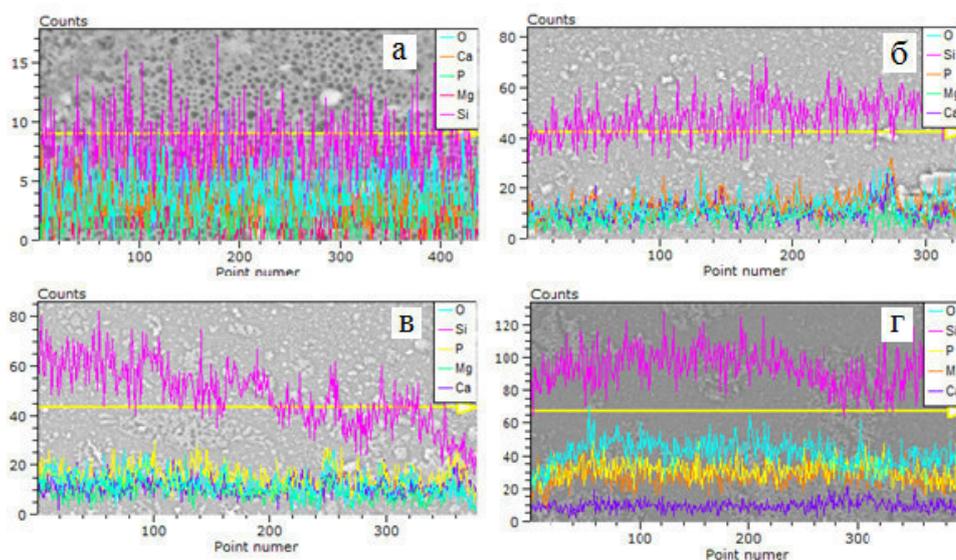


Рис. 2. Профили линейного распределения элементов (O, Si, P, Mg, Ca), где а) 52-18-25-5; б) 52-18-20-10, в) 52-18-15-15, г) 52-18-10-20 (масс.% соответственно)

**Заключение.** Золь-гель методом получены растворы на основе этилового спирта, тетраэтоксисилана, фосфорной кислоты, нитратов кальция и магния. В растворе с содержанием магния 20 масс. % формируется коллоидная система. Растворы с содержанием магния 5, 10 и 15 масс. % устойчивы до двух суток. Результаты ИК-спектроскопических исследований и рентгенофазового анализа показали, что кальций и магний встраиваются в кремнийкислородный каркас с образованием таких фаз, как кварц  $\text{SiO}_2$ , витлокит  $(\text{Ca}_{2,589}\text{Mg}_{0,411})(\text{PO}_4)_2$ ,  $\beta$ -кristобалит  $\text{SiO}_2$ , стенфилдит  $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4$ , с характерными полосами поглощения связей P=O, Si-O-Si, Si-O-, Ca-O- в области  $1000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ . Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено равномерное распределение элементов по поверхности порошков.

Работа выполнена в рамках гранта президента МК-771.2018.3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis – A review // *Acta Biomaterialia*. – 2014. – Vol.10. – P. 557 – 559.
2. Owens G.J., Singh R.K., Foroutan F., Alqaysi M., Han C.-M., Mahapatra C., Kim H.-W., Knowles J.S. Sol-gel based materials for biomedical applications // *Progress in Materials Science*. – 2016. – Vol.77. – P. 1 – 79.
3. Борило Л.П., Лютова Е.С. Синтез и свойства биоактивных тонкопленочных материалов на основе систем  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  и  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-TiO}_2$  // *Неорганические материалы*. – 2017. – Т. 53. – № 4. – С. 1-6.
4. Rabiee S.M., Nazparvar N., Azizian M., Vashae D., Tayebi L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: A review // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – № 6. – P. 7241 – 7251.

**ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОДУГОВЫХ SR-СОДЕРЖАЩИХ  
КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ БИОПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ MG-0.8 CA**

А.А. Казакбаева

Научный руководитель: д.т.н. М.Б. Седельникова  
Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050  
E-mail: [aigerim@bk.ru](mailto:aigerim@bk.ru)

**FORMATION AND INVESTIGATION OF MICRO-ARC SR-CONTAINING  
CALCIUMPHOSPHATE BIOCOATINGS ON MG-0.8 CA ALLOY**

A.A. Kazakbaeva

Scientific Supervisor: Dr. M.B. Sedelnikova  
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050  
E-mail: [aigerim@bk.ru](mailto:aigerim@bk.ru)

***Abstract.** The investigation of the XRD analysis, thickness, masses and roughness of Sr-substituted calcium phosphate coatings on the Mg-0.8Ca substrate deposited by the micro arc oxidation method under different process voltages was performed. The increase of the process voltage leads to the growth of the thickness, masses and roughness of the coatings. Results of XRD analysis showed that the Sr-CaP coatings formed under the process voltages of 350–450 V are contained  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Mg phases.*

**Введение.** Перспектива создания биodeградируемых имплантатов для лечения сложных переломов обозначила в последние годы одно из приоритетных направлений развития материаловедения для нужд имплантационной хирургии. Конечной целью данного направления является разработка биodeградируемого имплантата, не оказывающего вредного воздействия на организм человека и выполняющего свои функции в течение необходимого для восстановления поврежденной кости времени (12–14 нед). Такие имплантаты должны с определенной скоростью растворяться в хлоридсодержащей среде человеческого организма и выводиться из него, исключая тем самым необходимость проведения повторных операций [1]. Магниевым сплавам, которые могут быть использованы в качестве биodeградируемых имплантатов, уделяется повышенное внимание специалистов. Главными преимуществами таких материалов являются их биосовместимость, а также приемлемые механические свойства (плотность и модуль Юнга сопоставимые с величинами этих параметров для костной ткани) [2]. Однако основным фактором, сдерживающим использование магниевых сплавов в качестве биodeградируемого материала, является их чрезвычайно высокая коррозионная активность в биологических жидкостях, что приводит к преждевременной потере механической прочности имплантата до момента восстановления костной ткани. Формирование на его поверхности антикоррозионных защитных покрытий позволит снизить скорость коррозии магния. Разработка способов формирования покрытия, являющегося биологически активным (ускоряющим остеогенез и остеоинтеграцию кости), с одной стороны, и антикоррозионным защитным (снижающим скорость

растворения магниевого имплантата в физиологической среде) – с другой, является важной научно-практической задачей, решение которой существенно ускорит прогресс имплантационной хирургии [3].

В последнее десятилетие метод микродугового оксидирования (МДО) становится перспективным методом нанесения биопокрытий на имплантаты, т.к. позволяет получать пористые, шероховатые и прочно сцепленные с подложкой кальцийфосфатные (КФ) покрытия на поверхности вентильных металлов и сплавов. МДО является технологией, посредством которой может быть получено КФ покрытие высокого качества, и благодаря которой можно управлять структурой, химическим и фазовым составом покрытий, изменяя параметры процесса, состав и концентрацию электролита [3]. Известно, что Sr является естественным остеотропным элементом, присутствующим в организме человека в очень малом количестве. Увеличивается число публикаций, доказывающих, что Sr влияет на ремоделирование костной ткани, воздействуя на формирование и резорбцию кости [4]. В работе [3] показано, что Sr-содержащий гидроксиапатит представляет собой биактивный костный цемент, который способствует фиксации и минерализации остеобластов (*in vitro*), и остеоинтеграции и росту кости (*in vivo*).

Целью работы было изучение фазового состава и свойств КФ покрытий, нанесенных методом МДО в электролите на основе Sr-замещенного гидроксиапатита (ГА) при различных напряжениях процесса.

**Материалы и методы исследования.** В эксперименте использовали образцы – пластины из магниевого сплава Mg0.8Ca. Покрытия наносили методом МДО на установке MicroArc – 3.0. Для получения кальцийфосфатных покрытий на поверхности магниевого сплава использовали электролит-суспензию, в состав которого входили водорастворимые соединения – гидрофосфат натрия ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), гидроксид кальция ( $\text{CaOH}$ ), гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ) и в качестве дисперсной фазы присутствовал Sr-замещенный ГА с концентрацией заместителей 0,25 М на 1 моль ГА ( $\text{Ca}_{7,5}\text{Sr}_{2,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Параметры нанесения покрытий были следующие [3]: длительность импульсов – 100 мкс, частота следования импульсов – 50 Гц, время нанесения покрытий – 5 мин, напряжение МДО варьировали от 350 до 500 В.

**Результаты.** Результаты измерений зависимости массы, толщины и шероховатости покрытий от напряжения процесса на сплаве Mg-0.8Ca представлены на рис.1. Из рисунка 1 видно, что с увеличением напряжения происходит линейный рост массы, толщины и шероховатости покрытий от 3 до 12 мг, от 17 до 37 мкм и от 2 до 6 мкм соответственно.

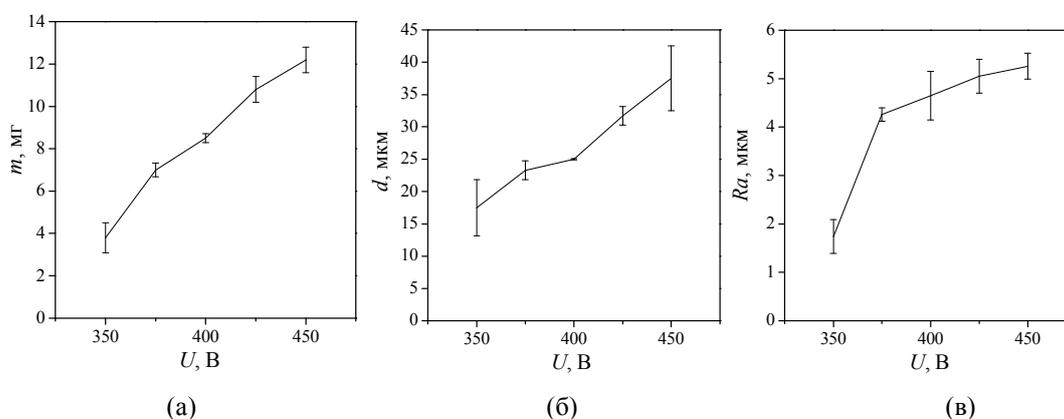


Рис.1. Зависимости массы (а), толщины (б) и шероховатости (в) Sr-КФ покрытий на магневом сплаве от напряжения процесса

Увеличение массы, толщины и шероховатости покрытий связано с тем, что рост напряжения приводит к возрастанию интенсивности микроплазменных разрядов, возникающих на поверхности обрабатываемого материала, за счет чего увеличивается скорость нанесения Sr-содержащих КФ (Sr-КФ) покрытий. Исследования фазового состава покрытий методом РФА показали, что в состав микродуговых КФ покрытий, нанесенных при импульсных напряжениях оксидирования 350-450 В входят следующие кристаллические фазы:  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . На дифрактограмме покрытия, нанесенного при напряжении 350 В, наблюдается присутствие рефлексов, характерных для материала подложки (Mg). Также идентифицируются кристаллические фазы  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

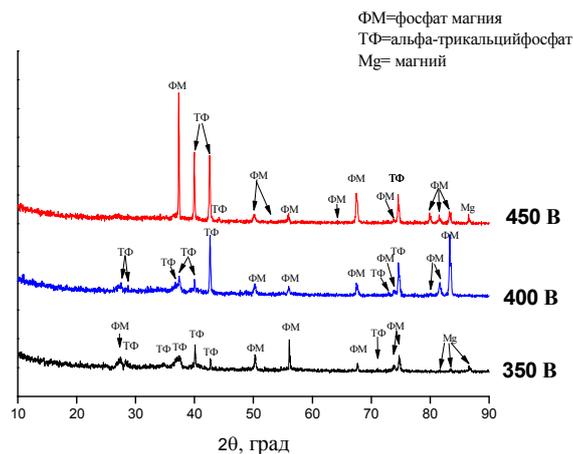


Рис. 2. Рентгенограммы Sr-КФ покрытий, нанесенных при различных импульсных напряжениях

**Заключение.** Сформированы КФ покрытия методом МДО в электролите на основе Sr-замещенного ГА на магниевом сплаве Mg-0.8 Ca. Толщина, шероховатость и масса покрытий линейно увеличиваются при повышении напряжения процесса МДО. Максимальные значения свойств, характерны для покрытий, нанесённых при напряжении процесса оксидирования 450 В. Установлено, что при импульсных напряжениях 350–450 В формируются КФ покрытия с кристаллической структурой, содержащие фазы  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН, 2016-2019 гг., проект №23.2.5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л., Хрисанфова О. А., Завидная А. Г., Егоркин В. С., Пузь А. В., Сергиенко В. И. Кальций-фосфатные покрытия на резорбируемых магниевых имплантатах // Вестник ДВО РАН. – 2011. – №5. – С. 159.
2. Lu Y.J., Wan P., Tan L., Zhang B.C., Yang K., Lin J.X., Preliminary study on a bioactive Sr containing Ca–P coating on pure magnesium by a two-step procedure // Surf. Coat. Technol. – 2014. – V. 252. – P. 79–86.
3. Sedelnikova M. B. et al. Bioactive calcium phosphate coatings on metallic implants // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2017. – V. 1882. – №. 1. – С. 020062.
4. Han J. et al. Fabrication and evaluation of a bioactive Sr–Ca–P contained micro-arc oxidation coating on magnesium strontium alloy for bone repair application // Journal of Materials Science & Technology. – 2016. – V. 32. – №. 3. – P. 233-244.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР  
НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА**

С.О. Казанцев, А.Н. Кондранова, А.С.Ложкомоев

Научный руководитель: д. ф.-м. н.,чл.-к. РАН, С.Г. Псахье

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук ,

Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [kzso@ispms.tsc.ru](mailto:kzso@ispms.tsc.ru)

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL NANOSTRUCTURES  
ON THE BASIS OF IRON OXIDE**

S. O. Kazantsev, A. M. Kondranova, A.S. Lozhkomoev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.G. Psakhie

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (ISPMS

SB RAS), Russia Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055

E-mail: [kzso@ispms.tsc.ru](mailto:kzso@ispms.tsc.ru)

**Abstract.** Nanostructured particles of iron oxides with different morphologies were synthesized. Studies of their composition, texture and charge characteristics were carried out. It has been shown that nanostructural particles of iron oxide with a specific surface area of more than 300 m<sup>2</sup>/g can be obtained by precipitation from a solution of ferric chloride. As a result of the hydrolysis of iron acetate, nanostructured hematite particles with a narrow particle distribution in the nanometer range were synthesized.

**Введение.** Нанодисперсные оксиды металлов являются одними из перспективных материалов для создания новых функциональных покрытий, композитов, катализаторов [1,1]. Наноразмерные частицы используют для модификации существующих материалов, что позволяет значительно улучшить показатели их качества (химические, физико-химические, физические и др. свойства). Среди оксидов металлов одним из хорошо исследованных и широко применяемых являются оксиды железа, образующие спектр зарядовых состояний от Fe (II) до Fe (VI). Среди этих оксидов особое место занимают оксид двухвалентного железа FeO, магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а также оксиды трехвалентного железа α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ферриты четырехвалентного железа (соли железной кислоты) и ферраты. Наиболее распространенные в природе оксиды α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют структуру корунда и шпинели, соответственно, и встречаются в виде минералов гематита и магнетита, среди продуктов коррозии железа, используются как катализаторы, магнитные материалы и т.д. Что касается оксидов железа в наноразмерном состоянии (менее 100 нм), то они широко используются при создании элементов магнитной записи, катализаторов и других функциональных материалов. При переходе оксидов железа в наноразмерное состояние возникают разнообразных размерных эффектов, таких как намагниченность, электропроводимость и др. В настоящее время интенсивно развиваются направления, связанные с исследованием возможности применения металлических наночастиц в медицине. Наночастицы оксида железа применяются в фотодинамической терапии [3], для направленно транспорта химиопрепаратов [4], в качестве контраста в магнитно-резонансной томографии [5].

В данной работе с помощью различных химических методов были получены наноструктурные частицы оксидов железа с различной морфологией. Исследованы морфология, состав, текстурные и электрокинетические свойства полученных оксидов.

**Материалы и методы.** Наночастицы оксида железа получали из неорганической соли различными методами.

*Осаждение и раствора соли.* К 50 мл раствор соли  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией 0,5 М при постоянном перемешивании прибавляли по порциям 1 М раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до достижения  $\text{pH} \approx 9-10$ . Между введениями каждой порций раствор перемешивали для наступления равновесия. Затем раствор отфильтровывали, промывали и высушивали при 120 °С в течении 2 часов.

*Гидротермальное окисление.* 90 мл раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 0,1 М помещали в стакан объемом 250 мл. К нему при постоянном перемешивании добавляли 20 мл раствор  $\text{FeCl}_3$  с концентрацией 0,5 М и перемешивали в течении 15-20 мин. Затем прибавляли 70-80 мл дистиллированной воды для создания гомогенной среды. Затем помещали в герметичный автоклав и нагревали в течение 4 часов при 140 °С. После чего остужали до комнатной температуры, фильтровали и промывали полученный осадок и сушили при 120 °С в течение 2 часов.

*Гидролиз ацетата.* В стакан объемом 600 мл помещали 200 мл раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  с концентрацией порядка 2,2 М. К нему при постоянном перемешивании добавляли 100 мл раствора  $\text{FeCl}_3$  с концентрацией 1,5 М и перемешиваем в течение 15-20 минут. Затем смесь нагреваем до кипения и кипятим в течение 6 часов при постоянном перемешивании. Охлаждаем, отфильтровываем промываем дистиллированной водой и сушим при 120 °С в течение 2 часов.

Продукты реакций были охарактеризованы методами дифракции рентгеновских лучей на  $\text{Cu K}\alpha$  излучении (XRD-6000, Shimadzu, Япония), микроэлектрофореза (Zetasizer Nano ZSP (Malvern Instruments Ltd, Англия), низкотемпературной адсорбции азота (Сорбтометр М, Катакон, Россия), просвечивающей электронной микроскопии (JEM-100, JEOL, Япония)

**Результаты и обсуждения.** В результате осаждения из раствора соли хлорида железа образуются наночастицы размером 5-10 нм с агломерированные в структуры различной неправильной формы (рис. 1 а) с размером от 100 до 500 нм.

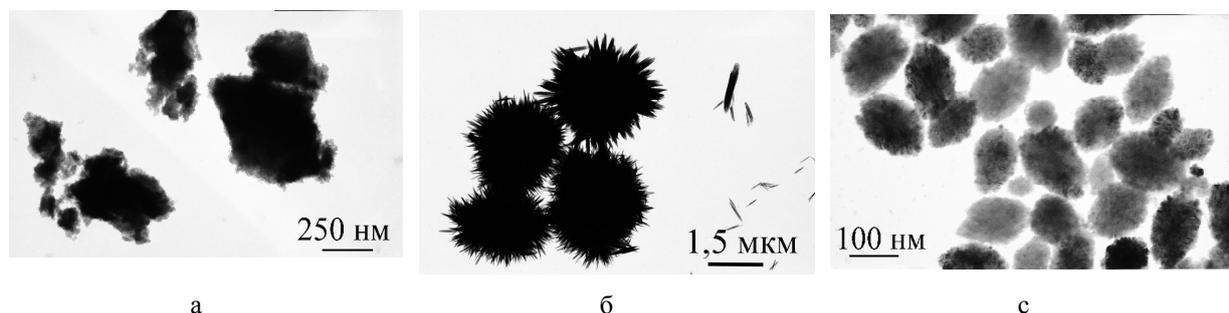


Рис 1. ПЭМ изображения оксида железа: а - полученного осаждением из раствора соли; б - гидротермальное окисление; с - гидролиз ацетата

При гидротермальном окислении образуются стержни размером 1-5 мкм и толщиной порядка 50 нм агломерированные в сферические частицы размером от 1 до 5 мкм. При гидролизе ацетата железа

образуются наночастицы размером около 5-10 нм агломерированные в частицы овальной формы с размерами около 100 нм.

Исследование величины удельной поверхности показало что наночастицы осажденные из раствора хлорида железа (III) обладают наибольше удельной поверхностью (таблица 1). Все синтезированные оксиды железа имеют положительный дзета-потенциал в воде (таблице 1), но разный по величине. По данным рентгенофазового анализа при осаждение из соли образуется  $Fe_3O_4$  -магнетит, при гидротермальном окисление гетит, при гидролизе ацетата- гематит (Таблица 1).

Таблица 1

Свойства синтезированных наночастиц оксида железа

Способ получения	Суд, м <sup>2</sup> /г	Дзета-потенциал, мВ	Фазовый состав
Осаждение из раствора соли	325	29,2	$Fe_3O_4$ Магнетит (01-089-4319)
Гидротермальное окисление	45	6,2	$FeO(OH)$ -Гетит (01-076-7164)
Гидролиз ацетата	117	35,5	$Fe_2O_3$ - Гематит (01-076-8402)

**Заключение.** В результате были синтезированы наноструктурные частицы оксидов железа с различной морфологией и фазовым составом. Показано, что при осаждении оксида железа из раствора хлорида железа можно получить порошок с высокой удельной поверхностью, что может быть использовано для разработки сорбентов для очистки воды, в том числе от ионов мышьяка. Наноструктуры, полученные из ацетата железа, имеющие узкое распределение в нанометровом диапазоне, могут быть использованы в биомедицинских приложениях как средства магнитной доставки лекарственных препаратов и магнитной гипертермии.

Работы выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0156, идентификатор проекта RFMEFI60417X0156).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.
2. Фостер, Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. - М.: Техносфера, 2008. - 352 с.
3. М.В. Куликова, В.И. Кочубей. Синтез и оптические свойства наночастиц оксида железа для фотодинамической терапии // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2012. - Т. 14 - №4 - С. 206-209.
4. Т.А. Юрмазова, А.И. Галанов, Г.Г. Савельев, Н.А. Яворовский, Г.Л. Лобанова, В.А. Митькина Магнитный носитель для доксорубицина и его химическая трансформация в модельных биологических жидкостях // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – №3. – С. 50-54.
5. А. Г. Аюпджанов, А. И. Сергеев, Э. В. Манвелов, А. В. Семейкин, В. Ю. Науменко, В. О. Панов, И. В. Быков, Н. Л. Шимановский. Фармакологические свойства наночастиц сложного оксида железа как субстанции магнитно-резонансного контрастного средства // Эксперим. и клинич. фармакол. - 2010. - Т. 73 - №6. - С. 23-28.

## MINERALIZED POLY(VINYL ALCOHOL) CRYOGELS FOR OSTEOINTEGRATION

<sup>1</sup>P.M. Kalachikova, <sup>2</sup>A.R. Babeshin, <sup>1</sup>D.N. Lytkina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

<sup>2</sup>Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moscovskiy trakt 2, 634050

E-mail: [polinakalachikova@gmail.com](mailto:polinakalachikova@gmail.com)

## МИНЕРАЛИЗОВАННЫЕ КРИОГЕЛИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ ОСТЕОИНТЕГРАЦИИ

<sup>1</sup>П.М. Калачикова, <sup>2</sup>А.Р.Бабешин, <sup>1</sup>Д.Н. Лыткина

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Сибирский Государственный Медицинский Университет,

Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, 634050

E-mail: [polinakalachikova@gmail.com](mailto:polinakalachikova@gmail.com)

**Аннотация.** Криогели поливинилового спирта, минерализованные фосфатами кальция были получены циклическим замораживанием-оттаиванием. Синтез фосфатов кальция проводился *in situ* под воздействием микроволнового излучения при нагревании и перемешивании. С использованием методов ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа был установлен состав композитов, а также их морфология и свойства поверхности. Биологическая совместимость материала была исследована *in vivo* на крысе линии Wistar. Оценка качества образования костной ткани между имплантантом на основе криогеля и поврежденной костью проводилась методом компьютерной томографии. В кости с введенным композитом наблюдается улучшение консолидации костного дефекта по сравнению с контрольной костью.

**Introduction.** Musculoskeletal conditions are the second greatest cause of disability globally. Every year over 2.2 million people worldwide require bone grafting surgery to repair large bone defects of critical size arising from accidents, trauma or diseases (like tumour resection). Hence, the demand for new technologies for orthopedic implants manufacturing increases.

Calcium phosphates (CaP) ceramics have been frequently used as bone substitutes due to the chemical similarity to mammalian bones and teeth. In addition to its potential to mimic the mineral phase of bone, CaP can be moulded into bone defects, then harden *in situ* to provide stability. CaP-based materials offer excellent biocompatibility and biodegradability that promote and foster their application in biomedicine. The examples include dental implants, percutaneous devices and use in periodontal treatment, treatment of bone defects, fracture treatment, total joint replacement (bone augmentation), orthopedics, cranio-maxillofacial reconstruction, otolaryngology and spinal surgery.

However, due to the ceramic origin, any bioceramics made of calcium orthophosphates possess poor mechanical properties that do not allow them to be used in load-bearing areas, such as artificial teeth or bones.

For instance, fracture toughness of hydroxyapatite bioceramics does not exceed the value of  $1.0 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Meanwhile, for the human bone values of fracture toughness are  $2\text{--}12 \text{ MPa m}^{0.5}$ .

Polyvinyl alcohol (PVA) is one of the most widely used polymers in biomedical engineering and pharmaceutical technology due to its ability to form crosslinked structures without toxic additives along with a simple molecule structure, which can be tailored depending on the application purpose. PVA cryogels, known for its excellent biocompatibility and mechanical properties, has been extensively used in the development of artificial tissues. Particularly, PVA cryogels prepared by freezing and thawing techniques show enhanced mechanical strength and good viscoelasticity. They have physical properties more similar to those of human tissues and are easily attached onto the underlying bone.

Composites, especially mineralized hydrogels, partially exhibit the properties of their starting materials, yet they could be endowed with synergistic effects, overcoming the limitations of the individual components. As for Calcium phosphates/polyvinyl alcohol (CaP/PVA) composites, a soft elastic gel is combined with a bioactive inorganic phase, radically improving its mechanical properties.

The aim of the present paper is to describe synthesis of CaP/PVA hydrogels composite materials and their characteristics, including biocompatibility *in vivo*.

**Materials and methods.** CaP/PVA hydrogels with different ratio of the components were obtained by adding calcium hydrophosphate powders to PVA water solution. Mixture was subsequently stirred in a plastic mold for 4 hours and processed through three freezing-thawing cycles. Freezing was performed at  $-80^\circ\text{C}$  and thawing at  $25^\circ\text{C}$  for 24 hours per stage. Obtained hydrogels were sterilized, using 96% vol. ethanol solution. Sterilization time – 2 hours. Surface morphology was investigated by scanning electron microscope on a Hitachi TM-3000 instrument operated at an acceleration voltage of 15 kV with surface charge elimination, using a QUANTAX 70 energy dispersive spectrometer system for elemental analysis. IR-spectroscopy of samples was performed using the Agilent Cary 630 Fourier spectrophotometer. *In vivo* biocompatibility testing was carried out using a six-month old Wistar rat. The animal was anesthetized by “Sevoran” gas anesthesia with 8% vol. sevoflurane via a face mask during procedure. Bone fractures of 3 mm. in the proximal metaphysis of both tibia bones were formed. Anterior medial access to the left tibia was performed and CaP/PVA cryogel (50 wt. % CaP) was introduced into the (intra)medullary canal. Subsequently, the wound was sutured with Vickryl sutures. At 60 days after the surgery, a rat was sacrificed by a 100% vol. carbon dioxide inhalation. The experiment was carried out according to the Rules and regulations of laboratory work with experimental animals, the Federal Law of the Russian Federation "On the Protection of Animals from Cruel Treatment" of 01.01.1997. Formation of the bone tissue between inserted hydrogel and native bone was investigated computed tomography, using Optima CT 660 CT scanner.

### Results and discussion.

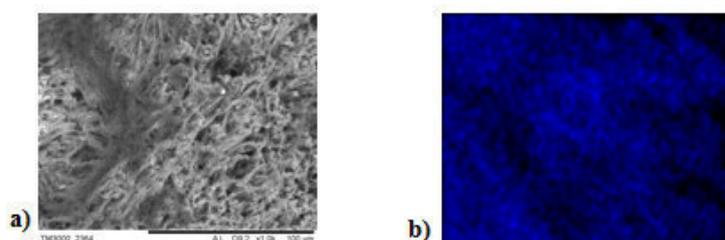


Fig. 1 SEM (a) and EMP (b) images of CaP/PVA hydrogel

Fig. 1 shows SEM and EMP images of the sample, introduced to the rat's tibia. The developed microporous surface with an average pores size up to  $50\ \mu$  and even distribution of CaP was observed. Hydrogel's surface appears to be rather smooth and crystals of calcium phosphate are accentuated.

IR-spectra reflects on composition of the sample, incorporated into the rat's bone. According to the spectra, absorbance bands at  $1300\text{--}1400\ \text{cm}^{-1}$  corresponded with bending modes of  $\text{--CH}$  and  $\text{--OH}$  groups in PVA matrix. Meanwhile, absorbance at  $1025\ \text{cm}^{-1}$  and  $560\ \text{cm}^{-1}$  was assigned to non-degenerate symmetric P–O stretching mode and triply degenerate O–P–O bending mode of  $\text{PO}_4^{3-}$  group.

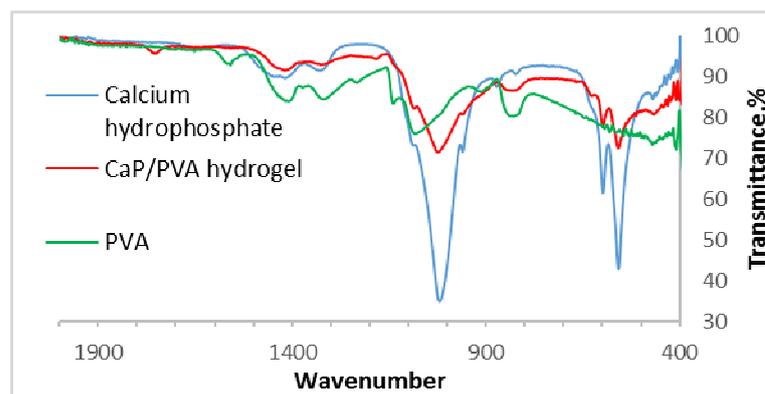


Fig. 2 IR-spectra of CaP/PVA hydrogel

The CT (Hounsfield units, HU) at the center of the bone defect in rat's tibia proximal metaphysis was evaluated at +674 HU. Coincidentally, a cloud-shaped hydrogel body with the +593 HU was observed within the (intra)medullary canal of hydrogel-introduced tibia. The size of an initial fracture was 3 mm. Following 60 days after the surgery, the 2,7 mm fracture with +344 HU was observed.

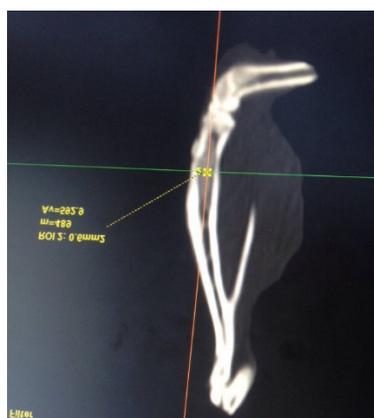


Fig. 3 CT observation of the partially consolidated rat's tibia fracture

## REFERENCES

1. Timofejeva A., D'Este M., Loca D. (2017) Calcium phosphate/polyvinyl alcohol composite hydrogels: A review on the freeze-thawing synthesis approach and applications in regenerative medicine [Electronic version]. European Polymer Journal, no.95, pp. 547–565.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРУ И ТРИБОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ Al-40Sn**

В.Е. Караваев<sup>1</sup>, А.Л. Скоренцев<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: к.т.н. Н.М. Русин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050;

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН), Россия,  
г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [vladimirkaravaev1994@yandex.ru](mailto:vladimirkaravaev1994@yandex.ru)

**EFFECT OF SILICON ADDITIONS ON STRUCTURE AND TRIBOMECHANICAL PROPERTIES  
OF SINTERED Al-40Sn COMPOSITES**

V.E. Karavaev<sup>1</sup>, A.L. Skorentsev<sup>1,2</sup>

Scientific Supervisor: Ph. Dr. N.M. Rusin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, pr. Lenina, 30, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences (ISPMS  
SB RAS), Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/4, 634055

E-mail: [vladimirkaravaev1994@yandex.ru](mailto:vladimirkaravaev1994@yandex.ru)

**Abstract.** *The structure, mechanical and tribological properties of sintered (Al-Si)-40Sn composites were investigated in the present study. The composite materials were obtained by the sintering of the briquettes made from mixtures of tin and aluminum (Al, Al-0.5Si or Al-12Si) powders. It was found that the hot densification of the sintered composites substantially increases strength and also makes much higher their wear resistant under dry friction against a steel counterbody.*

**Введение.** Сплавы системы Al-Sn широко применяются в качестве антифрикционных материалов в подшипниках скольжения. С увеличением содержания Sn износостойкость и давление схватывания таких сплавов со сталью возрастают [1]. Однако содержание в них олова не превышает 20% вес, поскольку оно снижает несущую способность алюминиевой матрицы вследствие фрагментации её прослойками на отдельные зёрна. Уменьшить фрагментацию матрицы и за счёт этого довести содержание олова в композитах до 40% вес. удалось путём спекания их из смеси элементарных порошков [2]. Износостойкость таких композитов возросла, но снизилась несущая способность. Повысить ее можно, например, путем введения в Al матрицу твердых частиц типа кремния, которые, как известно, улучшают износостойкость алюминиевых сплавов, и при этом не растворяются в олове, сохраняя его смазочные свойства. Целью настоящей работы было исследование влияния режима спекания и последующего горячего доуплотнения на структуру, механические и трибологические свойства композита Al-40Sn с различным содержанием кремния в матрице.

**Материалы и методы исследования.** В качестве исходного материала использовались порошки олова марки ПО 2, мелкодисперсные порошки алюминия АСД-4, и порошки сплавов Al-0,5Si и Al-12Si ( $d < 80$  мкм). Из смеси указанных порошков прессовали брикеты пористостью  $\approx 10$  % и спекали их в

вакуумной печи. Механические свойства спечённых композитов определяли путем испытания на сжатие со скоростью 0,5 мм/мин на машине Walter+BaiAGLFM-125. Триботехнические испытания проводили на триботестере фирмы «Tribotechnic» (France) по схеме «палец – диск» при сухом трении образцов по стали со скоростью скольжения 0,6 м/с и давлении 1–5 МПа.

**Результаты.** Известно, что непременным условием получения беспористых материалов при жидкофазном спекании является хорошее смачивание и растворение твёрдых частиц жидкой фазой. Однако непрерывный каркас из таких частиц формируется, если жидкость не препятствует их сращиванию, то есть угол смачивания больше нуля. В системе Al-Sn полное смачивание наступает при  $T \sim 620$  °С. Спечённые при указанной температуре композиты с матрицей из чистого Al или сплава (Al-0,5Si) содержали малое число пор. Однако Sn при этом проникает на границы зёрен и дезинтегрирует алюминиевую матрицу на мелкие несвязанные частицы, из-за чего несущая способность материала сильно снижалась. 600 °С оказалась той оптимальной температурой спекания, при которой частицы твёрдой фазы частично растворялись в жидкой, выходили из зацепления и могли перегруппировываться в более плотную конфигурацию под действием капиллярных сил. Одновременно, частицы с обновлённой поверхностью при столкновении срастались и формировали развитый высокопрочный каркас (рис. 1а, б).

Эвтектика (Al-12Si) плавится при 577 °С, поэтому композит (Al-12Si)-40Sn спекали при 570 °С, предварительно выдержав его в течение одного часа при 550° С. Поскольку угол смачивания алюминия жидким оловом при этом большой, то усадка образцов была меньше, чем в предыдущем случае и с увеличением длительности спекания почти не росла (таблица 1).

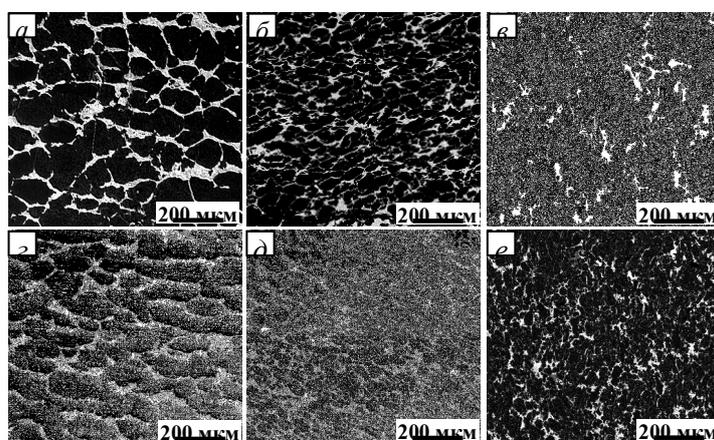


Рис. 1. Структура композитов Al-40Sn (а), (Al-0,5Si)-40Sn (б) и (Al-12Si)-40Sn (в) после спекания и доуплотнения при 200 °С (г-е), соответственно. Режим спекания: а, б, г, д – (600 °С; 1 час); в, е – (550 °С; 1 час + 570 °С; 10 мин)

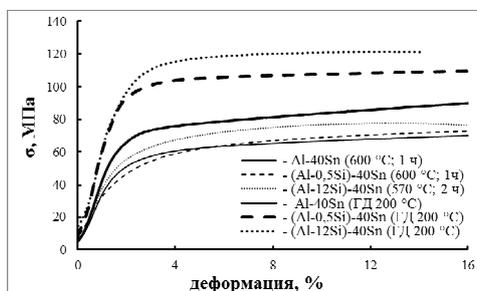
С целью устранения остаточной пористости, спеченные брикеты были подвергнуты последующему горячему доуплотнению (ГД) при температуре 200 °С. Из приведённых на рис. 2 кривых сжатия следует, что упрочнение алюминиевой матрицы кремнием мало сказывается на механических свойствах спеченных композитов (Al-Si)-Sn, поскольку нивелируется соответствующим приростом их пористости. Однако горячее прессование композитов в закрытой пресс-форме практически полностью устраняет их остаточную пористость, и сразу же проявляется упрочняющий эффект частиц кремния на алюминиевую матрицу, как следует из данных в Табл. 1 и рис. 2. Как и следовало ожидать, с увеличением концентрации кремния его

упрочняющий эффект проявляется сильнее. Что не маловажно, пластичность композитов при этом не ухудшается или даже возрастает, хотя их прочность после осадки образцов на 4% практически не растёт.

Таблица 1

*Характеристики структуры и трибологические свойства спеченных композитов (Al-Si)-40Sn*

Композит	Режим получения	Пористость, %	Напряжение течения $\sigma_{0.2}$ , МПа	Интенсивность изнашивания $I_h$ , мкм/м		
				1 МПа	3 МПа	5 МПа
Al-40Sn	(600 °C; 1 ч)	0,8	65	0,10	0,18	0,24
	(600 °C; 1 ч) + ГД 200 °C	0,1	80	0,10	0,18	0,22
(Al-0,5Si)- 40Sn	(600 °C; 1 ч)	4,5	63	0,11	0,22	0,33
	(600 °C; 1 ч) + ГД 200 °C	0,1	107	0,10	0,17	0,20
(Al-12Si)- 40Sn	(570 °C; 10 мин)*	6,5	62	0,26	0,53	0,74
	(570 °C; 2ч)*	6,2	72	0,10	0,20	0,26
	(570 °C; 10 мин)* + ГД 200 °C	0,1	119	0,10	0,14	0,18



*Рис. 2. Кривые сжатия композитов (Al-Si)-40Sn после спекания и горячего доуплотнения*

Испытания в условиях трения без смазки показали, что устранение пор сказывается также положительно и на износостойкости спеченных композитов (Al-Si)-40Sn, особенно с большим содержанием кремния в матрице. Так, уплотнение образца Al-40Sn с чистой алюминиевой матрицей привело лишь к 10 % улучшению его износостойкости, и то только при высоком давлении 5 МПа (таблица 1). Тогда как износостойкость композита (Al-12Si)-40Sn после той же обработки с устранением пор возрастает в 4 раза, и почти на 30% превышает износостойкость доуплотнённого композита с чистой Al матрицей.

**Закключение.** Из проделанной работы следует вывод, что метод спекания брикетов из смеси порошков сплава (Al-Si) и олова с последующим их горячим доуплотнением является перспективным способом получения прочных и износостойких антифрикционных композитов с высоким содержанием твердой смазки.

Работа выполнена в рамках проекта СО РАН (программа III.23.2.4) при частичном финансировании по проектам РФФИ № 16-08-00603 и №16-38-00236.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abed E.J. Study of Solidification and Mechanical Properties of Al-Sn Casting Alloys // Asian Transaction on Engineering. – 2012. – Vol. 02. – № 3. – P. 89-98.
2. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Kolubaev E.A. Structure and Tribotechnical Properties of Al-Sn Alloys Prepared by the Method of Liquid-Phase Sintering // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 166-170.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИ- $\epsilon$ -КАПРОЛАКТОНА КАК ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВ  
БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

С.А. Карасева, В.В. Ботвин

Научный руководитель: д.х.н., профессор кафедры ВМС и нефтехимии А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [svetlana\\_karasyova\\_1997@mail.ru](mailto:svetlana_karasyova_1997@mail.ru)

**SYNTHESIS OF POLY- $\epsilon$ -CAPROLACTONE AS POLYMER BASIS OF MATERIALS FOR  
BIOMEDICAL APPLICATION**

S.A. Karaseva, V.V. Botvin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [svetlana\\_karasyova\\_1997@mail.ru](mailto:svetlana_karasyova_1997@mail.ru)

***Abstract.** In this study poly- $\epsilon$ -caprolactone was synthesized by ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and the influence of temperature, [initiator]:[co-initiator] ratio and functionality of co-initiator on the molecular weight of poly- $\epsilon$ -caprolactone were investigated  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  and alcohols of different functionality (lauryl alcohol, propylene glycol and glycerin) were used as an initiator and co-initiators, respectively.*

**Введение.** На данный момент актуальной для медицины является проблема поиска и разработки новых полимерных материалов, совместимых с организмом человека и не оказывающих на него вредного влияния. Одним из таких материалов является поли- $\epsilon$ -капролактон (ПКЛ), успешно применяемый для изготовления шовных материалов, имплантатов и систем адресной доставки лекарств. ПКЛ представляет собой алифатический линейный полиэфир, обладающий гидрофобными свойствами, высокой кристалличностью и способный сохранять механические и физические свойства при долговременном использовании [1]. В медицине интерес к ПКЛ обусловлен, прежде всего, его биосовместимостью, биоразлагаемостью и длительным сроком службы.

ПКЛ получают преимущественно двумя способами: поликонденсацией 6-гидроксигексановой кислоты и полимеризацией с раскрытием цикла  $\epsilon$ -капролактона. Реакция поликонденсации имеет ряд недостатков, в частности, сопровождается образованием воды, которую нужно удалять для получения полимера с высокой молекулярной массой. Метод полимеризации с раскрытием цикла лишен указанных недостатков и позволяет получать высокомолекулярный ПКЛ.

**Цель исследования** – получение биоразлагаемых полиэфиров на основе  $\epsilon$ -капролактона методом полимеризации с раскрытием цикла, подбор оптимальных условий синтеза и изучение влияния различных факторов (температура, соотношение [инициатор]:[соинициатор], функциональность соинициатора) на молекулярную массу получаемого полимера.

**Материалы и методы исследования.** ПКЛ получали полимеризацией  $\epsilon$ -капролактона с раскрытием цикла (рисунок 1).

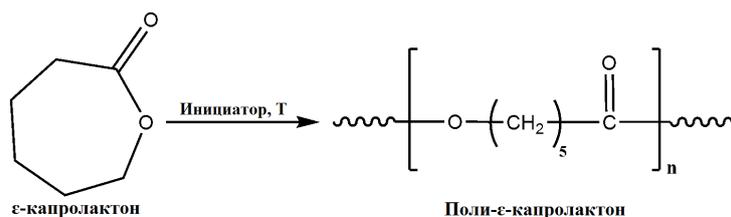


Рис. 1. Полимеризация  $\epsilon$ -капролактона с раскрытием цикла

В качестве исходного мономера использовали товарный  $\epsilon$ -капролактон (99 %) (Sigma-Aldrich, Германия), перегнанный в вакууме при пониженном давлении для удаления следовых количеств воды. Для получения ПКЛ в пробирку с 10 г мономера добавляли рассчитанные количества инициатора и соинициатора, продували смесь азотом для создания инертной атмосферы и ставили пробирку в баню ротационного испарителя (Heidolph Hei-VAP Advantage) с периодическим перемешиванием реакционной смеси. Предварительно для оценки степени конверсии для системы  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:[\text{лауриловый спирт}]$  1:1 синтез проводили в интервале температур 100–160 °С, в дальнейшем для остальных систем синтез вели при температурах 140–170 °С в течение 5 часов. Для подбора оптимальных условий использовали различные соинициаторы и варьировали соотношение [инициатор]:[соинициатор]. В качестве инициатора использовали  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , в роли соинициатора выступали спирты различной функциональности: лауриловый спирт  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ , пропиленгликоль  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$  и глицерин  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ .

Химический и функциональный состав перегнанного мономера определяли методом ИК-спектроскопии в интервале волновых чисел 4000 – 500  $\text{cm}^{-1}$  на ИК Фурье-спектрометре Agilent Cary 630. Молекулярную массу полученных образцов ПКЛ анализировали с помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором (элюент – хлороформ). Конверсию мономера определяли методом ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии (Bruker AVANCE 400 III HD, растворитель –  $\text{CDCl}_3$ ).

**Результаты.** Методом ГПХ определили значения среднемассовой ( $\overline{M}_w$ ) и среднечисловой ( $\overline{M}_n$ ) молекулярных масс (ММ, г/моль) и степени полидисперсности (D) образцов. Для системы с лауриловым спиртом были получены следующие результаты (таблица 1).

Таблица 1

Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения образцов ПКЛ, полученных для системы с лауриловым спиртом

$[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:[\text{Лауриловый спирт}]$	T, °C	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	D
1:1	100	870	730	1,2
	120	5600	615	9,1
	140	17500	5000	3,5
	<b>160</b>	<b>19500</b>	<b>6200</b>	<b>3,1</b>
1:2	140	11500	4000	2,8
	<b>150</b>	<b>69000</b>	<b>29700</b>	<b>2,3</b>
	160	43700	17200	2,5
	170	50300	20600	2,4

1:3	140	46700	15800	2,9
	<b>150</b>	<b>55300</b>	<b>25000</b>	<b>2,2</b>
	160	13300	5900	2,3
	170	46000	16900	2,7
2:1	<b>140</b>	<b>102000</b>	<b>54000</b>	<b>1,9</b>
	150	28000	14800	1,9
	160	25700	9500	2,7
	170	48100	16500	2,9
3:1	<b>140</b>	<b>64300</b>	<b>27000</b>	<b>2,4</b>
	150	41300	13500	3,1
	160	24800	7700	3,2
	170	63200	18100	3,5

Из представленных результатов ГПХ видно, что при соотношении 1:1 и температуре 100 °С и 120 °С образуются преимущественно олигомеры, а при температуре 160 °С ММ ПКЛ не превышает 20000 г/моль и имеет широкое молекулярно-массовое распределение. При соотношении [инициатор]:[соинициатор] 1:2 и 1:3 оптимальной для синтеза оказалась  $T = 150$  °С, при которой ММ полимеров равны 69000 и 55300 г/моль, соответственно. Для системы  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ :[лауриловый спирт] с соотношением реагентов 2:1 и 3:1 оптимальная температура синтеза составила 140 °С. При соотношении 3:1 ММ полимера равна 64300 г/моль, а полидисперсность – 2,4. Наибольшую ММ (102000 г/моль) и наименьшую степень полидисперсности (1,9) имеет ПКЛ, синтезированный при соотношении 2:1. Следует отметить, что для всех соотношений [инициатор]:[соинициатор] при увеличении температуры выше 150 °С происходит уменьшение ММ ПКЛ, связанное с реакциями деполимеризации полиэфиров, протекающими при высоких температурах в присутствии кислот Льюиса. В ходе деполимеризации могут образовываться как исходный  $\epsilon$ -капролактон, так и его олигомеры, влияющие на величину ММ и степень полидисперсности. Кроме того, при увеличении содержания инициатора или соинициатора происходит уменьшение молекулярной массы образующегося полимера, обусловленное реакциями обрыва цепи.

**Заключение.** Проведена серия экспериментов по получению поли- $\epsilon$ -капролактона как материала биомедицинского назначения. Исследовано влияние температуры синтеза, соотношения [инициатор]:[соинициатор] и функциональности спирта, используемого в качестве соинициатора, на ММ получаемого полимера. Экспериментально установлено, что оптимальными условиями для получения высокомолекулярного поли- $\epsilon$ -капролактона являются температура около 140–150 °С и соотношение  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ :[лауриловый спирт], равное 2:1 и 1:2. Дальнейшее увеличение температуры и содержания инициатора и соинициатора приводит к уменьшению ММ вследствие протекания реакций деполимеризации и обрыва цепи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Woodruff, M. A. The return of a forgotten polymer – polycaprolactone in the 21st century / M.A. Woodruff, D.W. Hutmacher // Progress in Polymer Science. – 2010. – Т. 35. – №. 10. – P. 1217-1256.

**РЕАКЦИОННО-АНИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКА ФЕРРИТ-ГРАНАТА ГАДОЛИНИЯ  
GD<sub>3</sub>FE<sub>5</sub>O<sub>12</sub>**Е.А. Киршнева<sup>1</sup>, Е.В. Пикурова<sup>2</sup>Научный руководитель: профессор, д.х.н. С.В. Сайкова<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, институт цветных металлов и материаловедения, Россия,  
г. Красноярск, пр. Свободный, 79, 660041<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук –  
обособленное подразделение ФИЦ КИЦ СО РАН, Россия, г. Красноярск, Академгородок, 50, 660036E-mail: [ekirshneva@gmail.com](mailto:ekirshneva@gmail.com)**REACTIVE ANION EXCHANGE PROCESSES OF SYNTHESIS OF GADOLINIUM IRON GARNET  
POWDERS**E.A. Kirshneva<sup>1</sup>, E.V. Pikurova<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.V. Saikova<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Siberian Federal University, School of Non-Ferrous Metals and Material Science, Russia, Krasnoyarsk,  
Svobodny pr., 79, 660041<sup>2</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50, 660036E-mail: [ekirshneva@gmail.com](mailto:ekirshneva@gmail.com)

**Abstract.** *In the present study, we carried out the synthesis of gadolinium iron garnet by using the method of anion resin exchange precipitation. To obtain precursors with the most suitable Gd / Fe ratio, different types of anion exchange resins were used. Products of synthesis were investigated by chemical analysis, X-Ray diffraction, and electron microscopy. Garnet phase Gd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> was obtained at 1000<sup>o</sup>C with crystallite of size 19 nm.*

**Введение.** Железо-гадолиниевый гранат представленный общей формулой Gd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, обладает ярко выраженными магнитными и оптическими свойствами, благодаря чему находит широкое применение в магнитооптике, лазерной и СВЧ-технике [1]. К основными методами получения Gd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> относят: твердофазный синтез из исходных оксидов, золь-гель методы и метод химического соосаждения. Каждый из представленных методов имеет ряд недостатков, таких как высокие температуры обжига, длительность проведения синтеза, загрязнение фазы продукта ионами осадителя. В представленной работе железо-гадолиниевый гранат получен методом реакционно-анионообменного синтеза, что исключает загрязнение образующегося продукта ионами осадителя, а также способствует образованию высокодисперсного продукта. Целью работы являлся синтез железо-гадолиниевого граната методом реакционно-анионообменного синтеза и исследование полученного продукта различными физическими методами.

**Материалы и методы исследования.** Для синтеза прекурсоров использовались сильноосновные аниониты АВ-17-8 и Purolite A400, а также слабоосновный анионит Purolite A847.

Рассчитанное количество набухшего в воде анионита приводили в контакт с 0,24 М растворами солей GdCl<sub>3</sub> и Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в молярном соотношении Gd:Fe = 3:5 при комнатной температуре в течение часа. Далее

анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0,25 мм, промывали дистиллированной водой и подвергали элюированию 1М HNO<sub>3</sub> (3 раза по 1 часу). Осадок отделяли с помощью центрифугирования и высушивали при 80 °С в сушильном шкафу. Полученные прекурсоры были проанализированы при помощи комплексонометрического и иодометрического титрования. Для получения граната прекурсоры обжигали при температуре 1000 °С.

**Результаты.** Для синтеза железо-гадолиниевого граната использование в качестве прекурсоров гидроксидов железа и гадолиния предпочтительнее оксидов, поскольку в этом случае процесс образования граната протекает гораздо легче и при более низкой температуре вследствие их большей химической активности и смешения исходных фаз на молекулярном уровне [2]. Условия синтеза прекурсоров и результаты их исследования приведены в таблице 1. Для получения стехиометрических прекурсоров определяли время и степень совместного анионообменного осаждения гадолиния и железа (III) кондуктометрическим методом, основанным на измерении электропроводности системы. В ходе осаждения анионы раствора переходят в фазу анионита, а катионы связываются в малорастворимое соединение, что приводит к снижению электропроводности раствора. Таким образом, по уменьшению электропроводности делали вывод о степени осаждения металлов от времени при комнатной температуре. По полученным данным установили, что при использовании сильноосновных анионитов Purolite A400 и АВ-17-8 достигается наибольшая степень осаждения 96,6-99,6% за час. Однако, как видно из табл.1, только при использовании анионита АВ-17-8 в ОН-форме образуется прекурсор стехиометрического состава с выходом по осадку 80%. При использовании слабоосновного А847 степень осаждения составляла 91% за то же время, однако, выход осадка составлял не более 60%, что, вероятно, связано с недостаточно высокой степенью перевода металлов в осадок вследствие образования коллоидных растворов.

Таблица 1

Условия проведения синтеза и элементный состав осадков

Номер образца	n <sub>Gd</sub> в фазе , ммоль	n <sub>Fe</sub> в фазе , ммоль	Марка и форма анионита	Общий объем раствора, мл	Содержание металла в осадке, ммоль		Молярное отношение Gd <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup>
					Gd <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	
1	3,4	5,7	Purolite A400 (ОН)	35	2,18	4,42	0,49
2	1,8	3,0	АВ-17-8 (ОН)	20	1,29	2,5	0,6
3	1,95	3,25	АВ-17-8 (СО <sub>3</sub> )	20	1,1	2,15	0,52
4	1,8	3,0	Purolite А847 (ОН)	20	0,91	2,15	0,42

Для образования фазы граната Gd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> прекурсоры (образец 2 и 3) обжигали при температуре 1000 °С в течение 4 ч. По данным РФА (рисунок 1) установили, что чистая фаза граната образуется после четырехчасового обжига только для стехиометрического по составу прекурсора (образец 2). Образец 3 с нарушенной стехиометрией после обжига кристаллизуется в продукт, содержащий смесь GdFeO<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и незначительное количество Gd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Размер частиц для образца 2 составил 19 нм. Расчет размера производился исходя из рентгенографических данных с использованием формулы Шеррера. Результаты просвечивающей электронной микроскопии Gd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, полученного обжигом образца 2 при

1000<sup>0</sup>С, представленные на рисунке 2, показывают, что частицы, имеющие размер около 20 нм, агрегированы в субмикронные образования неправильной формы. Размер частиц, определенный по микрофотографиям совпадает с рассчитанным из рентгенограммы.

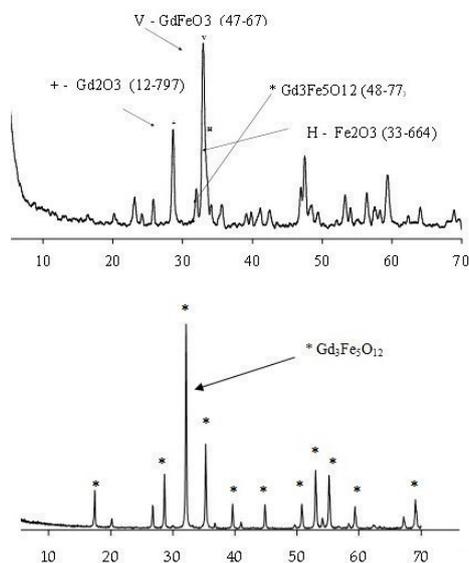


Рис.1 Рентгеновские спектры образцов 2(нижний график) и 3(верхний график), обожженных при 1000<sup>0</sup>С

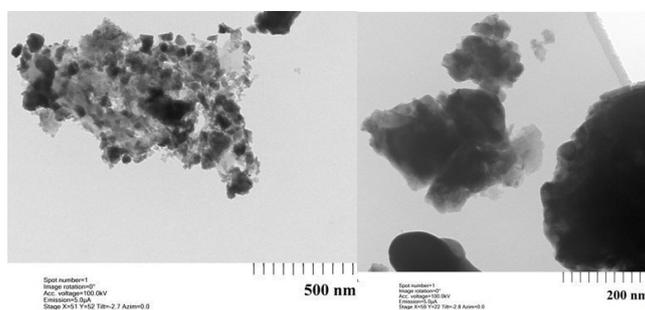


Рис.2 Изображение частиц образца 2 в растровом электронном микроскопе

**Заключение.** В ходе исследования были подобраны условия анионообменного синтеза железо-гадолиниевого граната. В качестве осадителей использовались различные аниониты, однако только с АВ-17-8 (ОН) образуется прекурсор стехиометрического состава, который в результате обжига при 1000<sup>0</sup>С в течение 4 ч формирует монофазу граната с размером частиц около 20 нм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zanatta S. C. Mechanosynthesis of Gadolinium Iron Garnet // The American Ceramic Society. – 2005. – No 20285. – P. 3316–3321.
2. Чалый В.П. Гидроокиси металлов – Киев.: Наукова Думка, 1972. – 245 с.

**SOL-GEL SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF UN-DOPED AND EU-DOPED STRONTIUM  
ALUMINATE  $Sr_3Al_2O_6$**

S.I. Konnova

Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Prof., L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

E-mail: [ski-98@mail.ru](mailto:ski-98@mail.ru)

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ  $Sr_3Al_2O_6$ , АКТИВИРОВАННОГО  
ИОНАМИ ЕВРОПИЯ**

С.И. Коннова

Научный руководитель: доцент, к.х.н., Л.Н. Мишенина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [ski-98@mail.ru](mailto:ski-98@mail.ru)

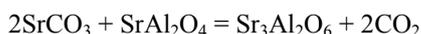
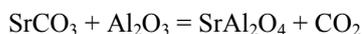
**Аннотация.** *Алюминат стронция был получен методом золь-гель. Использовали термическую обработку в сушильном шкафу для сушки геля. Для получения кристаллического продукта кубической модификации все образцы прокаливали в муфельной печи при температурах до 1000 °С. Морфологию поверхности прекурсора исследовали при растрового электронного микроскопа Hitachi TM3000. На основании данных рентгенофазового анализа сделали вывод об образовании алюмината стронция состава  $Sr_3Al_2O_6$  с незначительными примесями фазы  $SrAl_4O_7$ . Золь-гель методом был получен люминофор состава  $Sr_{2,8}Eu_{0,2}Al_2O_6$ . Экспериментально было подтверждено свечение красного цвета полученного люминофора.*

**Introduction.** In recent years, phosphors (i.e., solids and substances that are capable of luminescence under the action of excitation) have been widely applied in different areas of production: emergency lighting systems, special ceramics, and luminous paints due to their ability to emit a certain spectrum of waves [1]. Bright examples of luminescent compounds are aluminates of alkaline earth metals, particularly strontium aluminate. This chemical compound is characterized by high refractoriness and mechanical strength. Due to the type of crystal lattice and a certain crystallographic environment, strontium aluminate, which is activated by rare-earth ions, is capable of emitting light of various colors (depending on the RDF used) [1]. Currently, several methods for obtaining different phases of the given compound are well-known, however, the formation of aluminate of the  $Sr_3Al_2O_6$ : Eu structure by sol-gel method has not been sufficiently studied, which has affected the formulation of the task and the aim of the present work. The purpose of this research project includes 1) obtaining strontium aluminate by sol-gel method using citric acid as a polymerizing agent; 2) activation of the obtained strontium aluminate with europium (III) ions; 3) the formation of the phosphor  $Sr_3Al_2O_6$ : Eu.

**Experimental: synthesis of strontium aluminate.** We based our data on the phase diagram of SrO- $Al_2O_3$  system while selecting ratio between starting reagents. On the diagram,  $Sr_3Al_2O_6$  is forming at a 3:1 molar ratio of 3SrO:  $Al_2O_3$  oxides. Strontium nitrate  $Sr(NO_3)_2$  and aluminum nitrate nonahydrate  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  were used as

oxidizer and cations source. Citric acid  $\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was used as a curing agent. We calculated the required amount of reagents based on a molar ratio of 3: 2: 5 and reduced the mass obtained by a factor of 100:

Using the technical scales, tracing paper, and spatula, we weighed the required quantity of reagents. For solution preparation, we dissolved suspended reagents in water in the following proportions: 6.36 g of  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  in 8.996 ml of distilled water; 7.5 g of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 10 ml of water; 10.5 g of  $\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 7.89 ml of water. The resulting solutions were mixed with a glass rod to completely dissolve the solids.



Further, solutions were poured into a single beaker, the magnetic agitator platform was installed, and a small magnet was placed at the bottom of the glass for 1.5 hours. The final sol was transferred to a porcelain dish and heat treated at  $130^\circ\text{C}$  in an oven to obtain crystalline strontium aluminate hexagonal modification. Then, the obtained dry residue of rufous color was cooled and ground in a mortar. The final powder was poured into a crucible and placed in a muffle furnace for 3 hours at a temperature of  $1000^\circ\text{C}$ . At the end of the period, the final synthesis product was removed from the muffle furnace, cooled and poured into a container for SEM and MRSA [2].

**Synthesis of strontium aluminate activated by europium ions.** Ratio Sr: Eu: Al: O as 2.8: 0.2: 2: 6 complying with the formula  $\text{Sr}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_6$  was chosen for preparation of phosphor-luminescent strontium aluminate activated by europium ions. Oxide  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  was used as a europium containing substance. We calculated the required amount of reagents based on a molar ratio of 2,8: 0,2: 2: 6 and reduced the mass obtained by a factor of 100:

Using the technical scales, tracing paper and spatula, we weighed the required quantity of reagents. We dissolved suspended reagents in water in the following proportions: 5.936 g of  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  in 8.4 ml of distilled water; 7.5 g of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 10 ml of water; 10.5 g of  $\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 7.89 ml of water. Europium oxide (III) 0.176 g was dissolved in nitric acid by stirring and simultaneously heating the mixture on a magnetic stirring plate. Strontium aluminate  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , activated by Eu-ions, was obtained by the method described above. The final synthesis product was poured into a container for SEM and MRSA [2].

## Results and discussion.

### Identification of the obtained product of strontium aluminate by SEM, XRF and MRSA method.

The phase composition was investigated by X-ray phase analysis. According to the obtained data, we concluded on the formation of strontium aluminate  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  with insignificant impurities of  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$  phases (Fig. 1).

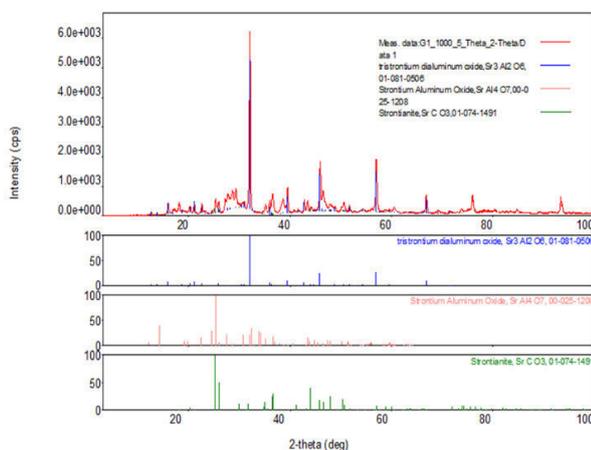
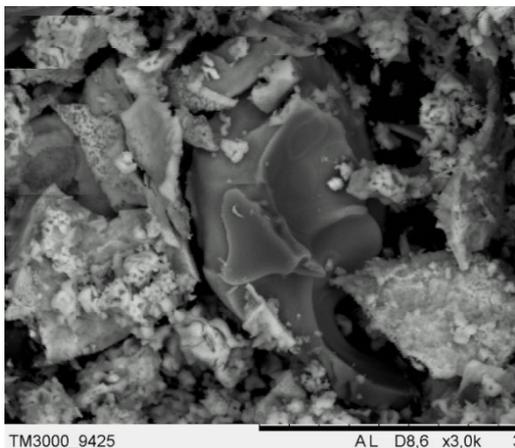
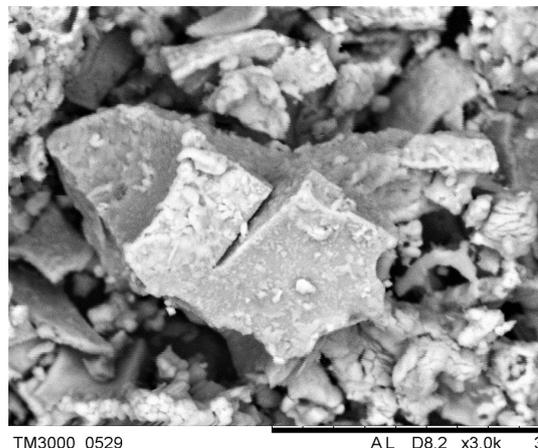


Fig. 1. Spectrum of phases obtained strontium aluminates

According to the SEM, the sample consists of two kinds of particles with different sizes. Large particles are agglomerates of sintering (*Fig. 2*).



*Fig. 2. Morphology of the precursor surface*



*Fig. 3. Morphology of the phosphor surface*

According to MRSA, spectral lines of strontium, aluminum, and oxygen were revealed, which indicates the entry of elements into the structure of the precursor.

**Identification of the product  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{:Eu}$  by SEM and MRSA methods.** The morphology of the phosphor surface was investigated by scanning electron microscopy on a SEM Hitachi TM3000. According to the obtained data during the RFA, we concluded on the formation of strontium aluminate activated by europium ions with the  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{:Eu}$  structure possessing insignificant impurities. The sample consists of two kinds of particles with different sizes. Large particles are agglomerates of sintering (*Fig. 3*).

According to MRSA, spectral lines of strontium, aluminum, oxygen and europium were detected, which indicates the entry of elements into the phosphor structure.

According to micro-X-ray spectral analysis, a uniform distribution of the activator and elements over the surface was observed.

**Conclusion.** A single-phase cubic strontium aluminate  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  was obtained by sol-gel method using a thermal treatment in the gel drying step. X-ray phase analysis revealed strontium aluminate  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  with  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$  phase impurities. Strontium aluminate  $\text{Sr}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_6$  was obtained. According to MRSA, the distribution of elements and the activator on the phosphor surface revealed the occurrence of europium in the structure of strontium aluminate. Red luminescence of the resulting phosphor was observed during its excitation.

## REFERENCES

1. Cordoncillo, E., Julian-Lopez, B., Martinez, M. (2009) New insights in the structure – luminescence relationship of  $\text{Eu}:\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*, no. 484, pp. 693-697.
2. Singh, V., Gundu, T.K., Zhu, J.J. (2006) Preparation, luminescence and defect studies of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated strontium hexa-aluminate phosphor prepared via combustion method. *Journal of Solid Chemistry*, no. 179, pp. 2589-2594.

**MODIFYING PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF BIOCOMPATIBLE POLYMERS BY  
ION IMPLANTATION METHOD**V.O. Korostelev, I.V. Vasenina, D.A. Zuza

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: vladfromlive@yandex.ru

**МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОСОВМЕСТИМЫХ  
ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ**В.О. Коростелев, И.В. Васенина, Д.А. Зуза

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: vladfromlive@yandex.ru

***Аннотация.** В данной работе было рассмотрено влияние ионной имплантации ионов серебра, цинка и магния с экспозиционными дозами  $1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> на поверхностные свойства поливинилового спирта (ПВС). Для изучения изменения физико-химических свойств был применён метод инфракрасной (ИК) спектроскопии. Для определения средней шероховатости и структуры поверхности был задействован метод атомно силовой спектроскопии (АСМ). Расчет глубины внедрения ионов осуществляли с помощью симуляции пробега ионов в программном обеспечении TRIDYN.*

**Introduction.** Polymer materials are of great interest for their widespread use in different fields: from medicine to aerospace. Polyvinyl alcohol (PVA) belongs to a class of biodegradable polymers that are widely used in modern medicine for the production of implants and immunotolerant pins. Ion and plasma treatment techniques are widely used methods for alteration of polymer surface properties, for example, for modification of wettability, microhardness, conductivity, etc. [1]. The purpose of this paper is to investigate the effect of metal ion implantation on surface physicochemical properties of PVA films.

**Materials and methods.** PVA samples were prepared by dissolving of polyvinyl alcohol granules in water at 90 °C to form a 10% solution. Then the solvent was removed by drying at room temperature in a Petri dish to form material at thickness of  $\approx 1$  mm. Ion implantation was realized by MevvaV.Ru vacuum arc ion source [2]. Metallic ions under analysis were zinc ( $Zn^{1+}$ ), magnesium ( $Mg^{1,5+}$ ), and silver ( $Ag^{2+}$ ). Because the accelerating voltage was always 20 kV, the ion beam energies were 20 keV, 30 keV, and 40 keV, respectively. Implantation is carried out to exposure doses of  $1 \cdot 10^{15}$  and  $1 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. The structural characteristics of implanted PVA were investigated by infrared spectroscopy using a single attenuation total reflection attachment to IR-spectrometer Nicolet 5700. Simulation of ion depth into the PVA was made in TRIDYN software. Surface morphology was studied by atomic force microscopy (AFM) using a microscope NanoScope IIIA (Bruker) in tapping mode. Gwyddion software was used for the results evaluation.

**Results and discussion.** Infrared spectroscopy was carried out on unimplanted and implanted samples, and the results are shown in Fig. 1. The unimplanted sample showed the basic chemical PVA bonds. There were

changes for implanted samples, which showed lines in the 1700–1800  $\text{cm}^{-1}$  region, distinctive for carbonyl ( $\text{-C=O}$ ) stretching vibrations and related to surface oxidation [3]. This may be due both to local heating by ion irradiation and to the presence of excess electrons from polymer chain scission. We observed a consistent decrease in the intensity of the lines due to the valence vibrations of hydroxyl ( $\text{O-H}$ ) (3100–3600  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{C-H}$  (2800–3000  $\text{cm}^{-1}$ ), and hydroxyl ( $\text{-C-O-H}$ ) (1560  $\text{cm}^{-1}$ ). It can be explained by the fact of polymer degradation and oxidation. Alteration of deformation vibrations of ( $\text{-CH}_2\text{-}$ ) groups were not detected. (Characteristic lines for ( $\text{-CH}_2\text{-}$ ) groups are 1465  $\text{cm}^{-1}$ , 770-850  $\text{cm}^{-1}$ , 1150–1350  $\text{cm}^{-1}$ ). Most of the changes occurred in the outer layer of PVA.

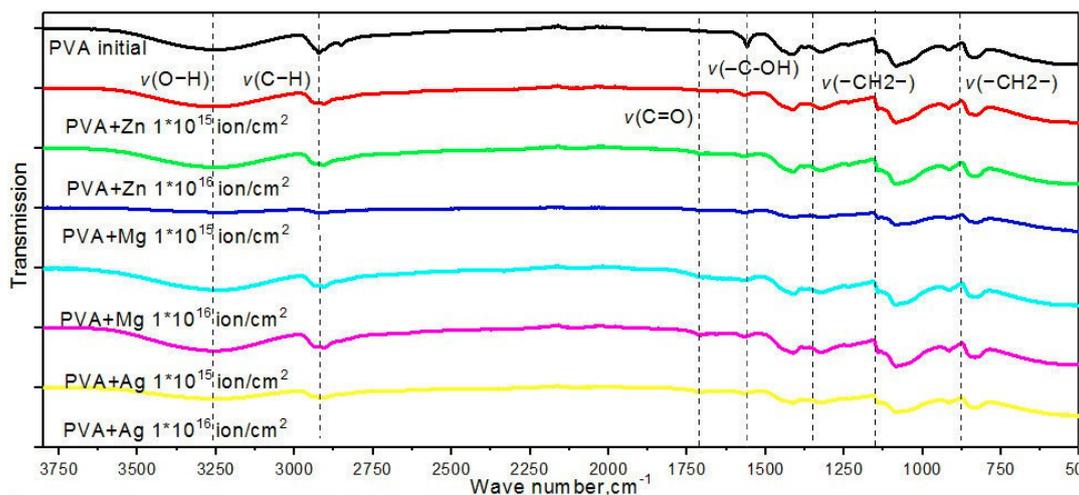


Fig. 1. IR-spectroscopy initial and implanted samples with Zn, Mg, Ag ions of PVA

TRIDYN simulations for Ag, Mg, and Zn ions showed that changes occurred in the surface layers at 30–80 nm depth. Results are shown in Fig. 2. Maximum (peak) depth of ion range for PVA samples (nm): Ag-52, Mg-80, Zn-32.5.

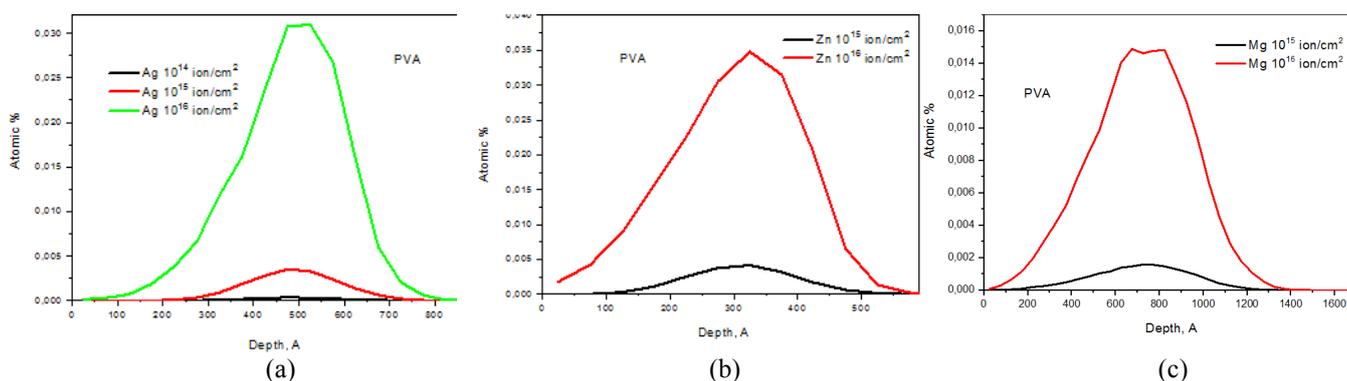


Fig. 2. Distribution profiles of a) Ag b) Zn c) Mg ions in PVA samples according to simulations in TRIDYN software

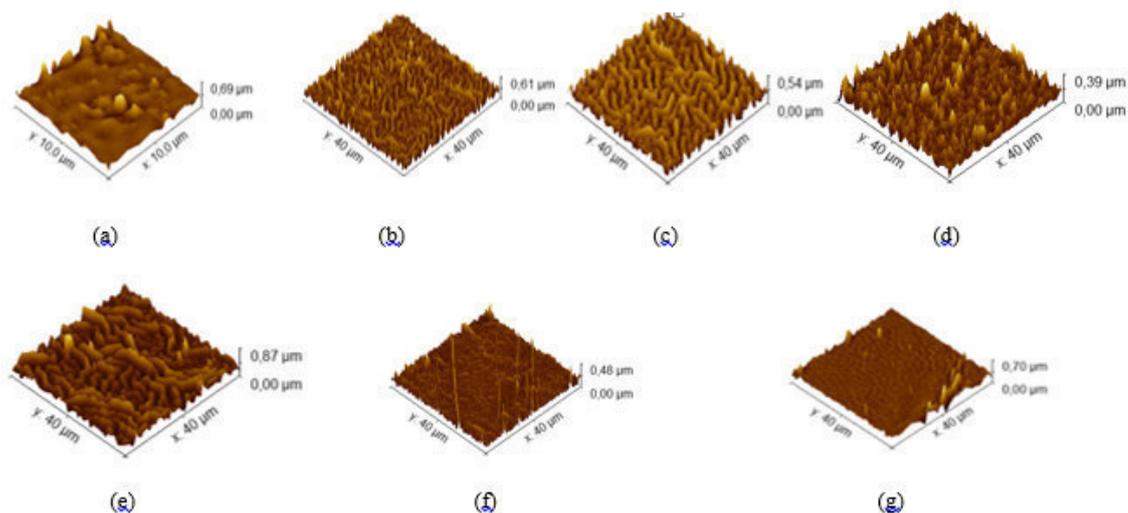


Fig. 3. Average roughness for samples: a) PVA initial b) PVA Ag  $1 \cdot 10^{15}$  c) PVA Ag  $1 \cdot 10^{16}$  d) PVA Mg  $1 \cdot 10^{15}$  e) PVA Mg  $1 \cdot 10^{16}$  f) PVA Zn  $1 \cdot 10^{15}$  g) PVA Zn  $1 \cdot 10^{16}$

Results of AFM for PVA samples, before and after ion implantation, are shown in Fig. 3. Average roughness for initial PVA sample was 17.86 nm. For Ag, Mg, and Zn-implanted PVA, the average roughness increased, compared to the initial sample. For Ag-implanted PVA, samples the roughness increased with the exposure dose enhancing from 54.84 nm ( $1 \cdot 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>) to 63.24 nm ( $1 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>). However, the dose increasing led to average roughness decrease, from 84.11 nm ( $1 \cdot 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>) to 32.23 nm ( $1 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>), and from 32.07 nm ( $1 \cdot 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>) to 23.45 nm ( $1 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>), for Mg and Zn-implanted samples, respectively.

**Conclusion.** Thus, we have explored the effects of silver, zinc, and magnesium ions implantation with the exposure doses of  $1 \cdot 10^{15}$  and  $1 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> on physicochemical properties of PVA. The average roughness for all Ag, Mg, Zn-implanted PVA samples increased, compared to the initial sample. We established similarities in the chemical composition change of the PVA surface after ion implantation.

**Acknowledgements.** The work was carried out with the financial support of the program to improve the competitiveness of TSU No. 8.2.06.2017. Special thanks are expressed to Maria Cecilia Salvadori (Head of the Laboratory of Thin Films of the Institute of Physics of the University of São Paulo) and personally to Natalia Viktorovna Ryabova for assistance and support.

## REFERENCES

1. Pukhova, I.V., Kurzina, I.A., Laput O.A., and others (2017). Modification of polyvinyl alcohol surface properties by ion implantation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. Vol. 399. P. 28-33.
2. Nikolaev A. G., Oks E. M., Savkin K. P., Yushkov G. Yu., Brown I. G. (2012). Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation. Review of scientific instruments. Vol. 83. P. 02A501.
3. Rosenberg, M.E., Polymers based on vinyl acetate (in Russian) // Leningrad: Khimiya, 1983.176 p.

**СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВИБРОМАГНИТНОГО И УЛЬТРАЗВУКОВОГО МЕТОДОВ  
ЭКСТРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ САПРОПЕЛЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

В.А. Коршиков

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Г.Л. Рыжова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 36, 634050.

E-mail: [v.a.korshikov@gmail.com](mailto:v.a.korshikov@gmail.com)

**COMPARISON OF EFFICIENCY OF VIBROMAGNETIC AND ULTRASONIC METHODS OF  
ORGANIC COMPOUNDS EXTRACTION FROM SAPROPEL IN THE WATER ENVIRONMENT**

V.A. Korshikov

Scientific supervisor: Prof., Dr G.L. Ryzhova

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050.

E-mail: [v.a.korshikov@gmail.com](mailto:v.a.korshikov@gmail.com)

***Abstract.** The aim of this investigation was to compare the influence of aqueous vibromagnetic-assisted and ultrasonic-assisted extraction on the qualitative and quantitative composition of the fatty acids (FA) obtained from the sapropel of Karasevoye lake (Russia, Tomsk Region, Chazhemto). It has been shown that the use of vibromagnetic extraction allows to extract 1.42 times more lipids from sapropel. Investigation by GC-MS method has showed that fatty acids complex obtained by vibromagnetic-assisted extraction comprises 2 times more saturated FA and up to 5 times more unsaturated FA. An information obtained during this investigation can be further used to create functional products based on sapropel, and analytical methods for controlling production of such products.*

**Введение.** Сапропели пресноводных озер богаты органическими биологически активными соединениями, которые представлены, в основном, гуминовыми веществами и липидными соединениями. Липиды из сапропеля традиционно извлекаются органическими растворителями (этанол, хлороформ, диэтиловый эфир и их смеси), что делает экстракты малопригодными для дальнейшего использования в качестве косметологических и лечебных продуктов. Разработка новых, интенсифицированных способов экстракции биологически активных веществ (БАВ) с применением различных физико-механических воздействий (ультразвуковое, кавитационное, пульсационное, вибрационно-магнитное) и воды в качестве экстрагента из сапропеля решает одновременно несколько ключевых проблем, затрудняющих переработку этого сырья в экологически безопасные продукты косметического и лекарственного назначения [1–3]. Цель данного исследования в том, чтобы количественно сопоставить эффективность двух методов интенсивной экстракции БАВ из сапропеля – водной вибромагнитной экстракции и водной ультразвуковой экстракции; методом хромато-масс-спектрометрии определить содержание жирных кислот (ЖК), извлекаемых в свободном и связанном виде в ходе экстракции интенсивными методами.

**Материалы и методы исследования.** Сапропель озера Карасёвое предоставлен санаторием «Чажемто» (Томская область). Для приготовления экстракционных смесей и метилирования ЖК использовали: хлороформ, метанол, этанол, гексан, диэтиловый эфир, конц. HCl х.ч. Отбор проб

проводился согласно ГОСТ 17.4.4.02-84. Для количественной оценки содержания метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) использовали стандарт метилового эфира лауриновой кислоты с содержанием основного вещества 99,5%. Содержание липидов, а также содержание жирных кислот в экстрактах определяли в двух образцах: водный экстракт сапропеля, полученный с помощью ультразвуковой экстракции (образец 1) и водный экстракт сапропеля, полученный с помощью вибромагнитной экстракции (образец 2). Для получения образца 1 сапропель подвергали водной ультразвуковой экстракции (УЗЭ) в течение 30 минут при температуре в интервале 22–25 °С и атмосферном давлении. Соотношение сырья и экстрагента составило 1:4. Параметры ультразвукового воздействия: частота 35 кГц, мощность 240 В. Полученный экстракт (жидкую фазу) отделяли от твердого остатка на центрифуге, твердый остаток отбрасывали. Для получения образца 2 сапропель подвергали водной вибромагнитной экстракции (ВМЭ) в реакторе запатентованной конструкции [4] в течение 120 минут при температуре в интервале 22–25 °С и атмосферном давлении. Соотношение сырья и экстрагента составило 1:4. Были использованы те же параметры вибромагнитного воздействия, что и в работе [5]. Полученный экстракт (жидкую фазу) отделяли от твердого остатка на центрифуге, твердый остаток отбрасывали. Липиды выделяли из каждого полученного образца следующим образом смесью этанол–хлороформ. Растворитель из липидной фракции удаляли на ротационном испарителе при температуре не выше 50°С. Выход липидов рассчитывали с пересчетом на массу абсолютно сухого сырья (% а.с.с.). Сухие остатки липидов из образцов 1 и 2 омыляли раствором КОН в 70%-ном этаноле (рН 10-12), после чего ЖК экстрагировали смесью диэтиловый эфир–гексан. Растворитель удаляли на ротационном испарителе. Затем ЖК переводили в метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) реакцией этерификации при помощи 4% р-ра HCl в метаноле. МЭЖК экстрагировали смесью диэтиловый эфир–гексан. Растворитель удаляли на ротационном испарителе в тех же условиях, затем сухой экстракт растворяли в 1 мл хлороформа. Полученные растворы МЭЖК в хлороформе использовали для качественного и количественного определения МЭЖК методом ГХ-МС. Разделение проводили на 20 м колонке HP-1 (США) в режиме программирования температуры: 150°С (3 мин)/5°С мин/280°С (15 мин), температура испарителя 280°С, ввод 1 мкл пробы с делением потока 40:1, энергия ионизации 70 эВ. Качественный анализ МЭЖК проведен по хроматограммам по полному ионному току (ПИТ) сравнением полученных масс-спектров с библиотекой спектров фирмы NIST 03. Для количественной оценки МЭЖК использовали метод эталонной добавки. К 400 мкл образца добавляли 200 мкл стандарта (МЭ лауриновой кислоты, раствор в хлороформе концентрацией 0.1 мг/мл). Спектры регистрировали в режиме селективного ионного мониторинга (СИМ) по молекулярным ионам и 9 характеристическим ионам m/e: 74, 87, 55, 41, 79, 67, 43, 81, 98. Содержание ЖК рассчитывали с пересчетом на объем экстракта (мкг/мл).

**Результаты и обсуждение.** Методом гравиметрии была установлена зависимость между временем воздействия интенсифицирующего фактора экстракции (ВМЭ и УЗЭ) и выходом экстрактивных веществ. Результаты представлены на рис. 1. Из представленной диаграммы следует, что в случае ВМЭ, извлекаемое количество липидов плавно возрастает с течением времени, достигая 2,5 % а.с.с. при времени воздействия 120 минут. В случае УЗЭ содержание липидов в экстракте возрастает первые 30 минут, достигая 1,8 % а.с.с., после чего несколько снижается. В таблице 1 представлены результаты количественного определения насыщенных и ненасыщенных ЖК в экстрактах. Полученные

данные демонстрируют, что применение ВМЭ позволяет извлечь в 2,3 раза больше свободных и связанных жирных кислот, по сравнению с УЗЭ.

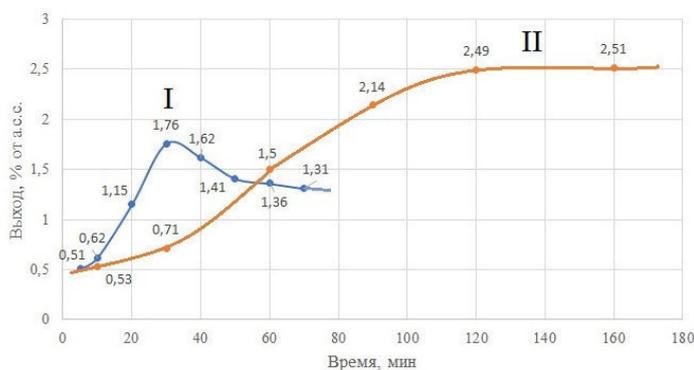


Рис. 1. Зависимость содержания липидов в водном экстракте сапропеля от времени воздействия: I – ультразвукового; II – вибромагнитного

Таблица 1

Сравнительные результаты количественного определения содержания ЖК в исследуемых образцах

Группа соединений	Содержание (мкг/мл)	
	Образец 1	Образец 2
МЭ насыщенных ЖК	28,7	12,23
МЭ мононенасыщенных ЖК	1,0	0,19
МЭ полиненасыщенных ЖК	0,5	0,21
Суммарное содержание МЭ ЖК	30,2	12,7

**Заключение.** Методом гравиметрии установлено, что ВМЭ позволяет извлечь из сапропеля в водную фазу на 42% больше липидов, чем УЗЭ. Анализ содержания свободных и связанных кислот в экстрактах методом ГХ-МС показывает, что экстракт, полученный с помощью ВМЭ содержит большее число соединений, чем ультразвуковой экстракт – 21 и 19 кислот соответственно. Их общее количество выше в 2,3 раза, при этом содержание насыщенных и полиненасыщенных ЖК при использовании ВМЭ в сравнении с УЗЭ повышается в 2,3 раза, а содержание мононенасыщенных ЖК повышается в 5,26 раз.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaeschke DP, Rech R, Marczak LD, Mercali GD. // Bioresour. Technol. – 2017. – V. 224. – P. 753-757.
2. Дычко К.А., Рыжова Г.Л., Тюнина М.А. и др. // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 9. – С. 1408-1416
3. Рыжова Г.Л., Тюнина М.А., Дычко К.А. // Журнал аналитической химии. 2013. – Т. 68. – № 8. – С. 808-814
4. Пат. 2010105323/22 РФ. Многофункциональное устройство для переработки природного органического сырья в жидкой среде / К.А. Дычко, Г.Л. Рыжова, В.А. Данекер, С.В. Рикконен, В.Н. Воронин, М.А. Тюнина. заявл. 15.02.2010; опубл. 10.09.2010, Бюл. № 25. – 4 с.
5. Дычко К. А., Коршиков В.А., Рыжова Г. Л. // Химия растительного сырья. – 2017. – № 4. – С. 195-202.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ В ПРОЦЕССЕ  
ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА**Н.М. Кочурова<sup>1</sup>Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. А.Н. Саланов<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090E-mail: [kochurova@catalysis](mailto:kochurova@catalysis)**CATALYTICAL ETCHING OF PLATINUM, PALLADIUM AND RHODIUM IN THE  
OXIDATION OF AMMONIA**N.M. Kochurova<sup>1</sup>Scientific Supervisor: Dr. A.N. Salanov<sup>1</sup><sup>1</sup>Boraskov Institute of Catalysis, SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 5, 630090E-mail: [kochurova@catalysis](mailto:kochurova@catalysis)

**Abstract.** *To reveal the mechanism of the catalytic etching of platinum catalyst gauzes during the NH<sub>3</sub> oxidation, we carried out detailed investigation of the surface microstructure of platinum catalysts treated in the reaction medium (NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>). The SEM study of a polycrystalline surface microstructure on platinum, palladium, and rhodium after treatment in the NH<sub>3</sub> + reaction air for 1 and 5 hours shows a different microstructural rearrangement of the surface. After the catalytic reaction of ammonia oxidation for 1 hour, platinum forms a granular structure with shallow furrows 1 to 4 μm wide and indistinct grain boundaries. After a 5-hour reaction of catalytic ammonia oxidation, the grain boundaries are more clearly identified, the grooves on the grains are arranged in parallel and their size is 1-2 μm. The photomicrographs obtained on palladium show that the entire surface of palladium is covered with agglomerates with a fibrous structure after the first hour. The size of the fibrous agglomerates varies from 2 to 10 μm. After catalytic oxidation of ammonia for 5 hours on palladium is formed a deep structural reconstruction of the foil (catalytic corrosion). On rhodium for 1 hour, it is seen that light stretched regions with a width of about 2 μm are located on the surface. Light, elongated areas are represented by the accumulation of rhodium nano- and microcrystals. After oxidation of ammonia on the rhodium for 5 hours, rhodium oxidation leads to the formation of a continuous surface layer of crystals of rhodium oxide.*

**Введение.** Высокотемпературное окисление аммиака кислородом воздуха на платиноидных сетках с преимущественным содержанием платины широко используют в промышленном производстве азотной кислоты [1, 2]. В 1909 г Kaiser впервые предложил использовать сетки из платиновой проволоки диаметром 0,06 мм для окисления NH<sub>3</sub> воздухом. Такие сетки до сих пор используются в химической промышленности. В настоящее время в промышленном окислении NH<sub>3</sub> кислородом воздуха в основном применяются сетки, изготовленные из сплавов платиновых металлов, эффективно работающие в течение 4-12 месяцев [2]. В ходе этого процесса происходит глубокая структурная перестройка поверхностного слоя проволоки сеток, которая характеризуется образованием фасеток, кристаллов и крупных агломератов; кроме того, наблюдаются унос платины и снижение активности катализатора [1, 2]. Для

того, чтобы выяснить механизм каталитической коррозии платиноидных сеток в процессе окисления аммиака, было проведено детальное исследование микроструктуры поверхности поликристаллических образцов платины, палладия и родия, обработанных в реакционной среде (~10% NH<sub>3</sub> в воздухе).

**Материалы и методы исследования.** В качестве катализатора были использованы поликристаллические фольги Pt, Pd и Rh размером 10 x 5 x 0,04 мм. Каталитический процесс окисления NH<sub>3</sub> кислородом проводили в лабораторном кварцевом реакторе проточного типа с внутренним диаметром 11,2 мм при скорости подачи реакционной смеси (~10% NH<sub>3</sub> в воздухе) 880–890 л/ч, температуре катализатора 1133 К и общем давлении 3,6 атм. Образцы закрепляли исследуемой поверхностью навстречу потоку перед пакетом с четырьмя платиноидными сетками, необходимыми для поддержания стандартных условий окисления аммиака, и выдерживали при данной температуре в течение 1 и 5 ч. Микроструктурные превращения и морфологию поверхности поликристаллических фольг изучали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6460 LV (Jeol), пространственное разрешение которого составляет 3 нм, а интервал увеличений от 10 до 300000 крат.

**Результаты.** На рис. 1 приведены микроскопические изображения поверхности Pt(poly), Pd(poly) и Rh(poly), обработанных в реакционной смеси 10% NH<sub>3</sub> в воздухе при T = 1133 К в течение 1 и 5 ч, рис. 1 а, в, д и рис. 1 б, г, е, соответственно.

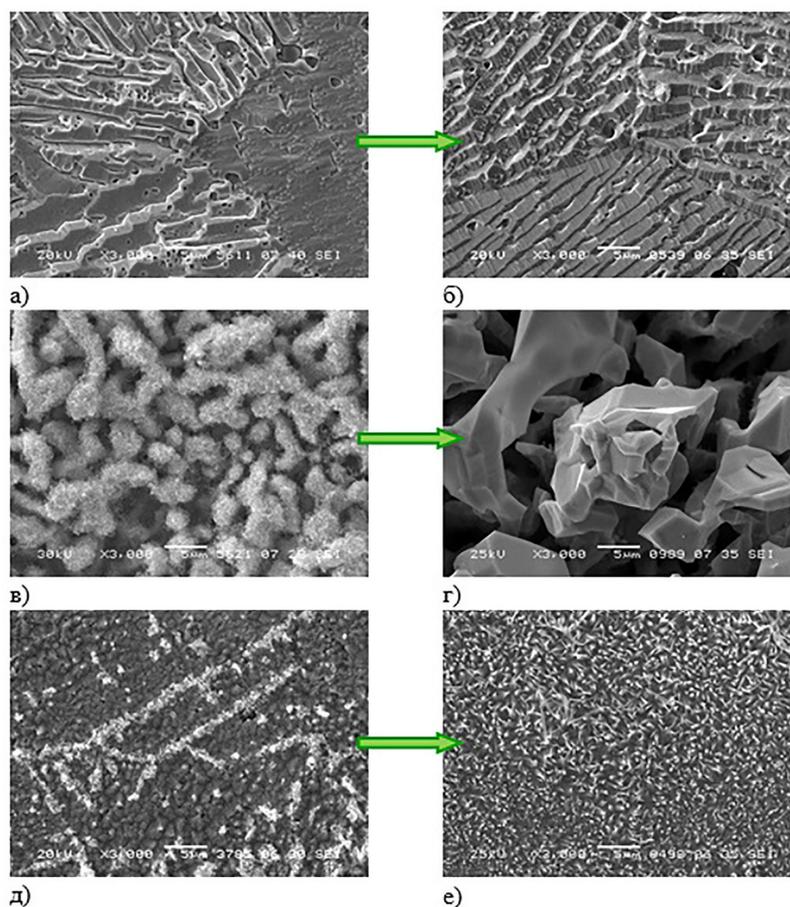


Рис. 1. Микроскопические изображения поликристаллических фольг Pt, Pd и Rh(poly), полученные после каталитической реакции окисления NH<sub>3</sub> (~10% NH<sub>3</sub> в воздухе) при T = 1133 К в течение 1 (а, в, д) и 5 часов (б, г, е). Микроснимки получены в режиме вторичных электронов при увеличении x3 000

После каталитической реакции окисления аммиака в течение 1 ч на Pt(poly) образуется зернистая структура с зёрнами, покрытыми бороздами (фасетками) шириной от 1 до 4 мкм и глубиной около 1 мкм, разделённых межзёрнными границами, рис. 1 а. После окисления аммиака в течение 5 ч, фасетки, покрывающие зёрна, приобретают кристаллическую огранку, однако их размер практически не меняется, рис. 1 б. После окисления аммиака на Pd(poly) в течение 1 ч поверхность катализатора покрывается агломератами размером 2-10 мкм, покрытых волокнами, состоящими из поликристаллов палладия различного размера и формы, рис. 1 в. После окисления аммиака в течение 5 ч на поверхности Pd(poly) формируется сплошной шероховатый слой из микрокристаллов и пористых агломератов палладия размером 10-20 мкм, со сквозными порами диаметром 1-2 мкм и разделённых протяжёнными пустотами шириной 1-10 мкм, рис. 1 г.

После окисления аммиака на Rh(poly) в течение 1 ч на поверхности родия образуются светлые вытянутые области шириной около 2 мкм, которые представлены скоплением нано- и микрокристаллов родия, рис. 1 д. Тёмные области содержат частицы оксида родия  $Rh_2O_3$  размером 1-2 мкм, сформировавшимися в ходе окисления металла. После окисления аммиака на Rh(poly) в течение 5 ч происходит глубокое окисление родия, приводящее к формированию сплошного поверхностного слоя из кристаллов оксида родия, на котором формируется сплошной слой из кристаллов Rh пирамидальной формы, рис. 1 е.

**Заключение.** Полученные данные указывают на различную степень коррозии поликристаллических образцов Pt, Pd, Rh, сформированную в ходе окисления аммиака при  $T = 1133$  К в течение 1 и 5 ч. На Pt(poly) взаимодействие молекул  $NH_3$  с атомами кислорода, внедрёнными на дефектах, приводит к локальному повышению температуры в области дефектов, что ускоряет поверхностную диффузию атомов металла, приводящую к коррозии поверхностного слоя катализатора. На Pd(poly) в течение 1 часа атомы кислорода растворяются не только на дефектах, но и в решётке металла, что приводит к образованию оксида PdO. После окисления  $NH_3$  в течение 5 часов оксид PdO разлагается и  $NH_3$  реагирует с внедрёнными в решётку Pd атомами  $O_{abs}$ , что приводит к глубокой коррозии. При окислении аммиака на Rh(poly) образуется сплошной слой частиц-кристаллов  $Rh_2O_3$  и аммиак реагирует с кислородом оксида, что приводит к выделению атомов Rh на поверхность кристаллов оксида, они мигрируют по поверхности оксида и десорбируются в газовую фазу. Повышенная концентрация атомов Rh в приграничном газовом слое инициирует образование и постепенный рост вытянутых пирамидальных кристаллов Rh с низкой концентрацией дефектов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710079-8).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Satterfield C.N. Heterogeneous Catalysis in Practice. – New York: McGraw-Hill increment, 1980.
2. Lloyd L. Handbook of Industrial Catalysis. Springer Science+Business Media, Limited liability company, 2011

**НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ  
АКТИВАЦИИ МЕТАЛЛО-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ**

М.Г. Криницын<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: профессор, д.т.н. М.И. Лернер  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021  
E-mail: krinmax@gmail.com

**NANOSTRUCTURING OF CARBIDE CERAMICS IN THE PROCESS OF MECHANICAL  
ACTIVATION OF METAL-CERAMIC COMPOSITE POWDERS**

M.G. Krinitcyn<sup>1,2</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. M.I. Lerner  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,  
Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634021  
E-mail: krinmax@gmail.com

***Abstract.** In this paper, the effect of mechanical activation on the grinding of titanium carbide in the composition of a “titanium-titanium carbide” composite metal-ceramic powder was studied. The regimes that make it possible to achieve the refinement of both the powder as a whole and the carbide component are described. The results of microscopy of the obtained powders are presented, including metallography and transmission electron microscopy.*

**Введение.** Металломатричные композиты обладают уникальным сочетанием физико-механических свойств, позволяющих эксплуатировать изделия из таких материалов в различных экстремальных условиях [1]. Композиты с титановой матрицей наиболее востребованы в космической и авиационной промышленности, поскольку обладают высокой удельной прочностью при низком удельном весе.

Одним из наиболее перспективных керамических соединений для упрочнения титана является карбид титана, который при высоком химическом родстве с титаном также является одним из наиболее твердых материалов, известных на сегодняшний день. Композиционные порошки «титан – карбид титана» могут быть использованы в технологии порошковой наплавки для получения защитных покрытий на титан и его сплавы, а также в аддитивных технологиях производства.

Основной целью данной работы является исследование структуры композиционного порошка «титан – карбид титана» после механической активации. При этом задачей является не только измельчение карбидных частиц в порошке, но и порошка в целом.

**Материалы и методы исследования.** Проведенные ранее исследования [2,3] показали, что наибольшую прочность и износостойкость имеют изделия, полученные из порошка с мелкими

карбидными частицами, при этом в технологии электронно-лучевой порошковой наплавки структура карбидных частиц наследуется от порошка [4].

Ранее при получении композиционного порошка измельчение карбидного зерна достигалось за счет регулирования состава исходной шихты при синтезе порошка. В ходе выполнения этих работ наименьший размер карбидных частиц, который удалось достичь, составил 5 мкм. Дальнейшее измельчение карбидных частиц было проведено с применением механической активации (МА) полученных порошков.

Процесс МА порошков был проведен в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2S». Состав исходного композиционного порошка «TiC + 50 об.% Ti», дополнительно в шихту был добавлен титан до общего содержания титановой связки 80 об.%. Процесс МА проводили при частоте вращения барабанов 960 об/мин, загрузка порошка 50 г, соотношение порошок : шары составляло 1:1. МА проводили в течение различного времени с шагом в 10 минут вплоть до 60 минут с исследованием фракционного состава в каждом случае.

Было установлено, что после 30 минут МА наблюдается наибольшее количество мелкого порошка, в дальнейшем происходит слипание порошка с образованием частиц порошка, превышающих по размеру исходный. Было проведено металлографическое исследование композиционного порошка после измельчения в течение 30 минут, а также приготовлена фольга для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Были использованы металлографический микроскоп "AXIOVERT-200MAT" (Zeiss, Германия) и просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2100 (Токуо Воеки Ltd., Япония), находящиеся в ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН, г. Томск.

**Результаты.** Металлографическое исследование показало, что избыток титана, преднамеренно примененный к исходному порошку (рис. 1), собирается на поверхности композиционного порошка, образуя «корку» (рис. 1а), составляющую 25-50 % от поперечного сечения порошка. В центральной части порошка (рис. 1б) наблюдается высокая плотность карбидных частиц, при этом их размер не превышает 1 мкм, а средний размер для большинства частиц лежит в пределах 350-600 нм.

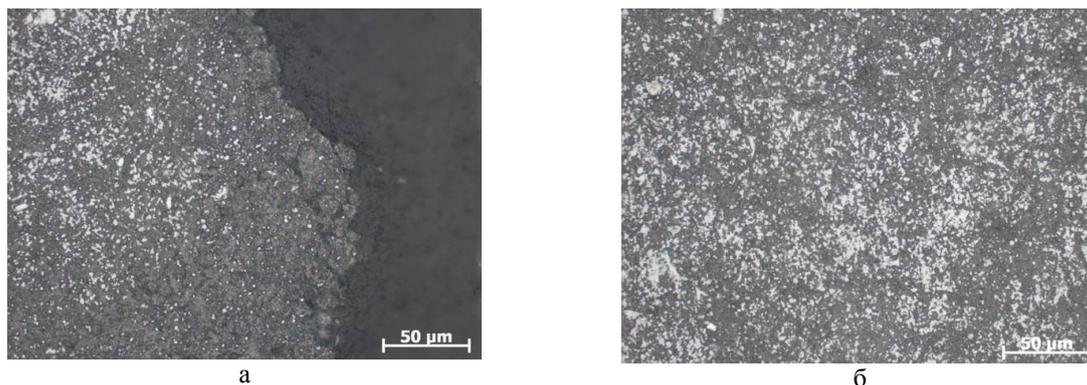


Рис. 1. Металлографические изображения композиционного порошка «титан – карбид титана» после механической активации в поперечном сечении

С применением ПЭМ была исследована тонкая структура полученного порошка (рис. 2). Было установлено, что в титановой матрице помимо крупных частиц (до 1 мкм) присутствуют мелкие сферические частицы карбида титана со средним размером  $10 \pm 2$  нм (рис. 2а). По данным

микродифракции (рис. 2б) было установлено, что выявленные в темном поле частицы действительно являются карбидом титана.

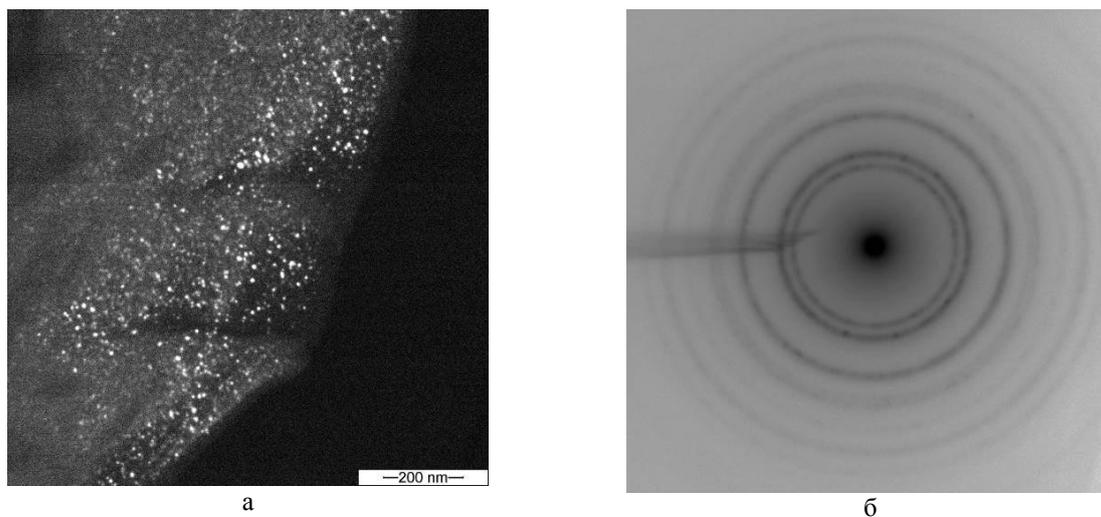


Рис. 2. Просвечивающая электронная микроскопия порошка «титан – карбид титана» в темном поле (а) и микродифракция с этой области (б)

**Заключение.** По итогам работ можно сделать вывод, что после МА удастся не только достичь измельчения композиционного порошка с титановой матрицей, но и добиться существенного измельчения карбидных частиц. Получаемый после МА порошок имеет титановую «корку» на поверхности и мелкодисперсные карбидные частицы в центральной части порошка. Размер карбидных частиц варьируется от 10 нм до 1 мкм. В дальнейшем планируется изготовить объемные изделия из данного порошка, исследовать их структуру и свойства и сравнить полученные результаты с данными для неизмельченного порошка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-19- 01425).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nurminen J., Näkki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2009. – Т. 27. – №. 2. – С. 472-478.
2. Прибытков Г. А., Криницын М.Г., Фирсина И.А., Дураков В.Г. Твердость и абразивная износостойкость электронно-лучевых покрытий карбид титана - титановая связка, наплавленных синтезированными композиционными порошками // Вопросы материаловедения. – 2017. – Т. 92. – №. 4. – С. 52-61.
3. Прибытков Г. А. и др. Твердость и абразивная износостойкость электронно-лучевых покрытий, наплавленных СВС композиционными порошками TiC + сталь P6M5 // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2017. – Т. 13. – №. 10. – С. 446-452.
4. Прибытков Г. А. и др. Формирование структуры покрытий при электронно-лучевой наплавке СВС композиционными порошками “TiC + сталь P6M5” // Физика и химия обработки материалов. – 2017. – №. 5. – С. 36-43.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ  
РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА**К.А. Скобцова, А.А. Кудлацкая

Научные руководители: доцент, канд. хим. наук Наумова Л.Б.,

профессор, д-р физ.-мат. наук И.В. Соколова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

Email: [kudlatskayaaa@mail.ru](mailto:kudlatskayaaa@mail.ru)**RESEARCH OF SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF HUMIC ACIDS OF VARIOUS  
GENESIS**K. A. Skobtsova, A. A. Kudlatskaya

Scientific Supervisor: PhD A/Professor, L.B.Naumova, Prof. I. V. Sokolova

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

Email: [kudlatskayaaa@mail.ru](mailto:kudlatskayaaa@mail.ru)

***Abstract.** The spectral-luminescent properties isolated by means of aqueous-alkaline extraction humic acids of various origin have been studied. A comparative analysis of humic acids obtained from brown coal with "Fluka" humic acids standard sample was carried out. It is shown that the obtained samples of humic acids have their own unique properties and differences due to the complexity of their structure.*

**Введение.** На сегодняшний день одной из наиболее актуальных проблем является защита окружающей среды от негативного влияния техногенных факторов. Постоянно ведется поиск и разработка новых, относительно недорогих и безопасных для окружающей среды способов борьбы с антропогенным воздействием химических токсикантов. Одним из таких способов является использование гуминовых веществ. Они представляют собой сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [1]. Наличие таких групп, как карбоксильная, гидроксильная, карбонильная в сочетании с присутствующими ароматическими структурами, дают возможность вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах. К гуминовым веществам относят гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумин. Наиболее интересной и представительной группой гуминовых веществ являются гуминовые кислоты, обладающие высокой реакционной способностью. Гуминовые кислоты представляют собой группу высокомолекулярных азотсодержащих органических кислот, молекулы которых содержат ароматические группировки. Растворимость, химическая и биологическая активность гуминовых кислот напрямую зависит от условий их формирования, способов выделения из природного сырья, от размеров и конфигурации макромолекул [2]. Содержание гуминовых кислот может колебаться от 5 до 52%, при этом увеличиваясь от верхового типа торфа к низинному. Существует несколько

способов получения гуминовых кислот. Наиболее распространены методы извлечения растворами щелочей и щелочных солей, менее известны — способы извлечения органическими растворителями [2].

Исследование влияния УФ-облучения на свойства гуминовых веществ является актуальной задачей, так как позволяет понять процессы, происходящие в структуре молекул гуминовых соединений под влиянием облучения. Проанализировав многообразие литературных источников, было установлено, что данный вопрос изучен не в полной мере. Целью данной работы является выделение гуминовых кислот из образцов торфа месторождения «Ханымей» и исследование их спектрально-люминисцентных свойств.

**Материалы и методы исследования.** В качестве объектов исследования были выбраны гуминовые кислоты (ГК), выделенные из торфа, отобранного на ключевом участке «Ханымей». Образцы торфа, используемые в работе, взяты с различной глубины. В связи с этим их ботанический состав различен. *Образец 1:* глубина 0-10 см. Ботанический состав: сфагновые мхи (*Sphagnummagellanicum*) – 83%; кустарники (*Ledumpalustre*, в т.ч. листья и живые корни) – 10%; пушица влагалищная (*Eriophorumvaginatum*) – 5%, а также древесные остатки (кора хвойных, хвоинка сосны) и зеленые мхи (*Warnstorfiafluitans*, *Drepanocladusaduncus*, *Calliergonrichardsonii*). *Образец 2:* глубина 20-30 см. Ботанический состав: сфагновые мхи (*Sphagnummagellanicum*) – 20%; кустарники (в т.ч. корни и листья *Ledumpalustre*) – 5%; пушица (*Eriophorumsp.*) – 40%; осоки - 15% (*Carexrotundata* – 10, *Carexlimosa* – 5); древесные остатки (кора хвойных) и зеленые мхи (*Warnstorfiafluitans* – 10%, *Calliergonsp.*). Для сравнения был исследован стандартный образец гуминовых кислот, выделенных из бурого угля (образец фирмы «Fluka»; Code -130794430907051).

Выделение гуминовых кислот проводили методом водно-щелочной экстракции с последующим осаждением в кислой среде. Подготовленные образцы торфа массой 2 г, предварительно просеянные через сито с диаметром отверстий 1мм, заливали 0,1 М раствором NaOH и нагревали 2 часа на водяной бане при периодическом перемешивании. Через сутки отстоявшийся прозрачный тёмноокрашенный щелочной раствор гуминовых веществ центрифугировали и отделяли декантацией. Для осаждения гуминовых кислот к раствору добавляли 0,1 М раствор HCl. Полученную суспензию фильтровали, промывали осадок до начала пептизации. Для дополнительного осаждения гуминовых кислот к коллоидному раствору добавляли 5 мл 0,1 М HCl, общий осадок фильтровали и сушили до постоянной массы.

Матричные растворы гуминовых кислот с концентрацией 0,5 г/л были приготовлены путем смешения навески сухого препарата с рассчитанным объемом 0,1 М NaOH и дальнейшим выдерживанием смеси в течение 30 минут в ультразвуковой ванне с подогревом до 45 °С. Затем матричный раствор разбавляли в 10 раз. (Исследуемая концентрация ГК равнялась 0,05 г/л). Облучение серий растворов происходило на расстоянии 10 см от источника излучения в течение 40 минут при постоянном перемешивании с помощью механической мешалки.

**Результаты.** Полученные электронные спектры имеют характерный для гуминовых кислот вид. На рис.1 представлены спектры поглощения исследуемых кислот. Проанализировав график, можно заметить, что образец ГК фирмы Fluka имеет наибольшую интенсивность. Его спектр сдвинут в более длинноволновую область по сравнению с другими образцами. Это свидетельствует о том, что преобладают ароматические фрагменты ГК по сравнению с алифатическими. Кроме того, каждый из исследуемых образцов имеет свой максимум поглощения. Уширенная форма полос говорит о сложной структуре исследуемых соединений, наличии стабилизирующих межмолекулярных взаимодействий.

На рис.2 представлены спектры флуоресценции. Представленные образцы обнаруживают слабое свечение в области от 400 до 600 нм. Так же, как и в спектрах поглощения, образец фирмы Fluka обладает большей интенсивностью по сравнению с другими образцами. Стоит отметить, что спектр каждого образца обладает своими особенностями, обусловленными различным соотношением ароматических структур, а также различием в функциональных группах.

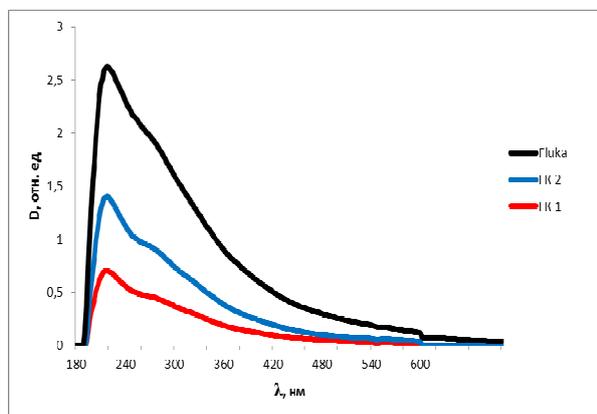


Рис. 1 - Спектры поглощения исследуемых гуминовых кислот

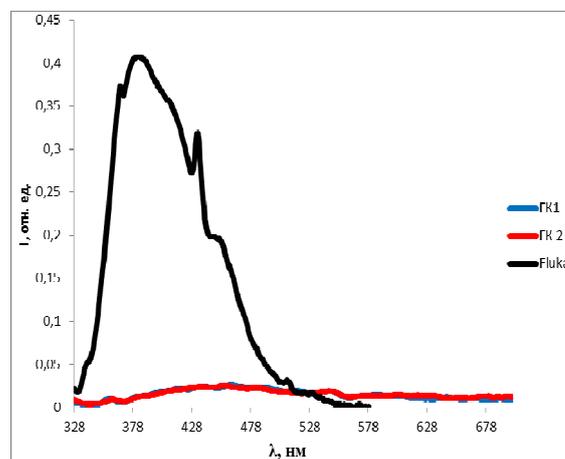


Рис. 2 - Спектры флуоресценции образцов ГК (λвозб = 318 нм)

**Заключение.** Таким образом, спектрально-люминесцентные свойства образцов, выделенных из торфа, существенно отличаются от свойств стандартного образца гуминовых кислот, полученных из бурого угля. При этом каждый образец гуминовых кислот имеет свои характерные особенности спектров поглощения и флуоресценции, обусловленные их строением. Методы, использующие ультрафиолетовое (УФ) излучение и его современные источники, позволяют выявить особенности фотопроцессов, происходящих с участием различных образцов гуминовых кислот.

Работа Скобцовой К. А. (Неволиной К. А.) выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 16-33-00789 мол\_а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неволина К.А., Назарова А.И., Соколова И.В., Наумова Л.Б. Исследование спектрально-соотношением ароматических структурлюминесцентных свойств гуминовых кислот различного происхождения //Полифункциональные химические материалы и технологии : материалы Международной научной конференции - г. Томск, 2015. - Т. 3. - С. 193-196.
2. Пузырева В. М., Демичева Ю. Л. Гуминовые вещества как природные сорбенты // Известия ТулГУ. Науки о Земле. - 2010. - №2. - с. 22-25.

**СИНТЕЗ И КАТИОН-РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
ИМИНОВ АНТРАХИНОНА**

А.А. Кудреватых, Д.А. Незнаева

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Л.С. Клименко

Югорский государственный университет, Россия,

г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16, 628012,

E-mail: [a\\_kudrevatih@ugrasu.ru](mailto:a_kudrevatih@ugrasu.ru)

**SYNTHESIS AND CATION-RECEPTOR PROPERTIES OF MACROCYCLIC  
IMINES OF ANTHRAQUINONE**

A.A. Kudrevatykh, D.A. Neznaeva

Scientific supervisor: Prof., Dr. L.S. Klimenko

Yugra State University, Russia, Khanty-Mansiysk, Chehov st., 16, 628012

E-mail: [a\\_kudrevatih@ugrasu.ru](mailto:a_kudrevatih@ugrasu.ru)

***Abstract.** At the present study a series of crown-containing imines of 1-hydroxy-9,10-anthraquinone with donor and acceptor substituents at the anthraquinone nucleus were synthesized. Compounds were prepared photochemically from the corresponding photoactive 1-phenoxyanthraquinones and 4-aminobenzo-15-crown-5 ether. It was established spectrophotometrically that for crown-containing anthraquinone imines that are characterized by «imine–enamine» prototropic tautomerism, the insertion of acceptor substituents shifts the equilibrium to the «enamine» form. This shift leads to essential spectral changes in complexing chlor- and nitro-containing macrocyclic imines of anthraquinone with alkali and alkaline-earth metal cations.*

**Введение.** Одной из актуальных задач современной химии является синтетический поиск и дизайн систем, способных быстро и надежно определять содержание элементов и их соединений. Как следует из анализа литературных данных, органические лиганды, в которых рецепторами являются краун-эфиры, – наиболее распространенный тип сенсоров для катионов различных металлов и анионов в растворе. Они используются в качестве рецепторных модулей при создании оптических сенсорных устройств [1]. При поиске активных компонентов для создания таких аналитических устройств значительный интерес вызывают коммерчески доступные производные антрахинона, в силу многообразия свойств и возможностей их варьирования в широких пределах путем изменения молекулярной структуры [2]. Ранее [3] в нашей научной группе было показано, что краунсодержащие производные 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминов являются представителями редкого класса таутомерных хромоионофоров. Целью данной работы является синтез новых макроциклических иминов антрахинона и исследование влияния характера заместителей в ядре антрахинона на процессы комплексообразования с катионами металлов.

**Экспериментальная часть.** Колоночную хроматографию проводили на силикагеле Silicagel 60 (0.063–0.100 мм). Растворители марки «хч» и «осч» использовали без дополнительной очистки. Анализ ТСХ выполняли на пластинках «Silufol UV-254». Элементный анализ выполнен на приборе vario MICRO cube. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Alpha FT-IR в режиме МНПВО. Спектры ЯМР измеряли на спектрометре Bruker BioSpin Avance III 500 MHz. Электронные спектры

поглощения растворов в ацетонитриле ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) измеряли на спектрофотометре «Lambda 35 UV/VIS» фирмы Perkin Elmer.

**Фотохимический синтез соединений 4а-с (общая методика).** Раствор 0.5 ммоль соответствующего производного **2а-с** и 0.6 ммоль 4-аминобензо-15-краун-5-эфира в 150 мл толуола освещали солнечным светом в течение 5 – 6 часов. Контроль за ходом реакции осуществляли по ТСХ. Фотолизат упаривали до 10-15 мл и хроматографировали на колонке с  $\text{SiO}_2$  (элюент – бензол). При градиентном элюировании с повышением полярности элюента (добавление этилового спирта), выделили основную красно-коричневую фракцию, содержащую целевой продукт. Фракцию упаривали до 5-10 мл и приливали гексан. Выпавшие кристалы фильтровали, промывали гексаном и сушили при комнатной температуре, затем перекристаллизовывали из смеси этанол-бензол.

**4'-(1-гидрокси-2,3,4-трихлор-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (4а).** Выделили 0.22 г (74%). ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3078, 3042 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 2949, 2915, 2857 ( $\text{CH}_{\text{al}}$ ); 1672 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1618 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1592 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$ ); 957 ( $\text{C}-\text{Cl}$ ). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 16.63 (с, 1H, OH); 8.12 (м, 1H, H-5); 7.53 (м, 1H, H-6); 7.45 (м, 1H, H-8); 7.29 (м, 1H, H-7); 6.87 (м, 1H, H-6'); 6.62 (д, 1H, H-5',  $J = 8.5$ ); 6.0 (м, 1H, H-2'); 4.16 – 3.72 (м, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ).

**4'-(1-гидрокси-2-амино-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (4б).** Выделили 0.17 г (68%). ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3440 (OH); 3333, 3194 ( $\text{NH}_2$ ); 3073 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 2919, 2851 ( $\text{CH}_{\text{al}}$ ); 1641 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1602 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1561 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$ ). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 15.81 (с, 1H, OH); 8.33 (м, 1H, H-5); 7.79 (д, 1H, H-4,  $J = 8.5$ ); 7.56 (м, 2H, H-6,7); 7.46 (м, 1H, H-8); 6.91 (д, 1H, H-3,  $J = 8.5$ ); 6.86 (д, 1H, H-5',  $J = 8.5$ ); 6.63 (м, 2H, H-2', 6'); 4.63 (у.с, 2H,  $\text{NH}_2$ ); 4.22 – 3.79 (м, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ).

**4'-(1-гидрокси-2-нитро-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (5б).** Выделили 0.21 г (79%). ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3062, 3038 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 2913, 2862 ( $\text{CH}_{\text{al}}$ ); 1665 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1585 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$ ); 1559 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1479 ( $\text{NO}_2 - \text{as}$ ); 1276 ( $\text{NO}_2 - \text{sy}$ ). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{м.д.}$ ,  $J/\text{Гц}$ ): 15.71 (с, 1H, OH); 8.32 (д, 1H, H-4,  $J = 8.5$ ); 7.81 (м, 1H, H-5); 7.59 (м, 1H, H-6); 7.55 (д, 1H, H-3,  $J = 8.5$ ); 7.14 (м, 1H, H-7); 7.08 (м, 1H, H-8); 6.88 (д, 1H, H-5',  $J = 8.5$ ); 6.59 (д, 1H, H-2',  $J = 2.0$ ); 6.55 (дд, 1H, H-6',  $J = 8.5$  и 2.0); 4.17 – 3.78 (м, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ).

**Результаты.** Объектами данного исследования являются 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминобензокраун-эфиры, содержащие в качестве заместителей атомы хлора, а также нитро- или аминогруппы в антрахиноновом фрагменте молекулы. Синтез целевых соединений проводили в две стадии. Сначала были синтезированы 1-феноксиантрахиноны **2 а-с** (рис. 1) путем нуклеофильного замещения атома хлора в положении 1 на феноксигруппу по методике, описанной в работе [4]. Эти соединения фотоактивны. При их облучении происходит миграция фенильной группы к атому кислорода в *пери*-положении с образованием 9-фенокси-1,10-антрахинонов **3а-с**. Этот класс хинонов отличается высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофильным агентам и легко при комнатной температуре замещает арилоксигруппу на ариламиногруппу. Поэтому вторую стадию синтеза целевых продуктов проводили фотохимическим путем, облучая солнечным светом раствор смеси производного **2а-с** и аминобензокраун-эфира до исчезновения исходного соединения (контроль по ТСХ). После обработки реакционной смеси и хроматографической очистки с высоким выходом были выделены соединения **4а-с**. Структуры всех синтезированных производных были доказаны комплексом физико-химических методов, в том числе и методом РСА. Соединение **4д** описано ранее в работе [4].

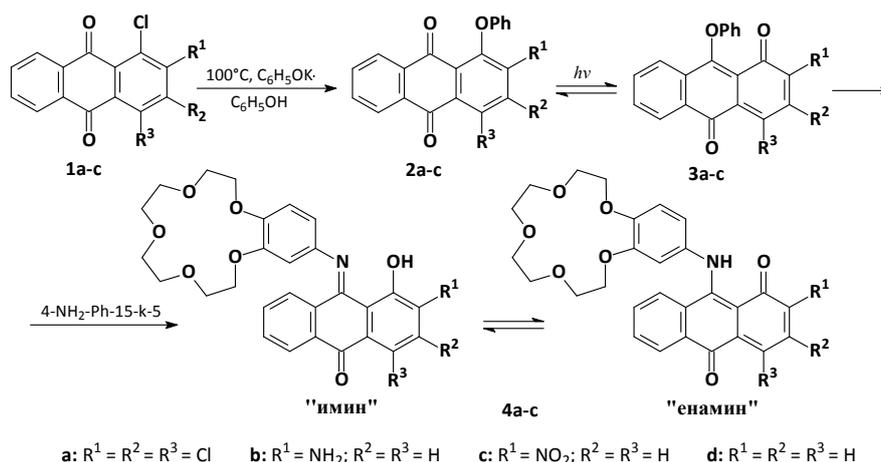


Рис. 1. Схема синтеза краунсодержащих производных 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминов

Изучение процессов комплексообразования синтезированных соединений **4a-c** проводили с использованием метода спектрофотометрии. Регистрировали изменения спектров поглощения растворов при добавлении перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов. Для всех исследуемых производных наблюдались гипсохромные сдвиги длинноволновой полосы поглощения. Оказалось, что введение акцепторных заместителей в антрахиноновый фрагмент молекулы увеличивает диапазон спектральных изменений при образовании комплексов: наибольший сдвиг наблюдался для хлорпроизводного **4a** (75 нм), а наименьший - для аминопроизводного **4b** (15 нм). Такие значительные различия в ионохромных свойствах могут быть объяснены изменением соотношения таутомерных форм имин  $\rightleftharpoons$  енамин при введении электроноакцепторных заместителей в молекулу лиганда.

**Выводы.** Таким образом, в работе была синтезирована серия новых краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона с донорными и акцепторными заместителями в антрахиноновом ядре. Экспериментально показано, что введение акцепторных заместителей изменяет соотношение таутомерных форм и приводит к значительным спектральным изменениям при комплексообразовании. Установленные в работе закономерности позволяют вести целенаправленный синтетический поиск хемосенсоров для визуально-тестового селективного определения катионов металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ushakov E. N., Alfimov M. V., Gromov S. P. Crown ether-based optical molecular sensors and photocontrolled ionophores // *Macrocyclics*. – 2010. – V. 3. – P. 189-200.
2. Saini R., Kaur N., Kumar S. Quinones based molecular receptors for recognition of anion and metal ions // *Tetrahedron*. – 2014. – V. 70. – P. 4285-4307.
3. Martyanov T. P., Klimenko L.S., Kozlovskiy V.I., Ushakov E.N. Tautomeric chromoionophores derived from 1-aryloxy-anthraquinones and 4'-aminobenzo-15-crown-5 ether // *Tetrahedron*. – 2017. – V. 73. - P. 681-691.
4. Мартянов Т.П., Клименко Л.С., Ушаков Е.Н. Олигоэфирные производные 1-феноксиантрахинона: синтез, фотохромизм и комплексообразование с катионами металлов // *Журнал Органической Химии* – 2016. -Т. 52. - № 8. – С. 1136-1146.

**ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ  
ТИБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ**

А.П. Лакеев, Э.Р. Сайфулин

Научный руководитель: доцент, к.х.н Н.М. Коротченко

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина,  
36, 634050

E-mail: [lakeevs@mail.ru](mailto:lakeevs@mail.ru)

**EXAMINATION OF ACID-BASE PROPERTIES AND STRUCTURAL PARAMETERS OF  
THIOBARBITURIC ACID**

A.P. Lakeev, E.R. Saifulin

Scientific Supervisor: Asst. Prof., PhD N.M. Korotchenko

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 36, 634050

E-mail: [lakeevs@mail.ru](mailto:lakeevs@mail.ru)

**Abstract.** *The stepwise proton-ligand stability constant of thiobarbituric acid anion was determined in an aqueous solution via pH-potentiometry at ionic strength  $I = 0,1$  and temperature  $T = 20^\circ\text{C}$ . Based on the absorption spectra analysis of thiobarbituric acid ( $\text{H}_2\text{L}$ ,  $\text{H}_2\text{thioBar}$ ) solutions in the UV-region at different pH values, it was shown that  $\text{H}_2\text{thioBar}$  could exist in di-, mono-, and deprotonated forms. This latter fact is reflected in the particle yield  $\text{H}_2\text{L}$  diagrams as a function of the aqueous solution pH. Besides, some geometric and physico-chemical characteristics of  $\text{H}_2\text{thioBar}$  were described by means of quantum chemical calculations.*

**Введение.** Тиобарбитуровая кислота ( $\text{H}_2\text{thioBar}$ ) является ключевым соединением, применяемым при синтезе целого ряда ее производных, имеющих важное фармакологическое значение, например, тиопентала натрия, тиобутабарбитала, тиобарбитала, тиалбарбитала и метитурала. Комплексные соединения, содержащие тиобарбитуровую кислоту в качестве лиганда, обладают специфическими биологическими свойствами. Установлено, что ее комплекс с оловом(IV) проявляет противораковую активность. На практике она находит широкое применение в экспериментальной и клинической фармакологии при колориметрическом определении малонового диальдегида, являющегося продуктом перекисного окисления липидов. Кроме того,  $\text{H}_2\text{thioBar}$  предложена в качестве реагента для аналитического определения ряда ионов, таких как  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$  и др. за счет образования ярко-окрашенных соединений.

Для тиобарбитуровой кислоты наблюдается существование большого числа таутомерных структур, обусловленное тем, что в ее молекуле имеются три подвижных атома водорода (один – метиленовой группы  $>\text{CH}_2$  и два – имидных групп  $>\text{NH}$ ) и три потенциально способные к енолизации группы (две карбонильные  $>\text{C}=\text{O}$  и одна тионная  $>\text{C}=\text{S}$ ). Однако в водных растворах экспериментально установлено существование лишь двух таутомеров с преобладанием первого (рис. 1) [1].

Наличие в структуре молекулы тиобарбитуровой кислоты электронодонорных атомов азота, кислорода и серы, входящих в состав различных по природе функциональных групп: имидной  $>\text{NH}$ , гидроксильной  $-\text{OH}$  и тионной  $>\text{C}=\text{S}$ , определяет ее способность проявлять кислотные свойства и

выступать в роли лиганда в процессах комплексообразования. Именно за счет атомов водорода двух первых групп (формы I и II; положения 1, 6) и проявляются кислотные свойства  $H_2thioBar$  (рис. 1).

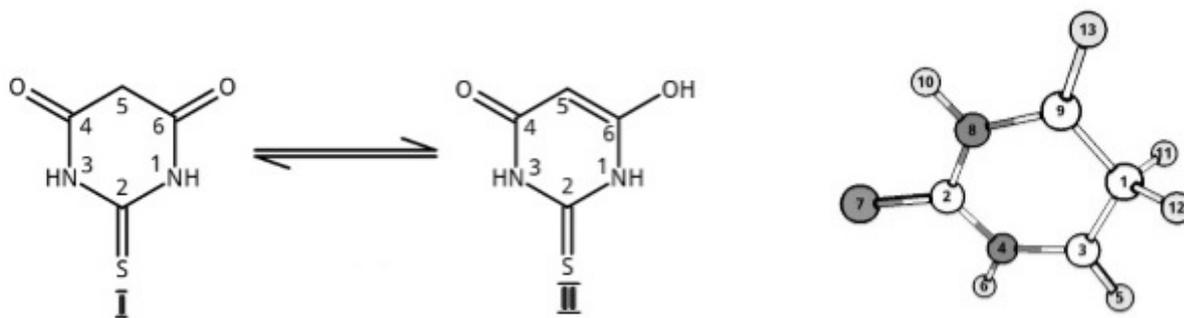


Рис. 1. Таутомерное равновесие форм  $H_2thioBar$  в растворах

Рис. 2. Модель молекулы  $H_2thioBar$

Цель настоящей работы – изучение кислотно-основных равновесий, устанавливающихся в водных растворах тиобарбитуровой кислоты, с оценкой ее возможности выступать в качестве лиганда в процессах комплексообразования с ионами металлов.

**Экспериментальная часть.** В качестве реактива использовали тиобарбитуровую кислоту марки «ч.д.а.», электронные спектры поглощения (ЭСП)  $5,3 \times 10^{-6}$  М водных растворов которой снимали в УФ-области с применением спектрофотометра ПЭ-5400УФ компании «Экрос».

Ступенчатую константу протонизации ее депротонированного аниона определяли методом рН-потенциометрии с использованием рН-метра-673 в концентрационной шкале, для чего стеклянный электрод предварительно калибровали по 0,1 М растворам (Н, Na)Cl с различной концентрацией HCl. Раствор, содержащий кислоту, титровали раствором бескарбонатной щелочи при перемешивании смеси очищенным азотом при постоянной ионной силе  $I = 0,1$ , создаваемой NaCl, и температуре  $T = 20^\circ\text{C}$ . Расчеты проводили по составленным Н.А. Скорик и Е.Б. Черновым программам [2].

Квантово-химические расчеты проводили с помощью программного пакета GAUSSIAN'09 методом B3LYP/6-31G(d,p).

**Результаты.** С применением квантово-химических методов вычислены некоторые геометрические характеристики и эффективные заряды на атомах в молекуле  $H_2thioBar$  (табл. 1), предварительно оптимизированная структура которой представлена на рис. 2.

Определенная нами ступенчатая константа протонизации аниона  $thioBar^{2-}$  хорошо совпадает с данными работы [3] ( $\lg \alpha_2 = 2,19 \pm 0,12$ ), откуда также были взяты значения общих констант протонизации по первой и второй ступеням для  $T = 18^\circ\text{C}$  и  $I = 0,1$  с учетом найденной величины  $\alpha_2$  ( $\lg B_1 = 10,55$ ,  $\lg B_2 = 12,74$ ). Разность температур при этом не учитывалась.

Анализ диаграммы выхода частиц кислоты и ЭСП позволяет сделать вывод о том, что  $H_2thioBar$  присутствует в водном растворе при  $\text{pH} < 1$  с характерной полосой при 282 нм,  $HthioBar^-$  доминирует в области  $4 < \text{pH} < 8$  с характерной полосой при 265 нм, а  $thioBar^{2-}$  существует при  $\text{pH} > 12$  с характерной полосой при 235 нм. При этом не исключается протонирование молекулы кислоты в сильноокислых средах с образованием иона  $H_3thioBar^+$  [1].

**Заключение.** На основании полученных результатов можно утверждать, что  $H_2thioBar$  является кислотой средней силы по первой ступени ( $\text{pK}_{a1} = 2,19$ ), которая может существовать в водном растворе, как минимум, в трех формах: ди-, моно- и депротонированной.

Таблица 1

Результаты расчета геометрических характеристик и зарядов на атомах по Малликену

Связь	Межатомное расстояние d, А	Угол	Величина угла $\omega$ , град	Атом	Заряд
C(1)–C(3)	1.51	C(3)–C(1)–C(9)	117.2	C(1)	-0.375
C(1)–C(9)	1.51	C(3)–C(1)–H(11)	108.3	C(2)	0.375
C(1)–H(11)	1.09	C(3)–C(1)–H(12)	108.3	C(3)	0.631
C(1)–H(12)	1.09	C(1)–C(3)–N(4)	116.1	N(4)	-0.535
C(2)–N(4)	1.37	C(1)–C(3)–O(5)	123.4	O(5)	-0.496
C(2)=S(7)	1.67	C(9)–C(1)–H(11)	108.3	H(6)	0.324
C(2)–N(8)	1.37	C(9)–C(1)–H(12)	108.3	S(7)	-0.276
C(3)–N(4)	1.39	C(1)–C(9)–N(8)	116.1	N(8)	-0.535
C(3)=O(5)	1.22	C(1)–C(9)–O(13)	123.4	C(9)	0.631
N(4)–H(6)	1.01	H(11)–C(1)–H(12)	106.0	H(10)	0.324
N(8)–C(9)	1.39	N(4)–C(2)–S(7)	122.2	H(11)	0.214
N(8)–H(10)	1.01	N(4)–C(2)–N(8)	115.7	H(12)	0.214
C(9)=O(13)	1.22	C(2)–N(4)–C(3)	127.5	O(13)	-0.496
		C(2)–N(4)–H(6)	116.4		
		S(7)–C(2)–N(8)	122.2		
		C(2)–N(8)–C(9)	127.5		
		C(2)–N(8)–H(10)	116.4		
		N(4)–C(3)–O(5)	120.5		
		C(3)–N(4)–H(6)	116.1		
		C(9)–N(8)–H(10)	116.1		
		N(8)–C(9)–O(13)	120.5		

Полученные значения межатомных расстояний и валентных углов, а также рассчитанные эффективные заряды на атомах по Малликену позволяют судить о структуре наиболее устойчивой в растворе таутомерной формы – I (рис. 1).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. 2-тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства / Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014.
2. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в курсе химии комплексных соединений: учебно-методическое пособие. – Томск: ТГУ, 2009. – 92 с.
3. Singh B.R., Jain R.K., Jain M.K., Ghosh R. Thermodynamics of the interaction of some transition metal ions with some N-substituted thiobarbituric acid // Thermochemica Acta. 1984. V. 78. № 1–3. P. 175–180.

**ОБРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

О.А. Лапуть<sup>1,2</sup>, И.В. Васенина<sup>2</sup>, В.В. Чебодаева<sup>1</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [olesyalaput@gmail.com](mailto:olesyalaput@gmail.com)

**PROCESSING OF BIOCOMPATIBLE MATERIALS ON A POLYMER BASIS BY A LOW-  
TEMPERATURE PLASMA AT ATMOSPHERIC PRESSURE**

O.A. Laput<sup>1</sup>, I.V. Vasenina<sup>2</sup>, V.V. Chebodaeva<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [olesyalaput@gmail.com](mailto:olesyalaput@gmail.com)

***Abstract.** In the present work we investigated the effect of low-temperature treatment in the flow of argon on composite materials based on Poly-L-lactide/Hydroxyapatite (PL/HA) in the ratio of 70/30 and hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer (SLG-HA) in the ratio of 10/90. Physical-chemical properties were obtained by investigation of phase state of the modified surface layer by X-ray analysis, chemical composition by IR-spectroscopy, as well as contact angle.*

**Введение.** Изучение полимерных и композиционных материалов относится к новой и быстро развивающейся области современных исследований, что обусловлено поиском и разработкой оптимальных материалов для создания иммунотолерантных и биоразлагаемых костных имплантатов [1]. Воздействие газоразрядной плазмы при атмосферном давлении на полимерные материалы сопровождается изменением их поверхностных свойств. Данные изменения являются следствием разрушения и создания новых молекулярных связей, модификации микрорельефа поверхности – сглаживание выступов или создание углублений. Целью настоящей работы является исследование поверхностных физико-химических свойств полимерных и композиционных материалов, модифицированных низкотемпературной плазмой в потоке аргона.

**Материалы и методы исследования.** Получение композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита 70/30 (ПЛ/ГА) и сополимера лактида с гликолидом и гидроксиапатитом 10/90 (СЛГА-ГА), было описано ранее в [2, 3]. Композиты облучались при помощи генератора атмосферной плазмы на основе разряда в потоке аргона [4], используя два режима, различных коэффициентом заполнения, длительностью импульса и температурой плазмы, составляющих 10%, 1 мкс и 30°C – первый режим и 50%, 5 мкс, 30°C – второй режим, соответственно. Химический состав образцов полимерных материалов до и после плазменной обработки исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) при помощи ИК-спектрометра Nicolet 5700. Определение фазового

состава материалов осуществлено методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Краевой угол смачивания при контакте с водой, глицерином и этиленгликолем измерялся на приборе EasyDrop, Kruss.

**Результаты.** Анализ полученных композитов показал, что в спектрах композитов имеются полосы, характерные как для ПЛ, так и для ГА. В ИК-спектрах (рис.1) присутствуют полосы в области  $1730\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний карбонильных групп. Для образцов ПЛ/ГА 70/30 после облучения (режим 1) в области  $2990\text{--}2880\text{ см}^{-1}$  наблюдаются колебания метильных и метиновых групп. Валентные колебания С-О-С лежат в интервалах  $1150\text{--}1060$ ,  $1075\text{--}1020$  и  $920\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , наблюдается широкая тройная полоса.

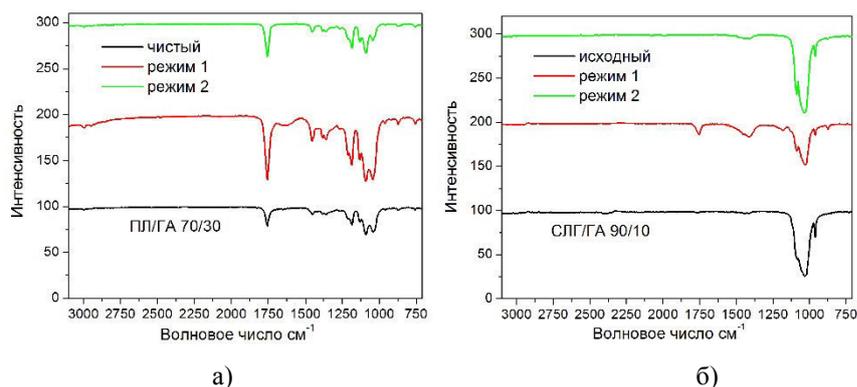


Рис. 1. ИК-спектры: а) композитов ПЛ/ГА 70/30; б) композитов СЛГ-ГА 10/90

После облучения наблюдается общее снижение интенсивности полос поглощения, при этом увеличивается количество метильных, метиновых и С-О-С групп. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям фосфатных групп ГА лежат в интервалах  $955\text{--}962$ ,  $1020\text{--}1080$  и  $520\text{--}660\text{ см}^{-1}$ , что соответствует справочным данным [5]. Смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала в процессе получения композитов.

На дифрактограммах композита ПЛ/ГА 70/30 (рис.2,а) присутствуют дифракционные линии характерные как для полилактида ( $2\theta = 16,7600^\circ$  и  $19,2600^\circ$ ), соответствующие кристаллографическим плоскостям с индексами  $[2\ 0\ 0]$ ;  $[2\ 0\ 1]$ , так и для гидроксиапатита ( $2\theta = 16,5800^\circ$ ,  $19,3400^\circ$ ,  $32,0400^\circ$ ).

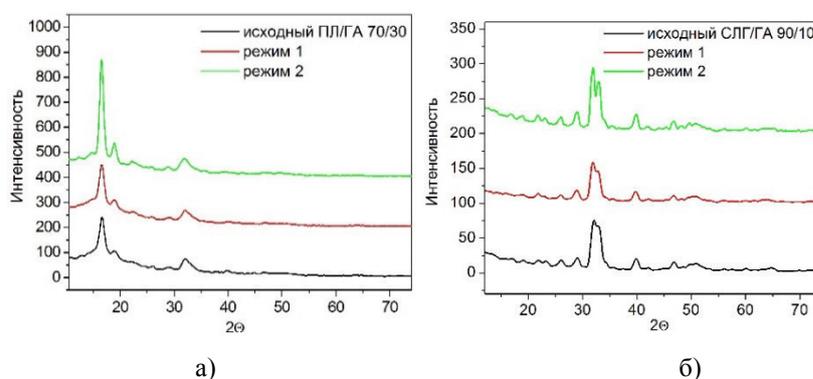


Рис. 2. Дифрактограммы: а) композитов ПЛ/ГА 70/30; б) композитов СЛГ-ГА 10/90

Появления новых рефлексов и смещения дифракционных линий не обнаружено, что свидетельствует о сохранении химического состава и кристаллографической идентичности исходных

компонентов после плазменного облучения. По результатам РФА для СЛГ-ГА 10/90 (рис.2,б) в исходном образце и после обработки плазмой наблюдаются 5 ярко выраженных пика, которые указывают на наличие фазы ГА ( $2\theta = 25,8700^\circ, 28,9300^\circ, 31,7700^\circ, 39,8100^\circ, 46,7000^\circ$ ), соответствующие кристаллографическим плоскостям с индексами [0 0 2], [2 0 1], [2 1 1], [1 3 0], [2 2 2]. Краевой угол смачивания для композита ПЛ/ГА 70/30 уменьшается с  $65^\circ$  до  $30^\circ$  при контакте с водой, с  $68^\circ$  до  $45^\circ$  при контакте с глицерином и с  $52^\circ$  до  $22^\circ$  при смачивании этиленгликолем. Для образцов СЛГ-ГА 10/90 краевой угол уменьшается следующим образом: со  $105^\circ$  до  $20^\circ$  при смачивании водой, со  $103^\circ$  до  $38^\circ$  при контакте с глицерином и с  $65^\circ$  до  $20^\circ$  при смачивании этиленгликолем. Поверхностная энергия композиционных материалов увеличивается пропорционально увеличению коэффициента заполнения плазмы, причем рост общей поверхностной энергии сопровождается ростом ее составляющих, преобладающей является полярная компонента.

**Заключение.** Таким образом, изучено влияние поверхностной модификации низкотемпературной плазмой на физико-химические свойства композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита. Показано, что на дифрактограммах исследуемых образцов после облучения наблюдается сужение пиков и увеличение их интенсивности, что свидетельствует об увеличении размеров кристаллитов и кристаллизации поверхности образцов. По данным ИК-спектроскопии смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала в процессе получения композитов. Установлено, что после плазменной обработки улучшаются гидрофильные свойства, этот процесс сопровождается увеличением свободной поверхностной энергии, что свидетельствует об улучшении адгезионных характеристик материалов.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке программы повышения конкурентоспособности ТГУ. Особую благодарность авторы выражают Рябовой Н.В. и Центру коллективного пользования ТГУ за помощь в проведении исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Athanasiou K.A., Niederauer G.G., Agrawal C.M. Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid-polyglycolic acid copolymers, *Biomaterials*. – 1996. – Vol.17. – P. 93–102.
2. Shapovalova YE., Ly'tkina D.N., Kurzina I.A., Kzhy'shkovska Y.G., and others. Preparation of Biocompatible Composites based on Poly-L-lactide/Hydroxyapatite and Investigation of their Anti-Inflammatory Activity // *Key Engineering Materials*. 2016. Vol. 683. P. 475-480.
3. Ly'tkina D.N., Berezovskaya A.A., Korotchenko N.M., Kurzina I.A., Kozik V.V. Preparation of composite materials based on hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer // *AIP Conf. Proc.* 2017. Vol. 1899, № 1. P. 020015-1-020015-6.
4. К.П. Савкин, А.С. Бугаев, А.В. Визирь, В.И. Гушенец, А.Г. Николаев, Е.М. Окс, И.В. Пухова, В.П. Фролова, М.В. Шандриков, Г.Ю. Юшков, Генератор атмосферной плазмы на основе разряда в потоке аргона // *Известия высших учебных заведений: Физика*, 2016. – Т. 59, №9/3. – С. 272-275.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1991. – 536 с.

**СИНТЕЗ ГЛИКОЛИДА ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ОЛИГОМЕРОВ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОАТОМНЫМИ СПИРТАМИ**

А.Д. Латыпов, В.В. Ботвин

Научный руководитель: д.х.н., профессор кафедры ВМС и нефтехимии А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [latypovad32@mail.ru](mailto:latypovad32@mail.ru)

**SYNTHESIS OF GLYCOLIDE BY DEPOLIMERIZATION OF GLYCOLIC ACID OLIGOMERS  
MODIFIED BY POLYHYDRIC ALCOHOLS**

A.D. Latypov, V.V. Botvin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [latypovad32@mail.ru](mailto:latypovad32@mail.ru)

***Abstract.** Oligomers of glycolic acid esterified by ethylene glycol, propylene glycol, glycerin were obtained. These samples were depolymerized with various oxide catalysts such as MgO, ZnO, SnO<sub>2</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The resulting glycolide was analyzed by gas chromatography in different eluents - acetonitrile and hexafluoroisopropanol. It was shown that modification of glycolic acid oligomers by polyhydric alcohols reduces the content of hydroxyl containing impurities in raw glycolide.*

**Введение.** Полимеры на основе лактида и гликолида нашли широкое применение в медицине. Они обладают рядом ценных свойств: совместимость с тканями организма, деградируемость в организме с выделением нетоксичных веществ – молочной и гликолевой кислоты, которые в конечном итоге метаболизируют до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Время деградации можно регулировать при помощи различных факторов таких как: молекулярная масса, кристалличность, состав. Эти качества позволили создавать такие материалы как: рассасывающиеся хирургические нитки, штифты и другие вспомогательные материалы, использовать в фармацевтике.

Гликолид является одним из исходных мономеров для получения ценных биodeградируемых полимеров методом полимеризации с раскрытием цикла. Одно из требований, предъявляемое к гликолиду, является его чистота. Стадия очистки мономеров, в частности гликолида, является трудоемкой, дорогостоящей и не всегда экологичной, несмотря на то, что полимеры на основе гликолида и лактида используются для получения, в частности, экологической тары. Основной проблемой очистки гликолида является удаление из него примесей различных гидроксилсодержащих соединений, которые присутствуют в мономере преимущественно в виде гликолевой кислоты и ее олигомеров. Олигомеры гликолевой кислоты не растворяются в общедоступных органических растворителях, поэтому их анализ физико-химическими методами затруднен и, как правило, приводит к недостоверному определению содержания олигомеров в гликолиде, что существенно влияет на процесс контролируемой полимеризации [1]. Мы предположили, что использование многоатомных спиртов в качестве модификатора олигомеров позволит снизить содержание гидроксилсодержащих примесей в целевом гликолиде.

**Целью работы** является синтез гликолида методом деполимеризации модифицированных олигомеров гликолевой кислоты в присутствии катализаторов различной природы и исследование свойств полученных мономеров.

**Материалы и методы исследования.** В качестве исходных веществ для получения эфиров олигомеров гликолевой кислоты использовали: товарный водный раствор гликолевой кислоты 70% (Acros Organics, США), глицерин (х.ч.), пропиленгликоль (ч), этиленгликоль (ч.д.а). Эфиры олигомеров гликолевой кислоты получали по следующей методике: рассчитанное количество 70%-ного водного раствора гликолевой кислоты и соответствующего многоатомного спирта (в соотношении 17:1 по молям) помещали в выпарную колбу роторного испарителя для получения эфиров олигомеров гликолевой кислоты. Синтез проводили при температуре 130 - 180 °С и давлении 500 - 100 мбар в течение 5 часов. Для получения гликолида-сырца по окончании синтеза к полученному олигомеру добавляли 1 масс.% катализатора (MgO, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), повышали температуру до 240 - 270 °С и понижали давление до 10 - 13 мбар, собирали пары гликолида-сырца при охлаждении [2]. В качестве образца сравнения получали олигомер гликолевой кислоты без добавления многоатомного спирта по аналогичной методике. Гликолид-сырец очищали трехкратной перекристаллизацией из этилацетата. Конечный продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу в течение 7 часов при температуре 50 °С и давлении 50 мбар. Полученные продукты анализировали методом газовой хроматографии (ГХ) в двух растворителях: ацетонитриле и гексафторизопропаноле.

**Результаты.** На рисунке 1 представлена хроматограмма гликолида, полученного из модифицированного олигомера гликолевой кислоты, снятые в гексафторизопропаноле. Его содержание 99,67%

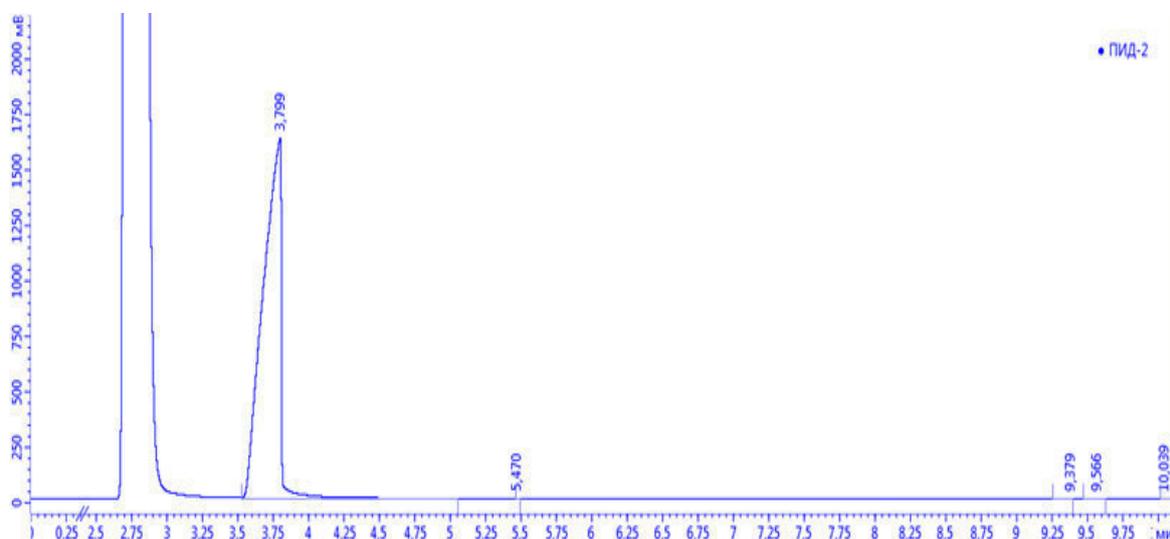


Рис. 1. Хроматограмма гликолида, полученного из модифицированного олигомера гликолевой кислоты

На основании данных ГХ определили содержание гликолевой кислот и гликолида в сырце, а также содержание очищенного гликолида после трехкратной перекристаллизации, которое оценивали в двух растворителях – ацетонитриле и гексафторизопропаноле (табл. 1).

Таблица 1

## Условия получения гликолида и его характеристики

Катализатор	Модификатор	Выход гликолида сырьца, %	Содержание гликолида в сырьце, %	Содержание ГК в сырьце, %	Чистота после 3х перекристаллизаций, %*	Выход в пересчете на олигомер, %
MgO	-	50,00	<b>89,58</b>	<b>1,14</b>	97,47	15,65
ZnO	-	78,60	<b>91,52</b>	3,55	94,34	18,51
SnO <sub>2</sub>	-	73,34	79,99	2,01	99,55	23,52
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	79,70	<b>93,64</b>	1,94	95,26	14,92
MgO	Этиленгликоль	68,90	72,91	6,48	96,48	26,08
ZnO	Этиленгликоль	71,20	56,47	17,30	96,18	25,83
SnO <sub>2</sub>	Этиленгликоль	<b>86,00</b>	69,56	8,34	98,92	25,98
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Этиленгликоль	81,00	73,30	9,09	97,64	<b>37,80</b>
MgO	Пропиленгликоль	<b>84,53</b>	66,61	2,64	97,79	<b>28,57</b>
ZnO	Пропиленгликоль	<b>87,50</b>	76,57	2,14	96,22	<b>36,90</b>
SnO <sub>2</sub>	Пропиленгликоль	77,46	80,24	<b>1,21</b>	<b>99,72</b>	23,63
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Пропиленгликоль	71,00	80,19	<b>1,21</b>	<b>99,97</b>	<b>28,47</b>
MgO	Глицерин	75,30	75,50	2,45	99,46	26,75
ZnO	Глицерин	<b>86,00</b>	58,28	5,47	<b>99,92</b>	24,71
SnO <sub>2</sub>	Глицерин	83,00	61,87	5,52	<b>99,81</b>	14,80
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Глицерин	54,00	53,39	12,58	99,70	17,80

\*По данным ГХ в гексафторизопропанол

По данным таблицы можно видеть, что гликолид, полученный из модифицированных олигомеров гликолевой кислоты имеет больший конечный выход и чистоту.

**Закключение.** Получен гликолид методом деполимеризации эфиров олигомеров гликолевой кислоты и различных многоатомных спиртов в присутствии серии катализаторов: MgO, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Методом ГХ в ацетонитриле и гексафторизопропанол провели оценку содержания основного и побочных продуктов. На основании данных ГХ можно отметить, что наибольший выход очищенного гликолида получен из олигомеров, модифицированных пропиленгликолем и глицерином, в присутствии ZnO в качестве катализатора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы" (Соглашение № 14.575.21.0164, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0164).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Седуш Н.Г. Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Москва, 2015. – 151 с.
2. Юрганов С.Л. Влияние природы катализатора на процесс получения циклического диэфира молочной кислоты / С.Л. Юрганов, В.В. Ботвин // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов XII Междунар. Конференции студентов и аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2016. – Т.2. – С. 512 - 515.

**ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

А.В. Ливанова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Научный консультант: С.И. Решетников

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [truelivanova@mail.ru](mailto:truelivanova@mail.ru)

**INFLUENCE OF ALKALINE MODIFICATION ON ADSORPTION  
PROPERTIES OF ALUMINUM OXIDE**

A.V. Livanova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina,

Scientific consultant: S.I. Reshetnikov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [truelivanova@mail.ru](mailto:truelivanova@mail.ru)

***Abstract.** In this work the adsorption capacity of samples A-2-9C, A-2-Na-9C, A-2-K-9C was studied. It was found that alkaline modification leads to an increase in the efficiency of aluminum oxide dehydrators.*

**Введение.** При разработке конструкции адсорбционной установки для любого из используемых адсорбционных процессов требуется задание параметров при проектировании, что приводит к необходимости определения адсорбционного равновесия в системе и кинетики поглощения адсорбентом вещества, подлежащего удалению. Целью работы являлось получение фундаментальных данных по адсорбции паров воды, необходимых для конструирования и оптимизации реальных адсорбционных устройств, а также оценка производительности алюмооксидных адсорбентов, модифицированных щелочными катионами, при удалении воды из газообразного потока при комнатной температуре.

**Материалы и методы исследования.** Объектами исследования являлись 3 образца на основе псевдобемита, синтезированные центробежной термической активацией гидраргиллита с его последующей гидратацией в мягких условиях (А-2 – исходный образец, А-2-На и А-2-К, модифицированные ионами Na и K соответственно). Данные образцы подвергли 9 циклам адсорбции-регенерации на пилотной 2-х реакторной адсорбционной установке в ходе тестирования на способность к водопоглощению при давлении 30 атм [1]. В результате проведенных испытаний состояние поверхности образцов А-2-9С, А-2-На-9С, А-2-К-9С стабилизировалось, и они были использованы для дальнейшего изучения адсорбционных характеристик при давлении близком к атмосферному на адсорбционной установке с применением кварцевых весов Мак-Бена-Бакра, описанной в работе [2]. Образцы алюмооксидных осушителей представляют собой смешанные фазы оксида алюминия ( $\gamma+\eta$ )- $Al_2O_3$  с незначительным содержанием псевдобемита [3]. Модифицированные образцы содержат в своем составе 2 масс. % модифицирующего агента.

**Результаты и их обсуждение.** Изотермы адсорбции азота при относительных давлениях 0,05-0,3 описываются уравнением БЭТ. Данные изотермы относятся к изотермам IV типа, согласно

классификации ИЮПАК, с первоначально резким подъемом при низком относительном давлении и постепенным возрастанием величины адсорбции с повышением давления (рис. 1). В диапазоне относительных давлений выше 40 %, на изотермах адсорбции-десорбции наблюдался ярко выраженный гистерезис, указывающий на пористый характер поверхности исследуемых образцов. Из экспериментальных данных (рис. 2, табл. 1) видно, что адсорбционная емкость ( $a$ ) у образца А-2-К-9С самая большая, несколько ниже  $a$  для А-2-На-9С. У образца А-2-9С  $a$  имеет самое низкое значение.

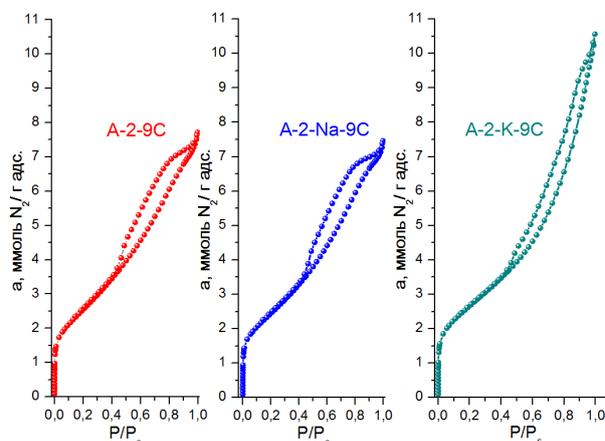


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на исследуемых образцах после циклических испытаний

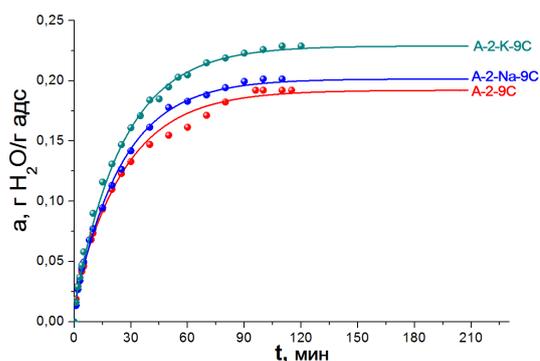


Рис. 2. Кинетика адсорбции паров воды на исследуемых образцах при  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (точки – экспериментальные данные, линии – рассчитанные по уравнению Глюкауфа значения)

Экспериментальные кинетические кривые были проанализированы с использованием математической модели, предложенной Глюкауфом, применяемой для процессов поглощения паров воды поверхностью гидрофильных адсорбентов [2]. При проведении адсорбции водяного пара в изотермических условиях при постоянном парциальном давлении ( $P_0$ ) кинетика поглощения паров воды на оксиде алюминия (рис. 1) хорошо описывается уравнением, приведенным в [4]:

$$\frac{a}{a_m} = 1 - e^{-Kt} \quad (1)$$

где  $a(t)$  - количество воды, адсорбированной в момент времени  $t$  на предварительно отреннированном адсорбенте;  $a_m$  - равновесная адсорбционная способность воды при  $P_0$  и температуре  $T$ ;  $K$  - константа скорости,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $t$  - время, мин. Как видно из таблицы 2, для изученных образцов константа скорости адсорбции меняется симбатно величине их адсорбционной емкости.

Таблица 1

Значения констант скорости из уравнения (1) для образцов для исследуемых образцов

Образец	$a_m$ , г/г адсорбента	$K$ , $\text{мин}^{-1}$	$C_m$	$RT/E$
А-2-9С	0,192	0,032	0,211	1,2951
А-2-На-9С	0,204	0,039	0,174	1,1426
А-2-К-9С	0,229	0,039	0,195	1,4376

Уравнение Дубинина-Астахова наиболее широко используется для описания адсорбции паров на пористых адсорбентах [5]. Экспериментальные изотермы (рис. 3) хорошо описываются данным уравнением:

$$a = C_m \exp \left\{ - \left[ \frac{RT}{E} \ln(P_s/P) \right]^m \right\}, \quad (2)$$

где  $a$  – количество адсорбированного вещества;  $C_m$  – емкость адсорбента при насыщении;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $E$  – характеристическая энергия адсорбции;  $T$  – температура;  $m$  – параметр, характеризующий энергетическую однородность адсорбента;  $P$  – давление водяного пара в потоке аргона;  $P_s$  – давление насыщенного водяного пара при данной температуре. В данном случае параметр  $m = 1$ .

При данном значении параметра  $m=1$  вид уравнения совпадает с уравнением изотермы Френдлиха. Сравнение результатов расчета по уравнению (2) с экспериментальными данными, представленными на рисунке 3, показывает, что данное уравнение достаточно хорошо описывает полученные экспериментальные данные.

**Заключение.** В результате исследований выявлено, что наибольшей относительной скоростью адсорбции обладает образец А-2-К-9С. Адсорбционная емкость образцов, модифицированных натрием и калием, выше, чем у исходного образца. Следовательно, щелочное модифицирование приводит к увеличению эффективности алюмооксидных осушителей.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение №14.575.21.0139, идентификатор RFMEFI57517X0139.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зотов Р.А., Исупова Л.А., Данилевич В.В., Бабина А.А., Синельников А.Н., Мещеряков Е.П., Курзина И.А. Динамическая емкость при повышенном давлении осушителей на основе модифицированного оксида алюминия // Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16. – № 5. – С. 6-13.
2. Решетников С.И., Ливанова А.В., Мещеряков Е.П., Курзина И.А., Исупова Л.А. Кинетические закономерности адсорбции на алюмооксидных осушителях, допированных катионами щелочных металлов // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 11. – С. 1451-1457.
3. Livanova A., Meshcheryakov E., Reshetnikov S., Kurzina I. Study of water vapour adsorption kinetics on aluminium oxide materials // AIP Conf. Proc. – 2017. – 1899. – 020018-1–020018-6.
4. Sircar S., Rao M. B., Golden T.C. Drying of gases and liquids by activated alumina // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1996. – V. 99 – P. 629-646.
5. Duong D.Do. Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics // Imperial College Press. – 1998. V. 2. P. 888.

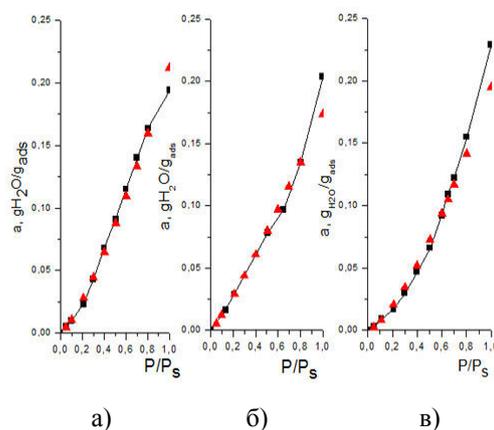


Рис. 3. Экспериментальные (—■—) и рассчитанные по уравнению (2) (▲) изотермы адсорбции паров воды  $Al_2O_3$  при 25 °С: А-2-9С (а), А-2-Na-9С (б), А-2-К-9С (в)

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ОТХОДОВ  
ВОДОПОДГОТОВКИ**Е.С. Лихачева, А.А. Каренгин

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: lihac1997@gmail.com

**PLASMACHEMICAL SYNTHESIS OF OXIDE COMPOSITIONS FROM WATER TREATMENT  
WASTES**E.S. Lihacheva, A.A. Karengin

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD A.G. Karengin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: lihac1997@gmail.com

***Abstract.** The paper presents the results of thermodynamic modeling of the process of joint plasma treatment of non-combustible and combustible industrial wastes. The compositions of sludge-organic suspensions based on these wastes and regimes providing their energy-efficient joint treatment in air plasma have been determined*

**Введение.** На томском подземном водозаборе в процессе подготовки воды из подземных источников ежегодно образуются до 3000 т отходов (шламов) в виде водных суспензий гидроксидов металлов, имеющих в пересчете на оксиды металлов следующий состав: (0,2-0,3 %) Na<sub>2</sub>O; (0,3-0,4 %) K<sub>2</sub>O; (2,8-5,2 %) CaO; (2,0-4,7 %) MgO; (42,0-44,5 %) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (2,0-3,0 %) MnO; (0,5-1,0 %) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (0,04 %) TiO<sub>2</sub>; (2,5-5,5 %) SiO<sub>2</sub>; (3,0-5,0 %) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O – остальное [1,2]. Эти шламы сбрасывают в природные водоемы, находящиеся в особо охраняемой пригородной зоне междуречья Томи и Оби. Подобные шламы образуются на станциях обезжелезивания городов Стрежевой, Кедровый и других населенных пунктов Томской области, потребляющих питьевую воду из подземных источников с большим содержанием железа и марганца. Другим крупным источником отходов в регионе является компания ООО «Сибметакхим», где ежегодно образуется до 3500 т горючих отходов производства метанола (ГОПМ), имеющих следующий состав: метиловый спирт - (50-70 %); этиловый спирт - (2,6-5,3 %); пропиловый спирт и другие высшие спирты – (2,5-4,7 %), вода – остальное [3]. Эти отходы усугубляют экологическую ситуацию в регионе. Применяемые традиционные термические технологии получения порошков (пигментов) из отходов водоподготовки (ОВП) многостадийны, требуют значительных энергозатрат (до 4 МВт·ч/т) и экологически не безопасны [4]. Совместная плазмохимическая переработка этих отходов в виде шламоорганических суспензий позволит обеспечить не только снижение затрат электрической энергии на их переработку (до 0,1 МВт·ч/т), но и дополнительное получение тепловой энергии для технологических и бытовых нужд (до 2 МВт·ч/т) [5].

**Методы исследования.** Жидкими горючими композициями считают композиции с низшей теплотворной способностью не менее 8,4 МДж/кг [6]:

$$Q_n^p = \frac{(100 - W - A) Q_n^c}{100} - \frac{2,5W}{100},$$

где  $Q_{\text{н}}^{\circ}$  – низшая теплотворная способность горючего компонента композиции, МДж/кг;  $W$  и  $A$  – содержание соответственно воды и негорючих минеральных веществ в композиции, %;  $2,5$  – скрытая теплота испарения воды при  $0^{\circ}\text{C}$ , МДж/кг.

В таблице 1 представлены результаты расчетов низшей теплотворной способности различных по составу горючих отходов производства метанола.

Таблица 1

Результаты расчетов низшей теплотворной способности горючих отходов производства метанола

№ пробы	H <sub>2</sub> O, %	CH <sub>4</sub> O, %	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O, %	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O, %	Q <sub>н</sub> <sup>р</sup> , МДж/кг
1	20,0	70,0	5,3	4,7	13,0
2	22,6	69,4	4,4	3,6	11,9
3	26,7	66,2	3,7	3,4	10,5
4	30,2	63,6	3,3	2,9	9,3
5	33,0	61,5	3,0	2,5	8,4

Из анализа представленных данных (табл. 1) следует, что эти отходы могут быть использованы как для совместной плазменной обработки ОВП и ГОПМ (п.1-п.4), так и для получения тепловой энергии (п.5). В результате проведенных теплотехнических расчетов также определены оптимальные по составу шламоорганические суспензии с максимальным содержанием ОВП, имеющие  $Q_{\text{н}}^{\text{р}} \approx 8,4$  МДж/кг: ШОС-1 (17,5 % ОВП : 82,5 % ГОПМ).

Для определения оптимальных условий процесса проведены расчёты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов совместной плазменной обработки композиции ШОС-1. Расчёты проведены при атмосферном давлении (0,1 МПа), в широком диапазоне температур (300÷4000 К) и для различных массовых долей воздушного плазменного теплоносителя (10÷90 %). Для расчётов использовалась лицензионная программа «TERRA».

На рисунке 1 показано влияние температуры на равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов совместной плазменной обработки ОВП и ГОПМ в виде композиции ШОС-1 при исходной массовой доле воздуха 83 %.

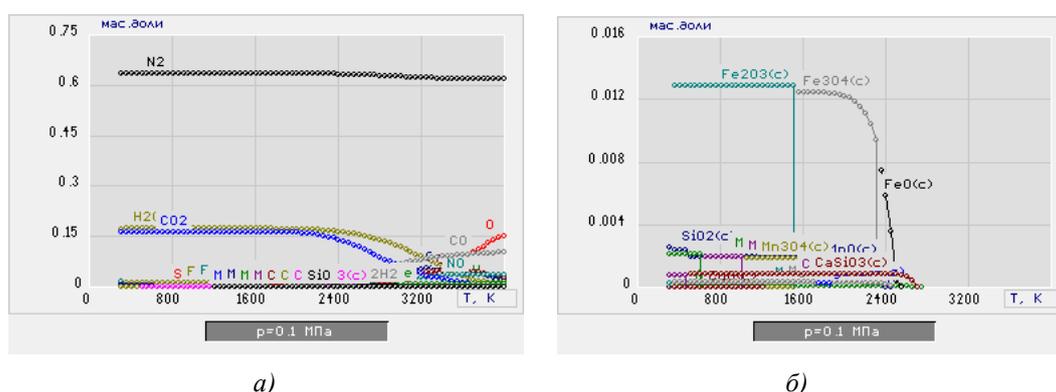


Рис. 1. Влияние температуры на равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ШОС-1 в воздушной плазме: (83 % Воздух: 17 % ШОС-1)

Из анализа равновесных составов следует, что при температурах до 1600 К основными продуктами в газовой фазе являются  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1а), а в конденсированной фазе (рис. 1б) – простые и сложные оксиды металлов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$  и др.), включая немагнитный оксид железа

$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{c})$ . Снижение исходной массовой доли воздуха до 82 % (рисунок 2) приводит к образованию в конденсированной фазе простых и сложных оксидов металлов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaSiO}_3$  и др.), включая магнитный оксид железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{c})$ .

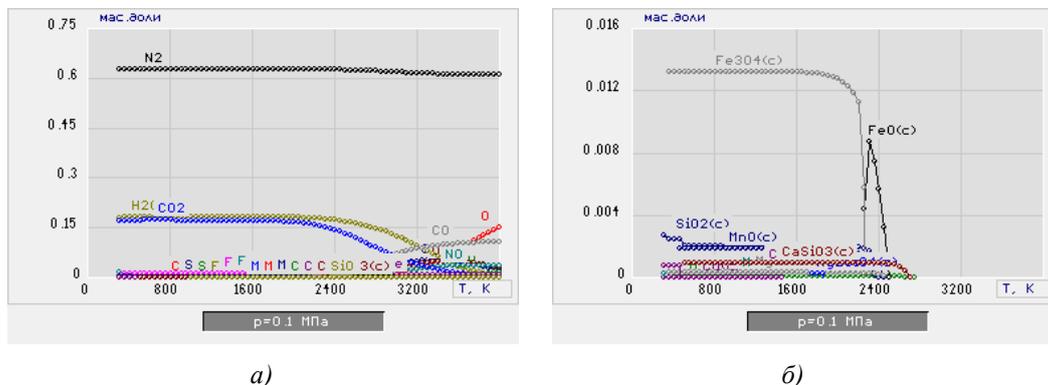


Рис. 2. Влияние температуры на равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ШОС-1 в воздушной плазме: (82 % Воздух : 18 % ШОС-1)

Наличие магнитного оксида железа позволит применить магнитное осаждение для извлечения твердых продуктов из водных суспензий при использовании «мокрой» очистки отходящих газов.

**Заключение.** Совместный плазмохимический синтез оксидных композиций из шламоорганических суспензий является эффективным методом решения проблемы накопления и переработки отходов водоподготовки и горючих отходов производства метанола. По результатам проведенных исследований могут быть рекомендованы для практической реализации совместной плазменной обработки ОВП и ГОПМ в воздушной плазме следующие условия: состав ШОС-1 (17,5 % ОВП : 83,5 % ГОПМ); массовое отношение фаз (82 % Воздух : 18 % ШОС-1); температура ( $1500 \pm 100$ ) К..

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании технологии энергоэффективной совместной плазменной обработки ОВП и ГОПМ в воздушной плазме в виде оптимальных по составу шламоорганических суспензий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисецкий В.Н., Брюханцев В.Н. Андрейченко А.А. Улавливание и утилизация осадков водоподготовки на водозаборах г. Томска. – Томск: Изд-во НТЛ, 2003. – 164 с.
2. Патент 2471836 РФ. МПК C09C1/24. Способ получения железооксидных пигментов / Л.В. Герб, О.Д. Лукашевич, Н.Т. Усова, О.Ю. Гончаров. Заявлено 23.06.2011; Опубл. 10.01.2013, Бюл. № 1. – 6 с.
3. Shekhovtsova A.P, Karegin A.G. Efficiency Assessment of Using Flammable Compounds from Water Treatment and Methanol Production Waste for Plasma Synthesis of Iron-Containing Pigments // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 142. Article number 012045. – P. 1-7.
4. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. – Л.: Ленгосхимиздат, 1949. – 624 с.
5. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов иттрия и циркония из диспергированных водно-солеорганических композиций // Ползуновский вестник. – 2017. – № 3. – С. 142-148.
6. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П.. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ  
СУММАРНЫМ ЭКСТРАКТОМ И ФРАКЦИЯМИ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО  
СЫРЬЯ НООТРОПНОГО ДЕЙСТВИЯ *ALFREDIA CERNUA***

А. А. Логинова, Е.С. Рабцевич

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Е.В. Петрова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [loginova.nastena82@gmail.com](mailto:loginova.nastena82@gmail.com)

**EXAMINATION OF MACRO- AND MICROELEMENTS DISTRIBUTION BETWEEN  
TOTAL EXTRACT AND FRACTIONS FOR NOOTROPIC PLANT-DERIVED RAW MATERIAL  
*ALFREDIA CERNUA***

A.A. Loginova, E.S. Rabtsevich

Scientific Supervisor: Assoc. Prof. Ph.D., E.V. Petrova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [loginova.nastena82@gmail.com](mailto:loginova.nastena82@gmail.com)

***Abstract.** The paper dwells on a quantitative determination of macro- and microelements in the ethanol *Alfredia cernua* extract and its chloroform, ethyl acetate, and butanol fractions. The distribution of macro- and microelements in the extract and fractions was investigated to further study of the interrelation between chemical composition and nootropic activity *Alfredia cernua*. It is shown that B, Fe, and Sn is mainly accumulated in butanol and Si, P, Al – in chloroform fraction respectively, but most macro- and microelements remain in the ethanol extract.*

**Введение.** Имея разнообразный состав, растения способны концентрировать различные биологически активные вещества, включающие, наряду с органической, и минеральную составляющую. Входящие в состав биологически активных веществ химические элементы не только выполняют сопутствующую роль. Они способны усиливать физиологически активные свойства, обусловленные наличием биологически активных групп. В свою очередь биологически активные составляющие помогают макро- и микроэлементам растений лучше усваиваться организмом, чем неорганические препараты химических элементов. Поэтому исследование минерального состава лекарственных растений, а также их экстрактов и фракций является актуальным.

**Цель настоящей работы:** Количественное определение макро- и микроэлементов в надземной части альфредии поникшей, обладающей ноотропным действием, исследование их распределения в этанольном экстракте и фракциях (хлороформная, этилацетатная, бутанольная).

**Материалы и методы исследования.** Первым этапом исследования было получение экстракта и фармакологически активных фракций из альфредии поникшей методом экстракции. При выборе экстрагента был учтен тот факт, что БАВ анализируемого объекта имеют гидрофильный характер. Поэтому в качестве экстрагента был выбран этанол. Полученный этанольный экстракт подвергли последовательному фракционированию рядом растворителей с увеличивающейся полярностью:

хлороформом, этилацетатом, бутанолом-1. В результате были получены хлороформная, этилацетатная, бутанольная фракции и остаток этанольного экстракта.

Второй этап включал термическое озоление полученных образцов экстракта и фракций альфредии поникшей с целью разложения органической составляющей проб, а также разложения органических растворителей, используемых в качестве экстрагентов. Полученные зольные остатки взвешивали, растирали в агатовой ступке до однородной порошкообразной смеси, и взяв навеску каждого образца массой 0,0200 г, разбавляли ее графитовым порошком последовательно в 10 и 100 раз.

На третьем этапе проводили количественное определение макро- и микроэлементов в исследуемых образцах методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (ДАЭС) [1] относительно государственных стандартных образцов ГСО 8487-2003 состава графитового коллектора микропримесей, комплект СОГ-37 (Уральский государственный технический университет, г. Екатеринбург, Россия). Спектры анализируемых проб и образцов сравнения регистрировали с помощью комплекса «Гранд», включающего спектроаналитический генератор «Везувий-3», полихроматор «Роуланд» и многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС), (НПО «Оптоэлектроника», Россия).

**Результаты.** На основании количественного определения широкого круга элементов в исходном сырье *Alfredia cernua*, экстракте и фракциях были рассчитаны степени извлечения элементов 95%-ным этиловым спиртом, а также их распределение между хлороформной, этилацетатной, бутанольной фракциями и остатком этанольного экстракта. Полученные данные представлены в виде диаграмм накопления элементов в различных фракциях и остатке этанольного экстракта (рис. 1–3).

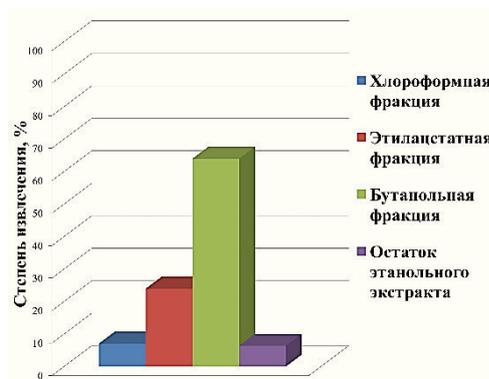


Рис. 1. Диаграмма распределения содержания Fe и V между фракциями и остатком этанольного экстракта

Из рис. 1 видно, что в бутанольной фракции происходит накопление Fe и V, которые могут предположительно быть связаны с такими БАВ, как флавоноиды, простые фенолы, ароматические кислоты, азотсодержащие соединения, преимущественно концентрирующиеся в бутанольной фракции [2]. В хлороформной фракции (рис. 2) наблюдается преимущественное накопление Si, P, Al, которые могут быть связаны с такими БАВ, как тритерпены, лигнаны, гидроксикумарины, простые фенолы, ароматические кислоты, извлекающиеся хлороформом. В этилацетатной фракции преимущественного накопления элементов не наблюдается. Но при этом, те небольшие количества извлекаемых элементов могут быть связаны с такими БАВ, как тритерпеновые соединения, флавоноиды, лигнаны, кумарины. В этанольном экстракте после фракционирования концентрируются 3 макро- и 7 микроэлементов (рис. 3).

Данные элементы способны проявлять родство к таким БАВ как азотсодержащие соединения, углеводы, флавоноиды и др. [2].

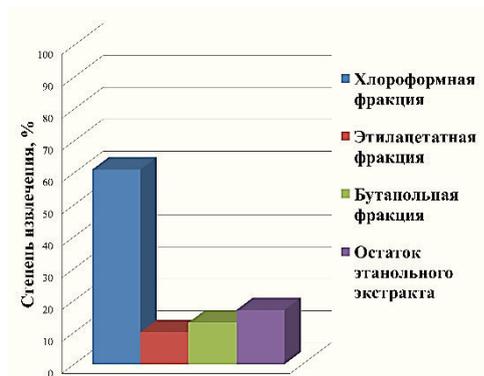


Рис. 2. Диаграмма распределения содержания Si, P, Al между фракциями и остатком этанольного экстракта

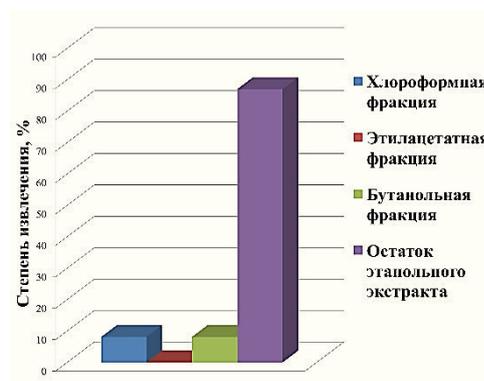


Рис. 3. Диаграмма распределения содержания Mg, K, Ca, Zn, Ni, Ti, Mn, Ag, Ba, Sr между фракциями и остатком этанольного экстракта

**Выводы.** Получен этанольный экстракт из надземной части *Alfredia cernua* и проведено его последовательное фракционирование хлороформом, этилацетатом, бутанолом.

Исследовано распределение макро- и микроэлементов в экстракте и фракциях для дальнейшего установления зависимости «химический состав–ноотропная активность». Показано, что в бутанольной фракции происходит накопление В, Fe, в хлороформной – Si, P, Al, большинство макро- и микроэлементов остаются в этанольном экстракте.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ лекарственных растений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – №1 (II). – С. 82–85.
2. Шилова И. В. Разработка ноотропных средств на основе растений Сибири. – Томск: Изд-во «Печатная мануфактура», 2013. – 268 с.

**АНАЛИЗ КАДМИЯ И ЕГО ОКСИДА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

О.В. Лундовская, А.Р. Цыганкова, Н.С. Медведев

Научный руководитель: д.т.н. А.И. Сапрыкин

ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090

E-mail: [lundovskaya@niic.nsc.ru](mailto:lundovskaya@niic.nsc.ru)

**THE ANALYSIS OF CADMIUM AND ITS OXIDE BY ATOMIC-EMISSION AND MASS-SPECTROMETRY WITH INDUCTIVE COUPLED PLASMA**

O.V. Lundovskaya, A.R. Tsygankova, N.S. Medvedev

Scientific Supervisor: Dr. A.I. Saprykin

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3, 630090

E-mail: [lundovskaya@niic.nsc.ru](mailto:lundovskaya@niic.nsc.ru)

**Abstract.** *In present work, the multielemental methods for the cadmium and its oxide analysis by atomic-emission and mass-spectrometry with inductively coupled plasma (AES-ICP and MS-ICP) have been proposed. The influence of the matrix concentration and the power supplied to the plasma on the analytic signals of the impurities has been studied, analytical lines and isotopes of the determined elements have been chosen. We have made the accuracy estimation of the developed techniques, the ICP-AES technique allows to determine 41 analytes with detection limits in the range from  $n \times 10^{-7}$  to  $n \times 10^{-4}$  % wt, ICP-MS technique allows to determine 58 elements with detection limits on the level  $n \times 10^{-8}$ - $n \times 10^{-3}$  % wt*

**Введение.** Кадмий высокой чистоты является прекурсором для синтеза таких функциональных материалов, как CdTe, CdZnTe, CdHgTe, CdS, CdSe, которые обладают высокой чувствительностью и селективностью к разным видам электромагнитного излучения, индифферентностью к магнитному полю и др. Авторы [1, 2] описывают процессы получения и изучения свойств этих материалов, применяемых в оптоэлектронных модуляторах, детекторах ИК- и рентгеновского излучения. Высокочистый оксид кадмия используют в качестве прекурсора для получения высококачественных сцинтилляционных кристаллов CdWO<sub>4</sub> (CWO), выращиваемых низкоградиентным методом Чохральского [3]. На основе кристаллов CWO изготавливают оптическое волокно, фотокатализаторы, оптические устройства записи с изменением фазы. В настоящее время отсутствует информация о влиянии содержания отдельных элементов-примесей на функциональные свойства материалов на основе высокочистого кадмия и его оксида, поэтому приоритетной задачей является разработка многоэлементных методик количественного химического анализа, характеризующихся низкими пределами обнаружения (ПО), высокой прецизионностью и широким динамическим диапазоном.

Известны методики атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектров в дуге постоянного тока (ДПТ-АЭС) [ГОСТ 23116.4–78, ГОСТ 23116.1–78], позволяющие определять содержание 14 примесных элементов в кадмии высокой чистоты. В работе [4] для определения в

высокоочищеном кадмии 18 технологически важных примесей используется метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Авторы [5] для снижения ПО использовали предварительное концентрирование примесей путем вакуумной дистилляции кадмия, полученный концентрат анализировали методом ДПТ-АЭС. В работе [6] описана методика анализа высокоочищенного кадмия методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ИСП-МС). Использование вакуумной дистилляции [5] для отделения основы требует дополнительного оборудования, усложняет и увеличивает продолжительность процедуры анализа, кроме того в процессе отгонки основы возможны потери ряда определяемых элементов, масс-спектральная методика не позволяет определять весь перечень технологически важных примесей. Поэтому остается актуальной разработка экспрессных и информативных методик анализа высокоочищенного кадмия и его оксида, обеспечивающих определение максимально возможного числа элементов-примесей, прежде всего технологически важных.

**Материалы и методы исследования.** Для ИСП-АЭС анализа использовали спектрометр высокого разрешения iCAP-6500 Thermo Scientific с аксиальным обзором плазмы, работающий в диапазоне длин волн 166-847 нм. Для ИСП-МС анализа применяли квадрупольный масс-спектрометр iCAP-Qc Thermo Scientific. *Реактивы и материалы.* В работе использовали ~14 М HNO<sub>3</sub>, очищенную суббойлерной дистилляцией (DuoPUR, Milestone), и воду с сопротивлением не менее 18.2 МОм, полученную фильтрацией деионизованной воды (Direct-Q3, Millipore). Для приготовления образцов сравнения (ОС) использовали многоэлементные стандарты фирмы “Скат” (Новосибирск) на основе разбавленных растворов соляной и азотной кислот. ИСП-АЭС и ИСП-МС анализ выполняли с использованием аргона 99.996% чистоты.

**Результаты и их обсуждение. ИСП-АЭС анализ.** При разработке методики, первым делом, следует выбрать концентрацию матричного компонента, чтобы минимизировать спектральные влияния кадмия, оценить влияния концентрации матричного компонента на аналитический сигнал определяемых элементов. Для этого готовили растворы, содержащие добавки элементов примесей, в которые вводили кадмий от 1 до 100 г/л. Согласно полученным экспериментальным данным, в диапазоне концентраций кадмия от 1 до 20 г/л влияние основы незначительно. При концентрации Cd 30 г/л и более, наблюдается снижение величины отношения аналитического сигнала к среднеквадратичному отклонению (СКО) фона ( $I_{ac}/s_{\phi}$ ), при этом аналитический сигнал изменяется не более, чем на 15 %, поэтому влияние матричного компонента может быть учтено при помощи внутреннего стандарта. Концентрация кадмия 20 г/л была принята нами как оптимально-компромиссная. Влияние мощности на величину аналитического сигнала определяемых элементов изучали в интервале от 750 до 1350 Вт (с шагом 100 Вт) при потоке аргона через распылитель 0.7 л/мин. В ходе эксперимента регистрировали спектры растворов, содержащих 20 г/л кадмия и добавку элементов-примесей, принимали во внимание величину  $E_{\Sigma} = E_{возб.} + E_{ион.}$  рассчитанную для каждой аналитической линии (АЛ). Полученные экспериментальные данные показали, что максимум отношения  $I_{ac}/s_{\phi}$  наблюдается при мощности 850 Вт для АЛ с суммарной энергией менее 4.5 эВ. В то время, как для АЛ с суммарной энергией более 4.5 эВ максимальное значение  $I_{ac}/s_{\phi}$  достигается при мощности плазмы 1050 Вт. Для оценки ПО измерения проводили с использованием двух мощностей 850 Вт – для атомных линий с суммарной энергией менее 4.5 эВ, 1050 Вт – для остальных АЛ.

**ИСП-МС анализ.** Для оценки влияния концентрации матричного компонента на сигнал аналитов готовили растворы, содержащие добавки примесей 50 нг/мл, в которые вводили кадмий от 0 до 3000 мкг/мл. Согласно экспериментальным данным, при концентрации кадмия 300 мг/л и более наблюдается значительное снижение чувствительности для всех аналитических изотопов. Сопоставлении ПО, оцененных при концентрации кадмия в растворе 700 мг/л и 1000 мг/л, показало, что, хотя степень разбавления уменьшается на 30 %, соответствующего снижения ПО не наблюдается и полученные ПО сопоставимы, что объясняется возрастающими влияниями основы. Можно сделать вывод, что использование концентрации кадмия более 700 мг/л нецелесообразно. Коэффициенты чувствительности по при концентрации кадмия 700 мг/л снижаются более, чем на 20%, поэтому необходимо использовать образцы сравнения на основе кадмия. Так же, как и для ИСП-АЭС анализа было изучено влияние мощности плазмы на интенсивность аналитического сигнала примесей. Влияние мощности на интенсивность аналитического сигнала изучали в интервале 700 – 1600 Вт (с шагом 150 Вт) при потоке аргона через распылитель 1.2 л/мин. По данным эксперимента, был выявлен максимум отношения интенсивности аналитического сигнала к СКО фона при мощности 1600 Вт. Оценку ПО и дальнейшие измерения проводили при мощности 1600 Вт.

*Оценка пределов обнаружения.* Полученные ПО для ИСП-АЭС, оцененные по  $3s_{\phi}$  критерию ( $s_{\phi}$  – это стандартное отклонение фона), для 41 примеси находятся в интервале от  $10^{-7}$  до  $10^{-4}$  % мас. ПО, полученные согласно ИСП-МС методике, для 58 элементов охватывают диапазон концентраций от  $10^{-8}$  до  $10^{-3}$  % мас. При сравнении с работой [5], ПО, полученные нами, проигрывают на 1-2 порядка. Сравнивая полученные данные с работой [6], следует отметить, что использование образцов сравнения на основе кадмия при ИСП-МС анализе способствовало достижению сопоставимых или на порядок ниже ПО. Основным преимуществом предложенных ИСП-АЭС и ИСП-МС методик анализа кадмия и его оксида является отсутствие трудоемких стадий концентрирования и приготовления твердых ОС по сравнению с [ГОСТ 23116.4–78, ГОСТ 23116.1–78, 5], что существенно повышает экспрессность анализа и расширяет круг определяемых элементов-примесей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ali S.T., Munirathnam N.R., Sudheer C., Reddy R.C., Reddy M.R.P., Prakash T.L. Reduction of trace oxygen by hydrogen leaking during selective vaporization to produce ultra-pure cadmium for electronic application // Mater. Lett. – 2007. – Vol. 61. – P. 1512–1516.
2. Kuchar L., Drapala J., Lunacek J. Purification methods of Cd, Te and CdTe and periodicity of segregation coefficient of admixtures // J. Cryst. Growth. – 1996. – Vol. 161. – P. 94–103.
3. Atuchin V.V., Galashov E.N., Khyzhun O.Y. Bekenev V.L., Pokrovsky L.D., Borovlev Yu.A., Zhdankov V.N. Low thermal gradient Czochralski growth of large CdWO<sub>4</sub> crystals and electronic properties of (010) cleaved surface // J. Solid State Chem. – 2016. – Vol. 236. – P. 24–31.
4. Ali S.T., Munirathnam N.R., Sudheer C., Reddy R.C., Prakash T.L. Purification of cadmium by vacuum distillation and its analysis // Mater. Lett. – 2004. – Vol. 58. – P. 1638–1641.
5. Kovalevsky S.V., Shelpakova I.R. High-purity zinc, cadmium, tellurium, indium and gallium: preparation and analysis // Chem. for Sust. Dev. – 2000. – Vol. 8. – P. 85–87.
6. Hualin Xie, Xidu Nie. Determination of trace impurities in high-purity resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. // Analytical sciences. – 2006. – Vol. 22. – P. 1371–1374.

**РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ  
ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ**

И.Н. Лыткин, А.А.Черкасов, А.С. Буяков

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [lytkin.1994@gmail.com](mailto:lytkin.1994@gmail.com)

**DEVELOPMENT OF BIOCOMPATIBLE MATERIAL BASED ON ZIRCONIUM OXIDE FOR  
REGENERATION BONE TISSUE**

I.N. Lytkin, A.A. Cherkasov, A.S. Buyakov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A.Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [lytkin.1994@gmail.com](mailto:lytkin.1994@gmail.com)

***Abstract.** Ceramic composite materials on this one are one of the most promising materials in medical application. The special properties of such materials allow solving the most difficult problems in various fields of medicine, such as surgery, dentistry and orthopedics. The physical properties of composites depend on the porosity of the materials. The purpose of this work is to test the physical properties and to prove the biocompatibility of porous materials based on zirconium oxide and polylactide.*

**Введение.** В настоящее время индустрия протезирования переживает подъем по предложениям и вариациям материалов, которые способны заменять и восстанавливать повреждённую костную ткань. Рынок представлен материалами, в которых в качестве основы используется титан и его подгруппа; керамические композитные материалы (фосфаты кальция, оксиды циркония); специальные особо прочные виды стекла и полимерные композитные материалы (полиэтилен, полиметилметакрилат, полилактид и др.) [1]. Около половины имплантатов на основы металлов и их сплавов, требуют диагностики и замены после пяти лет службы, поэтому в последние годы происходит постепенный отказ от таких имплантатов. Также у человека могут быть аллергические реакции на металлы или непереносимость, и в случае большей прочности металлов относительно прочности кости происходит постепенная резорбция костной ткани, что влечёт за собой вред здоровью [2]. Развитие направления керамических имплантатов открывает широкие горизонты для разработки и получения материалов для замещения или упрочнения костной ткани в организме. Усовершенствование и разработка новых видов имплантатов показывает значимость данных разработок и огромный рынок сбыта и спроса на них [3]. Целью данной работы является исследование физико-химических свойств и биосовместимости композитных материалов на основе оксида циркония и полилактида.

**Материалы и методы исследования.** 2 группы композитных материалов, с порообразователем и без порообразователя, получали путем спекания при  $T=1400^{\circ}$  с дальнейшим пропитыванием полилактидом 1ч, 6ч и 24ч соответственно. Более подробно получение материалов описано в [4]. Для расчета распределения пор на поверхности композитов была проведена сканирующая электронная

микроскопия. На рис.1а приведена поверхность циркониевой керамики без порообразователя. Наблюдается преимущественное преобладание пор размером

На рис.1б представлен РСМА-снимок циркониевой керамики, по которому видно равномерное распределение циркония, магния и кислорода на поверхности композитного материала. После получения композитного материала была произведена оценка размера пор и распределение пор по размеру (Рис.1в), из которой становится ясно, что во всех полученных образцах преобладают поры размером от 1 до 5 мкм.

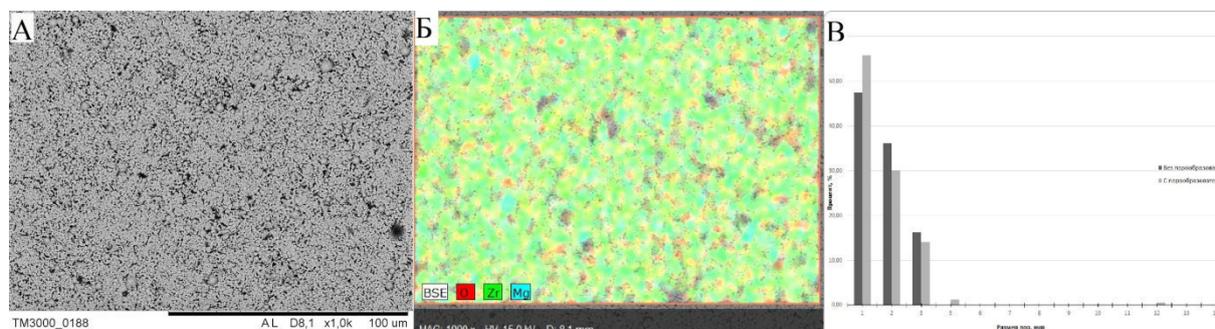


Рис. 1. (а) снимок поверхности композитного материала, (б) распределение частиц на рентгеноспектрограмме, (в) диаграмма распределения пор по размеру

В ИК спектре композитных материалов (рис. 2) присутствуют полосы в области  $1730\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний карбонильных групп, в области  $2990\text{--}2880\text{ см}^{-1}$  наблюдаются колебания метильных групп. Валентные колебания C-O-C лежат в интервалах  $1150\text{--}1060$  и  $1075\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ , наблюдается широкая двойная полоса. Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям O-Zr-O, лежат в интервалах  $496\text{--}610$ ,  $1320\text{--}1500$  и  $1820\text{--}1975\text{ см}^{-1}$ , что соответствует справочным данным. Анализ полученных композитов показал, что в спектрах композитов имеются полосы, характерные как для полилактида, так и для диоксида циркония. Смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала в процессе получения композитов.

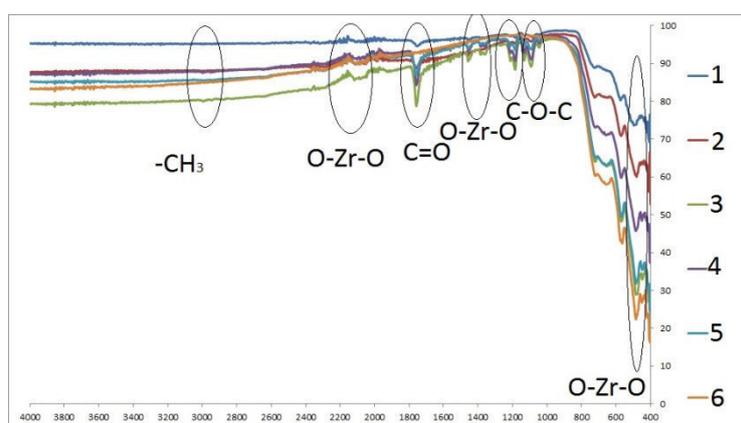


Рис. 2. ИК спектры композитных материалов (1- композит без порообразователя с  $t_{\text{протитывания}}=1\text{ч}$ , 2- композит без порообразователя с  $t_{\text{протитывания}}=6\text{ч}$ , 3- композит без порообразователя с  $t_{\text{протитывания}}=24\text{ч}$ , 4- композит с порообразователем с  $t_{\text{протитывания}}=1\text{ч}$ , 5- композит с порообразователем с  $t_{\text{протитывания}}=1\text{ч}$ , 6- композит с порообразователем с  $t_{\text{протитывания}}=1\text{ч}$ )

В зависимости от количества порообразователя и времени пропитывания полилактидом композитные материалы имеют различную морфологию и объем пор. Для этого произведено измерения удельной поверхности методом БЭТ, в табл. 1 приведена оценка параметров пористой структуры и удельной поверхности композитных материалов. В процессе анализа результатов метода установлена зависимость уменьшения площади удельной поверхности от времени пропитывания, также уменьшается средний размер и суммарный объем пор.

Таблица 1

Оценка параметров пористой структуры и удельной поверхности композитных материалов

Образец	$S_{уд(БЭТ)}$ , м <sup>2</sup> /г (относит. погрешность $\Delta \pm 10\%$ )	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
Композит без порообразователя с $t_{пропитывания}=1ч$	1,2	0,004	12,5
Композит без порообразователя с $t_{пропитывания}=6ч$	0,4	0,001	12,9
Композит без порообразователя с $t_{пропитывания}=24ч$	0,5	0,001	11,9
Композит с порообразователем с $t_{пропитывания}=1ч$	1,6	0,005	13,5
Композит с порообразователем с $t_{пропитывания}=6ч$	1,6	0,005	13,4
Композит с порообразователем с $t_{пропитывания}=24ч$	1,3	0,004	11,3

**Выводы.** Изучена морфология композитных материалов, установлено что поверхность представляет собой частицы  $ZrO_2$  с пористостью в пределах 10-150 мкм. Методом ИК-спектроскопии выявлены полосы соответствующие колебаниям групп полилактида и оксида циркония, новых полос в спектрах не выявлено. Методом БЭТ рассчитана удельная поверхность материалов и установлена зависимость уменьшения площади удельной поверхности от времени пропитывания, также уменьшается средний размер и суммарный объем пор.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каркищенко Н.Н. Концептуальное пространство и топологические структуры биомедицины // Биомедицина, № 1, 2013, с. 5 - 17.
2. Joint Reconstruction Devices Market Analysis By Technique (Joint Replacement, Osteotomy, Arthroscopy, Resurfacing, Arthrodesis, Implants, Bone Graft), By Joint Type (Knee, Hip, Shoulder, Ankle), & Segment Forecasts, 2014, с. 2
3. D.Jhansi Rani, A. Guru Sampath Kumar, T. Subba Raoa. Optimization of post deposition annealing temperature of direct current magnetron reactive sputtered zirconium titanate thin films for refractory oxide applications // 2009, с.23.
4. Lytkin, I., Buyakov, A., Kurzina, I. Development of biocomposed material based on zirconium oxide for regeneration of bone tissue // AIP Conference Proceedings (2017), 1899, № 020012.

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ ВИДОВ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ  
ТЕПЛОМАССОБМЕННЫХ АППАРАТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**И.Н. Мадышев<sup>1</sup>, О.С. Дмитриева<sup>2</sup>Научный руководитель: доцент, д.т.н. А.В. Дмитриев<sup>2</sup><sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, 420015

<sup>2</sup> Казанский государственный энергетический университет,

Россия, г. Казань, ул. Красносельская, 51, 420066

E-mail: ilnyr\_91@mail.ru

**THE DEVELOPMENT OF NEW CONTACT DEVICES FOR HEAT AND MASS TRANSFER  
APPARATUS OF PETROCHEMICAL PLANTS**I.N. Madyshev<sup>1</sup>, O.S. Dmitrieva<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Associate Professor, Doctor of Engineering Sciences A.V. Dmitriev<sup>2</sup><sup>1</sup> Kazan National Research Technological University, Russia, Kazan, Karl Marx str., 68, 420015<sup>2</sup> Kazan State Power Engineering University, Russia, Kazan, Krasnoselskaya str., 51, 420066

E-mail: ilnyr\_91@mail.ru

**Abstract.** *The design of jet-film contact device for carrying out heat and mass transfer processes in gas-liquid systems is developed. The separation efficiency of the contact device with its different geometric dimensions and diameters of the captured droplets is investigated.*

**Введение.** Колонные теплообменники находят широкое применение в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслях промышленности при проведении процессов абсорбции, ректификации, жидкостной экстракции и газосепарации [1]. Создание высокопроизводительных и эффективных колонных аппаратов связано в первую очередь с разработкой более совершенных конструкций контактных устройств.

Основной технологической задачей при разработке новых конструкций контактных устройств является увеличение удельной поверхности контакта фаз с одновременным уменьшением гидравлического сопротивления газовому потоку. Решение данной задачи авторы видят в использовании разработанных и экспериментально апробированных струйно-пленочных контактных устройств, имеющих различные модификации.

**Материалы и методы исследования.** Предлагаемое струйно-пленочное контактное устройство [2] (рис. 1) состоит из параллельных квадратных сливных стаканов 1, имеющие вертикальные стенки, необходимые для поддержания уровня жидкости внутри них. Опорами для сливных стаканов 1 являются вертикальные перфорированные перегородки 2, имеющие прорезы, предназначенные для установки соответствующих сливных стаканов 1. При этом стаканы 1 открыты с верхнего своего конца, а в днище выполнены отогнутые лепестки 3 в виде круговых сегментов, необходимые для распределения жидкости по поверхности вертикальных перфорированных перегородок 2.

Разработанное струйно-пленочное контактное устройство работает следующим образом.

Жидкость через множество отогнутых лепестков 3, выполненных в днище сливных стаканов 1, распределяется в виде струй на расположенные ниже вертикальные перфорированные перегородки 2. При движении струй жидкости по поверхности вертикальных перегородок 2 происходит распределение жидкости с образованием устойчивого пленочного течения. При этом стекающая пленка жидкости контактирует с восходящим потоком газа. Далее образовавшаяся пленка, соударяясь о поверхность жидкости, находящейся внутри стаканов 1, разрушается. Принимая расстояние между сливными стаканами на одном уровне, равными ширине сливного стакана, обеспечивается равнопроточность для прохода газа, что приводит к снижению гидравлического сопротивления предлагаемого струйно-пленочного контактного устройства.

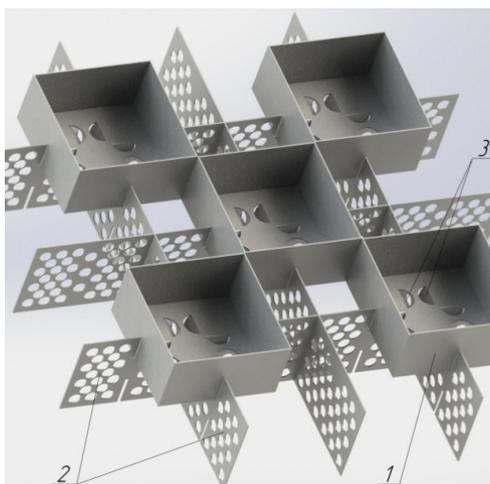


Рис. 1. Струйно-пленочное контактное устройство: 1 – сливной стакан; 2 – перегородки; 3 – лепестки

Целью проводимых численных исследований является определение эффективности осаждения аэрозолей на пленке жидкости в предлагаемом контактном устройстве. Исследования проводились в программном комплексе ANSYS Fluent, в котором моделировалось взаимодействие потоков жидкости и газа на примере системы воздух–вода при температуре 20°C. Эффективность сепарации оценивалась как на одной контактной ступени, так и в аппарате, состоящем из 3 ступеней. При этом в ходе исследований изменялись геометрические размеры устройства в масштабе, пропорциональном характерным его размерам, а именно ширине сливного стакана принятой равной 100 мм и высоте стенки равной 47,5 мм. Кроме того, размеры частиц (капель воды сферической формы) изменялись в пределах 1–30 мкм. Уровень жидкости в сливном стакане принимался максимальным.

В качестве основной модели выбрана модификация двухпараметрической модели турбулентности  $k-\omega$  SST-модель, показывающая удовлетворительное согласование с экспериментальными данными. Граничные условия: полагалось, что на всех поверхностях контактных элементов выполняется условие прилипания. Эффективность сепарации определялась по соотношению:

$$E = 1 - \frac{N}{N_0},$$

где  $N_0$  – общее число частиц;  $N$  – количество частиц, унесенных газовым потоком.

**Результаты.** При проведении численных исследований общее количество частиц составляло 1000, при этом они были равномерно распределены по сечению контактного устройства. Результаты

исследований показали, что эффективность сепарации капель жидкости диаметром менее 10 мкм практически не зависит от геометрического коэффициента и составляет не более 25% (рис. 2). При увеличении диаметра частиц эффективность сепарации возрастает. Так, например, капли, диаметром более 50 мкм улавливаются на 100%.

Из рис. 3 видно, что при геометрическом коэффициенте  $M_b < 0,5$  эффективность сепарации составляет не менее 0,74. При дальнейшем увеличении геометрического коэффициента эффективность сепарации стремится к значению 0,53. Следовательно, при проектировании струйно-пленочных контактных устройств следует уменьшать ширину сливного стакана, однако, на практике использование контактных элементов с шириной менее 50 мм приводит к излишней металлоемкости конструкции.

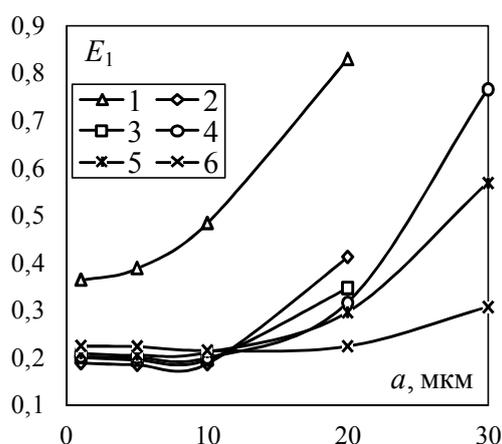


Рис. 2. Зависимость эффективности сепарации на одной ступени от диаметра капель при различных геометрических коэффициентах контактного устройства  $M_b$ : 1 – 0,5; 2 – 0,6; 3 – 0,75; 4 – 0,85; 5 – 1; 6 – 2

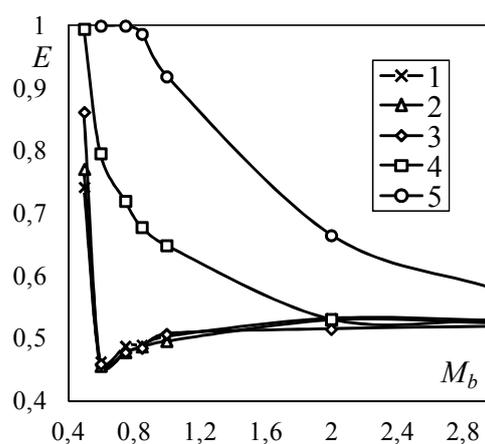


Рис. 3. Зависимость эффективности сепарации контактного устройства от геометрического коэффициента при различных диаметрах капель  $a$ , мкм: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30

**Выводы.** Согласно проведенным ранее расчетам при действительной скорости газа в сужении струйно-пленочного контактного устройства равной 20 м/с критический диаметр образующихся капель не будет превышать 1,6 мм. Проведенные численные исследования показывают, что эффективность осаждения таких капель составит 100%. Следовательно, при проектировании контактных устройств отпадает необходимость использования дополнительных сепарирующих устройств или каплеуловителей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60081 мол\_а\_дк.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – М.: Альянс, 2005. – 829 с.
2. Пат. 171022 РФ. МПК В01D 3/20. Контактное устройство с пленочным течением жидкости для тепломассообменных аппаратов / А.В. Дмитриев, О.С. Дмитриева, И.Н. Мадышев, А.Н. Николаев, Л.В. Круглов. Заявлено 09.01.2017; Опубл. 17.05.2017, Бюл. № 14. – 6 с.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В  
АППАРАТАХ С ПРЯМОУГОЛЬНЫМИ СЕПАРАТОРАМИ**

И.Н. Мадышев<sup>1</sup>, О.С. Дмитриева<sup>1</sup>

Научный руководитель: доцент, д.т.н. А.В. Дмитриев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, 420015

<sup>2</sup> Казанский государственный энергетический университет,

Россия, г. Казань, ул. Красносельская, 51, 420066

E-mail: ilnyr\_91@mail.ru

**DETERMINATION OF EFFICIENCY OF DEPOSITION OF DISPERSED PARTICLES IN THE  
APPARATUS WITH A RECTANGULAR SEPARATORS**

I.N. Madyshev<sup>1</sup>, O.S. Dmitrieva<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Associate Professor, Doctor of Engineering Sciences A.V. Dmitriev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kazan National Research Technological University, Russia, Kazan, Karl Marx str., 68, 420015

<sup>2</sup> Kazan State Power Engineering University, Russia, Kazan, Krasnoselskaya str., 51, 420066

E-mail: ilnyr\_91@mail.ru

***Abstract.** The developed design of dust removal apparatus, characterized by low hydraulic resistance and high removal efficiency of fine particulate matter. The influence of structural and process parameters on the deposition efficiency is investigated.*

**Введение.** Интенсификация технологических процессов и создание высокопроизводительных аппаратов в химической, нефтехимической, энергетической, металлургической и пищевой отраслях промышленности приводит к неизбежному росту выбросов в атмосферу значительного количества токсичной пыли и вредных газообразных примесей [1].

В настоящее время для улавливания аэрозолей из отходящих газов используется широкий класс газоочистного оборудования (циклоны, фильтры, пылеуловители, осадительные камеры и др.). Однако из-за низкой эффективности этого оборудования при улавливании средне- и мелкодисперсной пыли, необходимости частой замены или чистки фильтрующих элементов, область его применения ограничена. Кроме того, гидравлическое сопротивление таких аппаратов может достигать 3000 Па, что приводит к увеличению энергетических затрат на проведение процессов пылегазоочистки. Решением проблемы энергоэффективного удаления средне- и мелкодисперсной пыли (менее 10 мкм) из запыленных газовых потоков может быть использование разработанного авторами аппарата, основанного на гравитационном и инерционном осаждении системы твердых частиц при их динамическом взаимодействии с неподвижными элементами различной формы.

**Материалы и методы исследования.** Предлагаемый аппарат [2] (рис. 1) состоит из  $n$ -ого числа рядов неподвижных пылеулавливающих элементов, расположенных в шахматном порядке. Сепараторы представляют собой пластины, на краях которого установлены уголковые отражающие элементы. Такое конструктивное оформление позволяет уменьшить зону циркуляционных токов, снижающих

эффективность процессов осаждения дисперсных частиц. Принцип работы пылеулавливающего аппарата заключается в том, что при движении запыленного потока газа между сепараторами создается поле центробежных сил, обеспечивающее коагуляцию тонкодисперсных частиц, способствуя их равномерному осаждению на всей поверхности улавливающих элементов. Наличие нескольких рядов сепараторов приводит к повышению эффективности осаждения твердых дисперсных частиц за счет более упорядоченной структуры движения газового потока.

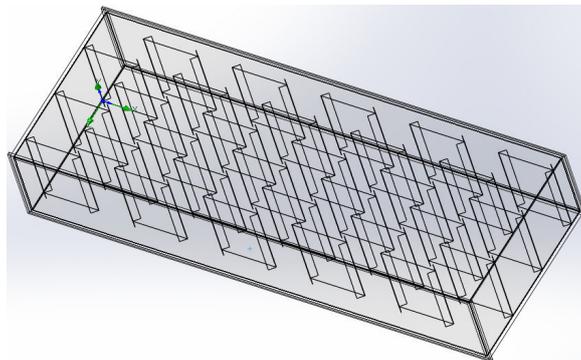


Рис. 1. Пылеосадительный аппарат

Целью проводимых численных исследований является определение эффективности осаждения твердых дисперсных частиц на поверхности сепараторов предлагаемого аппарата. Исследования проводились в программном комплексе ANSYS Fluent, в котором моделировалось взаимодействие дисперсных частиц, несущих потоком воздуха, с элементами пылеулавливающего аппарата. Исследуемый аппарат высотой 100 мм состоял из 2, 4 и 6 рядов сепараторов, причем в каждом ряду было выполнено по 5 осадительных элементов. В ходе исследований изменялись геометрические размеры устройства в масштабе, пропорциональном характерным его размерам, а именно ширине сепаратора (без учета уголковых элементов) равной 50 мм и зазору между соседними рядами сепараторов равной 19 мм. Кроме того, среднерасходная скорость воздуха изменялась от 3 до 7 м/с, а размеры твердых дисперсных частиц в пределах 1–20 мкм.

Для моделирования турбулентных течений использовалась модификация двухпараметрической модели турбулентности  $k-\omega$  SST-модель, показывающая удовлетворительное согласование с экспериментальными данными, полученными в более ранних исследованиях [3]. Граничные условия: полагалось, что все поверхности осадительных элементов обладают абсолютной упругостью, т.е. не учитывалась доля поглощенной инерции от ударяющихся частиц.

Эффективность осаждения твердых дисперсных частиц можно оценить по выражению:

$$E = 1 - \frac{N}{N_0},$$

где  $N_0$  – общее число частиц;  $N$  – количество частиц, унесенных газовым потоком.

**Результаты.** Результаты исследований показали, что эффективность осаждения твердых дисперсных частиц возрастает с увеличением среднерасходной скорости газового потока и количества рядов сепараторов (рис. 2). Так, например, при количестве рядов равное 4 и среднерасходной скорости газа 5 м/с эффективность осаждения частиц диаметром 10 мкм достигает 100%. Исследования влияния

ширины сепараторов на эффективность осаждения показывают, что при улавливании частиц небольших размеров (до 7–8 мкм) увеличение геометрических параметров осадительных элементов приводит к снижению эффективности (рис. 3). При улавливании дисперсных частиц диаметром 10 мкм наиболее оптимальным является ширина сепаратора равная 25 мм.

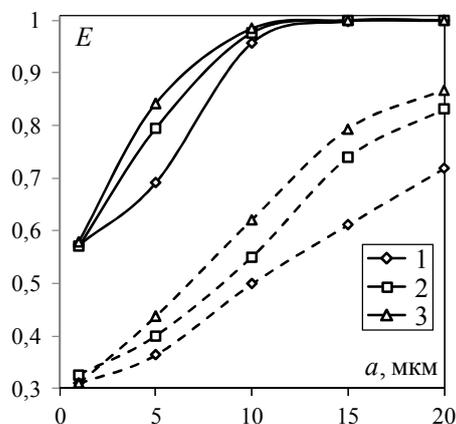


Рис. 2. Зависимость эффективности осаждения от диаметра частиц при различных среднерасходных скоростях газа  $W_{cp}$ , м/с: 1 – 3,0; 2 – 5,0; 3 – 7,0; сплошная линия – 4 ряда сепараторов, штриховая линия – 2 ряда

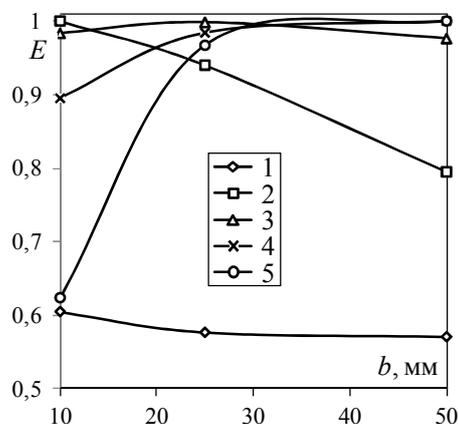


Рис. 3. Зависимость эффективности осаждения от ширины сепараторов при различных диаметрах дисперсных частиц  $a$ , мкм: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10; количество рядов сепараторов  $n = 4$

**Заключение.** Проведенные численные исследования показывают, что для повышения эффективности осаждения в предлагаемых аппаратах следует правильно выбирать ширину сепараторов в зависимости от дисперсного состава улавливаемых частиц. Так, например, при осаждении крупных частиц диаметром более 15 мкм рекомендуется выбирать сепараторы с шириной не менее 25 мм. Однако, на практике вследствие полидисперсного состава распыляемых частиц следует проектировать аппараты, состоящие из последовательных рядов с различной шириной осадительных элементов, предопределяя тем самым самую грубую и тонкую очистку газов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-4522.2018.8.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kudrov, A. I. Effective fuel temperature of WWER-1000 / A. I. Kudrov, A. V. Kuz'min, Yu. Ya. Rakov // MATEC Web of Conferences. – 2017. – V. 141. – P. 01030.
2. Пат. 171615 РФ. МПК В01D 45/06, В01D 45/08. Устройство для тонкой пылегазоочистки / А.В. Дмитриев, О.С. Дмитриева, И.Н. Мадышев, А.Н. Николаев. Заявлено 09.01.2017; Опубли. 07.06.2017, Бюл. № 16. – 6 с.
3. Zaripov, S.K. Inertial Deposition of Aerosol Particles in a Periodic Row of Porous Cylinders / S.K. Zaripov, O.V. Solov'eva, S.A. Solov'ev // Aerosol Science and Technology. – 2015. – Vol. 49 (6). – P. 400-408.

**УРОВЕНЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ЭФИРАМИ ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ И  
ПРОДУКТЫ ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРИРОДНЫХ И  
ТЕХНОГЕННЫХ ФАКТОРОВ**

Н.В. Малина

ФГБУ ЦСП, Минздрава России,  
Россия, г. Москва, ул. Погодинская, 10стр1, 119121

E-mail: [malinanv@bk.ru](mailto:malinanv@bk.ru)

**CONTAMINATION OF WATER OBJECTS WITH PHTHALIC ACID ESTERS AND THEIR  
TRANSFORMATION PRODUCTS UNDER THE INFLUENCE OF NATURAL AND  
ANTROPOGENIC FACTORS**

N.V. Malina

Centre for Strategic Planning, Russian Ministry of Health,  
Russia, Moscow, Pogodinskaya str., 10s1, 119121

E-mail: [malinanv@bk.ru](mailto:malinanv@bk.ru)

***Abstract.** The present study gives insight into the problem of water contamination with phthalic acid esters (PAEs) and their transformation in natural and technological systems. The contamination levels of PAEs were determined in the water samples taken from the Moscow River in high environmental stress areas. The levels were associated with the residential area use, and the comparison of the Moscow River contamination levels with the surface water contamination worldwide was made. The transformation of common PAE in water - dibutyl phthalate (DBP) -was studied under UV-radiation to characterize the influence of this factor on water quality in natural and technological systems. The products of PAEs transformation under UV-radiation were identified using gas chromatography mass-spectrometry (GC-MS).*

**Введение.** Эфиры фталевых кислот (ЭФК) широко используются в качестве пластификаторов в пищевой промышленности, производстве игрушек и медицинских принадлежностей, что привело к попаданию этих веществ в водные объекты и системы центрального водоснабжения по всему миру. Опасность поступления ЭФК в объекты окружающей среды обуславливается их свойствами, такими как гидрофобность, способность к аккумуляции в трофических цепях, высокое значение периода полураспада в водной среде и токсичность при низких концентрациях. Водные объекты играют важную роль в миграции органических загрязнителей в объектах окружающей среде. Попадая в водоемы с атмосферными осадками и с поверхностными стоками, гидрофобные соединения аккумулируются в гидробионтах, адсорбируются на взвешенных веществах, осаждаются в донных отложениях, не подвергаясь разложению долгое время. Необходимость мониторинга ЭФК в природных водах и системе центрального водоснабжения объясняется способностью представителей этой группы веществ к разрушению эндокринной системы человека и повсеместностью присутствия в воде. Существующая система мониторинга водных объектов не учитывает процессы трансформации загрязнителей при их поступлении в объекты окружающей среды, поэтому идентификация продуктов, зачастую более токсичных в сравнении с исходным веществом, и исследование процессов деструкции ЭФК под

действием природных и техногенных факторов является актуальной задачей. Таким образом, целью данного исследования было определение уровня загрязнения воды реки Москвы ЭФК, идентификация источников их поступления и изучение процессов деструкции ЭФК под воздействием УФ-излучения.

**Материалы и методы исследования.** Извлечение аналитов из проб воды производилось методом жидкостно-жидкостной экстракции растворителем после доведения до необходимого pH. Полученные экстракты упаривались до 1 мл и анализировались методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) на капиллярной колонке HP-5MS (30 м×0,25 мм×0,25 мкм). Измерения анализируемых веществ проводили в режиме полного ионного тока (SCAN). Идентификацию строения анализируемых веществ производили с использованием электронных библиотек масс-спектров NIST

**Результаты исследования.** Исследование загрязнения р. Москва показало присутствие диэтилгексил фталата (ДЭГФ), дибутил фталата (ДБФ), н-бутил-изо-бутил фталата (нБиБФ), диизобутил фталата (ДиБФ) и пентилбензил фталата (ПБФ) в пробах поверхностных вод. Концентрации диметил фталата (ДМФ) и диэтил фталата (ДЭФ) были ниже пределов обнаружения во всех пробах. ДЭГФ, ДБФ и нБиБФ обнаружены во всех анализируемых пробах по течению реки Москва, причем концентрация ДБФ была на одном уровне во всех отобранных пробах (Таблица 1). Точка отбора пробы в районе Павелецкого вокзала характеризуется наибольшим уровнем загрязнения (84,5 нг/л) и наличием всех идентифицированных ЭФК. Суммарная концентрация ЭФК в точках отбора проб по течению реки показывает фоновый уровень загрязнения р. Москвы (51,1-57,4 нг/л), который не зависит от типа использования береговой зоны. Однако, установленный уровень загрязнения р. Москвы является низким по сравнению с реками Европы и Азии.

Таблица 1

*Сравнение уровней загрязнения водных объектов эфирами фталевых кислот*

Водный источник	Страна	Концентрация, мкг/л							Лит.
		ДМФ	ДЭФ	ДБФ	ДЭГФ	ДиБФ	нБиБФ	ПБФ	
Река Сунгари	Китай	0,98–4,12	1,33–6,67	1,69–11,81	2,26–11,55	-	-	-	[1]
Река Тама	Япония	Н/Д-0,09	Н/Д-0,310	Н/Д-0,540	Н/Д-3,60	Н/Д-0,033			[2]
Разные водные объекты	Германия	-	-	0,12 – 8,80	0,33 – 97,8	-	-	-	[3]
Река Сена	Франция	0,011-0,112	0,152-0,384	-	0,106-0,665	-	-	-	[4]
Разные водные объекты	Нидерланды	-	-	0,04-1,88	0,05-4,96	-	-	-	[5]
Река Москва	Россия	Н/Д	Н/Д	0,01-0,02	0,02-0,04	Н/Д-0,004	0,017-0,024	Н/Д-0,009	-

Присутствие ЭФК в водных объектах по всему миру вызывает необходимость понимания процессов их трансформации, как в природной среде, так и в системе водоподготовки. Поэтому на следующем этапе исследований было проведено изучение деструкции ДБФ в дистиллированной воде под действием УФ-излучения, установлены кинетические зависимости эффективности деструкции и

идентифицированы продукты реакции. Эффективность деструкции ДБФ в водной среде в концентрации 100 мкг/л под воздействием УФ-излучения (источник излучения ДРТ-125) составила 70 % при воздействии в течении 5 часов. Методом ГХ-МС было идентифицировано 10 продуктов реакции, и структуры 5 веществ были установлены. Преобладающими продуктами реакции являются фталевый ангидрид, бутиловый эфир бензойной кислоты и диалкиловый эфир адипиновой кислоты (Рис. 1).

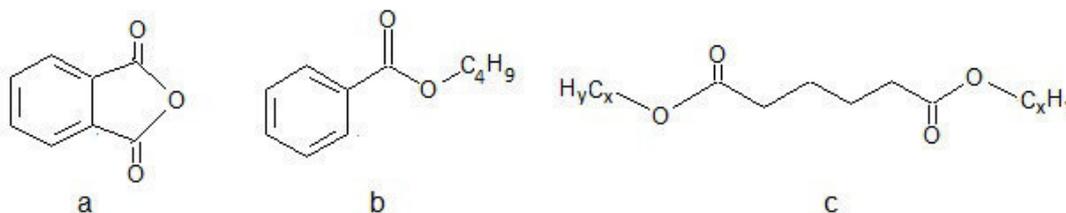


Рис. 1. Структуры продуктов деструкции ДБФ в воде под воздействием УФ-излучения (а-фталевый ангидрид; б-бутиловый эфир бензойной кислоты; в-диалкиловый эфир адипиновой кислоты)

**Заключение.** Установленное фоновое загрязнение р. Москвы ЭФК показывает проблему накопления этих веществ в водных объектах и является индикатором последующего ухудшения качества водных ресурсов и, следовательно, питьевых вод в разных регионах мира. Сделано предположение о наличии источника поступления ЭФК в воду реки в районе Павелецкого вокзала. Изучен процесс деструкции ДБФ под действием УФ-излучения и определены преобладающие продукты реакции. Исследование вносит вклад в понимание процессов деструкции органических загрязнителей в природной среде и показывает важность учета продуктов трансформации ЭФК при организации системы мониторинга водных объектов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao, D. Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua river in China/ D. Gao, Z. Li, Z. Wen, N. Ren // *Chemosphere*.-2014. -Vol 95.-P. 24–32.
2. Suzuki, T. Monitoring of phthalic acid monoesters in river water by solid-phase extraction and GC-MS determination/ T. Suzuki, K. Quchi, S. Suzuki, T. Suga // *Environmental Science Technology*.- 2001.- Vol. 35.- P. 3757-3763.
3. Frommea, H. Occurrence of phthalates and bisphenol in environment/ H. Frommea, T.K. Uchlerb, T. Ottoc, K. Pilzс, J.M. Ullerb, A. Wenzelb// *Water research*.-2002.- Vol. 36.-P. 1429–1438.
4. Teil, A.M-J. Polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and phthalates in roach from the Seine river basin (France): impact of densely urbanized/ A.M-J. Teil, K. Tlili, M. Blanchard, P. Labadie, F. Alliot, M. Chevreuil // *Environmental contamination toxicology*.-2014.- Vol. 66.-P. 41–57.
5. Willie, J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands/J. Willie, G.M. Peijnenburg, J. Struijjs // *Ecotoxicology and environmental safety*.- 2006.- Vol. 63.- P. 204–215.

**DEPOSITION CO-CATALYSTS BASED ON TRANSITION METAL SPECIES ON THE SURFACE OF  
Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S PHOTOCATALYST: EFFECT ON THE KINETIC FEATURES OF PHOTOCATALYTIC  
HYDROGEN PRODUCTION**

D.V. Markovskaya

Scientific Supervisor: Dr. E.A. Kozlova

Novosibirsk State University, Russia, Pirogova str., 2, Novosibirsk, 630090

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Ak. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090

E-mail: chimik17@mail.ru

**НАНЕСЕНИЕ СОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
НА ПОВЕРХНОСТЬ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S: ВОЗДЕЙСТВИЕ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ  
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

Д.В. Марковская

Научный руководитель: к.х.н. Е.А. Козлова

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: chimik17@mail.ru

***Аннотация.** В ходе данной работы на поверхность фотокатализатора Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S наносили гидроксиды никеля и цинка, сульфиды никеля и меди и измеряли скорость фотокаталитического выделения водорода. Для наиболее активных образцов были изучены зависимости каталитической активности от концентрации реагентов, содержания катализатора и интенсивности излучения и установлены корреляции между наблюдаемыми закономерностями и природой сокатализаторов.*

**Introduction.** The deposition of the transition metal compounds is known to be an effective way of the enhancing photocatalytic activity. From the practical point of view, it is important to predict the catalytic activity values under different experimental conditions; therefore, the aim of the work is to study the changes in kinetic features of the photocatalytic hydrogen production caused by the deposition of different co-catalysts.

**Experimental.** The photocatalysts modified by Ni(OH)<sub>2</sub> (NiOH-x, x is a weight content of the co-catalysts), NiS (NiS-x), Zn(OH)<sub>2</sub> (ZnOH-x), and Cu<sub>x</sub>S (CuO-x) were prepared, and their catalytic activities were measured in aqueous Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> and ethanol solutions.. The catalytic activities of the most active samples were measured under various conditions such as the Na<sub>2</sub>S concentration (0-0,4 M) and the Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> concentration (0-0,3 M) for Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S, NiOH-0,06, NiS-0,3, CuO-0,1, ZnOH-20 samples, the ethanol content (0-60 vol. %) and the NaOH concentration (0-1 M) for 1% Pt/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S, 1% Pt/NiOH-10, 1%Pt/ZnOH-10. For all samples the catalyst concentration changed from 0,25 to 1,25 gL<sup>-1</sup>, the light intensity varied from 21 to 454 mW·cm<sup>-2</sup>.

**Results.** The photocatalysts Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S, NiOH-0,06, CuO-0,1, NiS-0,3, and ZnOH-20 were tested in photocatalytic hydrogen evolution from Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solutions. The reasons of its catalytic activities were discussed earlier [1-4]. In the present work we studied the kinetic features of hydrogen photoproduction at

different conditions. The dependence of reaction rate on concentrations of  $\text{Na}_2\text{S}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  is shown to be approximated by the following semiempirical equation [5]:

$$W = \frac{(\alpha + \beta \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}^0) \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}}^0}{(1 + K_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}}^0 + K_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}^0)^2}, \quad (1)$$

where  $W$  is the reaction rate,  $\alpha$  and  $\beta$  are the effective reaction rate constants,  $K_{\text{Na}_2\text{S}}$  and  $K_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$  are the adsorption constants of  $\text{Na}_2\text{S}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , respectively,  $C_{\text{Na}_2\text{S}}^0$  and  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}^0$  are the initial concentrations of  $\text{Na}_2\text{S}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , respectively. The obtained kinetic data were approximated by Equation (1), and the approximation parameters are given in Table 1. Table 1 demonstrates that the deposition of a co-catalyst in amount less 0,1 wt. % does not influence on the adsorption constants of the reagents while the further increase of the co-catalyst amount leads to the growth of the values of the adsorption constants due to the interactions between the co-catalyst and the adsorbed molecules. Besides, the deposition of the transition metal species such as  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}$ , and  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  improves the separation of the photoinduced charges, therefore, the effective reaction rate constants  $\alpha$  and  $\beta$  grow.

Table 1

Approximation of the kinetic data by Equation (1)

Sample Parameter	$\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$	$\text{NiOH-0,06}$	$\text{CuO-0,1}$	$\text{NiS-0,3}$	$\text{ZnOH-20}$
$\alpha, \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	$92 \pm 19$	$188 \pm 21$	$258 \pm 43$	$240 \pm 45$	$132 \pm 21$
$\beta, \mu\text{L}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$(1,9 \pm 0,8) \cdot 10^3$	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(5,6 \pm 1,2) \cdot 10^3$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^4$	$(5,7 \pm 1,6) \cdot 10^3$
$K(\text{Na}_2\text{S}), \text{M}$	$14 \pm 3$	$16 \pm 2$	$24 \pm 3$	$20 \pm 3$	$17 \pm 3$
$K(\text{Na}_2\text{SO}_3), \text{M}$	$10 \pm 3$	$11 \pm 2$	$18 \pm 3$	$17 \pm 3$	$25 \pm 4$
$R^2$	0,939	0,990	0,990	0,964	0,983

The photocatalysts 1%Pt/ $\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$ , 1%Pt/ $\text{NiOH-10}$ , and 1%Pt/ $\text{ZnOH-10}$  were tested in photocatalytic hydrogen evolution from aqueous ethanol solutions [4]. The dependence of reaction rate on concentrations of ethanol and sodium hydroxide is shown to be approximated by the following semiempirical equation:

$$W = \frac{(\alpha + \beta \cdot [\text{OH}^-]) \cdot C_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^0}{(1 + K_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^0)^2}, \quad (2)$$

where  $W$  is the reaction rate,  $\alpha$  and  $\beta$  are the effective reaction rate constants,  $K_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$  is the adsorption constant of ethanol,  $C_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^0$  is the initial concentrations of ethanol,  $[\text{OH}^-]$  is the NaOH content. The obtained kinetic data were approximated by Equation (2), and the approximation parameters are given in Table 2. The deposition of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  and  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  in amount equaled 10 wt. % changes the surface structure, therefore, the adsorption constants of pristine  $\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$  and the modified photocatalysts differ as shown in Table 2. The location of photocatalytically inactive 2D  $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$  phase on the surface leads to the decrease in the  $\alpha$  value for 1% Pt/ $\text{ZnOH-10}$  while in other cases the deposition of metal hydroxides on the photocatalyst surface results in the increase of the values of effective reaction rate constants and the improvement of the photoinduced charge separation.

Table 2

*Approximation of the kinetic data by Equation (2)*

Photocatalyst Parameter	1%Pt/Cd <sub>0,3</sub> Zn <sub>0,7</sub> S	1%Pt/NiOH-10	1%Pt/ZnOH-10
$\alpha$ , $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	$0,38 \pm 0,05$	$2,1 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,02$
$\beta$ , $\mu\text{L}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$4,0 \pm 0,6$	$6,9 \pm 0,7$	$4,9 \pm 0,4$
K(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH), M	$0,20 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,02$
R <sup>2</sup>	0,969	0,986	0,998

The dependence of reaction rate on the catalyst content has the volcano-type form for all samples and is typical of the photocatalysts. The correlation between the hydrogen photoproduction and the light intensity is linear for all studied photocatalysts, while the apparent quantum efficiency (AQE) depends on the type of the co-catalysts: in case of the NiOH-0,06, NiS-0,3, CuO-0,1, and Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S the AQE is constant. For 1%Pt/NiOH-10, 1%Pt/ZnOH-10, and ZnOH-20 the AQE linearly grows with the increase in light intensity due to the transformations of the co-catalysts involving the photoinduced electrons.

**Conclusions.** The deposition of the co-catalysts based on transition metal compounds improves the photocatalytic activity. The form of the dependencies of the reaction rate on the reagent concentrations are the same for the modified and pristine photocatalysts. The influence of the catalyst concentration and the light intensity on the hydrogen photoproduction is connected with the optical effects. The correlation between the light intensity and the apparent quantum efficiency is determined by the co-catalyst transformations during irradiation.

## REFERENCES

1. Markovskaya, D. V., Kozlova, E. A., Stonkus, O. A., Saraev, A. A., Cherepanova, S. V., Parmon, V. N. Evolution of the state of copper-based co-catalysts of the Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S photocatalyst at the photoproduction of hydrogen under action of visible light // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – P. 30067 – 30075.
2. Markovskaya, D. V., Kozlova, E. A., Cherepanova, S. V., Kolinko, P. A., Gerasimov, E. Yu., Parmon, V. N. Doping or deposition of NiS on Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S photocatalysts: optimising photocatalytic hydrogen evolution // Chemphotochem. – 2017. – V. 1. – P. 575 – 581.
3. Markovskaya, D. V., Gerasimov, E. Yu., Kozlova, E. A., Parmon, V. N. New sulfide photocatalysts modified by NiS and Ni(OH)<sub>2</sub> for photocatalytic hydrogen production // Materials Today: Proceedings. – 2017. – V. 4. – P. 11331 – 11335.
4. Markovskaya, D. V., Kozlova, E. A., Cherepanova, S. V., Saraev, A. A., Gerasimov, E. Yu., Parmon, V. N. Synthesis of Pt/Zn(OH)<sub>2</sub>/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S for the photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of organic and inorganic electron donors under visible light// Topics in Catalysis. – 2016. – V. 59. – P. 1297-1304.
5. Markovskaya, D. V., Cherepanova, S. V., Saraev, A. A., Gerasimov, E. Yu., Kozlova, E. A. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> under visible light irradiation on CuS/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S and Ni<sub>2</sub>Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S<sub>1+z</sub> // Chemical Engineering Journal. – 2015. – P. 146 – 155.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРОДОВ Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S/FTO  
НА ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ**Д.В. Марковская

Научный руководитель: к.х.н. Е.А. Козлова

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: chimik17@mail.ru

**EFFECT OF CONDITIONS OF THE Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S/FTO PHOTOELECTRODE PREPARATION ON  
THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY AND PHOTOVOLTAIC CHARACTERISTICS**D.V. Markovskaya

Scientific Supervisor: Dr. E.A. Kozlova

Novosibirsk State University, Russia, Pirogova str., 2, Novosibirsk, 630090

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Ak. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090

E-mail: chimik17@mail.ru

***Abstract.** In the present study the photoelectrodes based on Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S and FTO were synthesized and tested in the photocatalytic hydrogen production and electric current generation. The role of solvent composition and drying temperature in the photoelectrode preparation was established. The correlation between the photocatalytic activity and the photovoltaic characteristics was found.*

**Введение.** Фотокаталитическое выделение водорода является одним из наиболее перспективных методов решения энергетических проблем для автономного потребления. Одним из наиболее активных катализаторов для фотокаталитического разложения водных растворов сульфидов щелочных металлов являются твердые растворы сульфидов кадмия и цинка Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S [1], однако их каталитическая активность недостаточно высока для практического применения. Улучшить каталитические свойства сульфидных материалов можно, сочетая их с токопроводящими материалами, такими как стекла с нанесенным слоем FTO. Полученные образцы можно использовать не только как фотокатализаторы, но и в качестве фотоэлектродов для получения электрического тока. В процессе синтеза фотоэлектродов следует обратить внимание на морфологию и размер частиц фотокатализатора, управлять которыми удобно, варьируя условия приготовления материалов, поэтому целью работы является изучение влияния условий приготовления фотоэлектродов Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S/FTO на их фотокаталитическую активность и эффективность преобразования видимого излучения в электрическую энергию.

**Экспериментальная часть.** Основой методики приготовления фотоэлектродов служит метод послойного нанесения с последовательной сушкой предшественников активного компонентов. В качестве материала для фотоэлектрода использовали пластины стекла размером 2,5×2,5 см<sup>2</sup>, покрытые SnO<sub>2</sub>:F (FTO, Sigma Aldrich). В процессе синтеза варьировали состав растворителя (смесь этанола и

воды) для обоих растворов и температуру сушки на этапах закрепления солей на поверхности фотоэлектрода. Циклы нанесения повторяли несколько раз до получения 10 мг фотокатализатора на поверхности проводящего стекла. Фотокаталитическую активность полученного материала изучали в водных растворах 0,1 М Na<sub>2</sub>S/0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> при освещении видимым излучением ( $\lambda = 450$  нм). Фотогальванические характеристики измеряли в системе, состоящей из фотоэлектрода Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S/FTO, латуни, покрытой слоем сульфида меди (I), и электролита 1 М Na<sub>2</sub>S/1 М S/0.1 М NaCl.

**Результаты.** Морфология и размера частиц фотокатализатора играют ключевую роль в процессе приготовления фотоэлектродов, их изменение достигается путем варьирования состава растворителя, концентрации реагентов и температурного режима сушки. Растворитель играет ключевую роль при формировании морфологии фотокатализатора Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S на поверхности токопроводящего стекла FTO [2]. В качестве растворителя на обеих стадиях использовали смесь этанол – вода в различных объемных соотношениях. Количественные показатели фотокаталитических испытаний материалов, полученных на данном этапе работы, показаны в таблице 1. Из таблицы 1 видно, что нанесение солей кадмия и цинка на поверхность токопроводящего стекла необходимо проводить из раствора этанола, поскольку они обладают наименьшим поверхностным натяжением, следовательно, обеспечивают оптимальное смачивание поверхности электрода и, по данным сканирующей электронной микроскопии, способствуют формированию более равномерного покрытия частиц Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S. Согласно экспериментальным данным, представленным в таблице 1, сульфидирование солей кадмия и цинка рекомендуется проводить из водных растворов сульфида натрия. В этом случае достигается максимальная растворимость Na<sub>2</sub>S и диссоциация на ионы, что позволяет улучшить эффективность реакции ионного обмена и за счет этого повысить каталитическую активность фотоэлектродов.

Таблица 1

*Влияние природы растворителя на фотокаталитические свойства Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S/FTO*

Содержание этанола, об. %	Каталитическая активность, ммоль ч <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>	
	Варьирование состава растворителя на этапе нанесения смеси Cd <sup>2+</sup> и Zn <sup>2+</sup>	Варьирование состава растворителя на этапе нанесения S <sup>2-</sup>
100	2,7	0,4
70	1,8	0,9
50	1,5	1,0
30	1,4	1,1
0	1,3	2,5

Вторым важным фактором, оказывающим воздействие на формирование морфологии фотоэлектродов, является температура сушки. На рисунке 1 показана зависимость каталитической активности фотоэлектродов от температуры закрепления предшественников солей на поверхности. При увеличении температуры сушки после нанесения солей кадмия и цинка от комнатной температуры до 60 °С каталитическая активность фотоэлектродов не меняется, однако при росте температуры до 80 °С резко возрастает. Возможно, наблюдаемый эффект связан с высокой скоростью испарения растворителя при температуре, незначительно превышающей температуру кипения чистого этанола, и образованием кристаллитов нитратов кадмия и цинка небольшого размера. Как показано на рисунке 1, график зависимости каталитической активности от температуры сушки после сульфидирования фотоэлектрода

проходит через максимум. На данном этапе происходит рост частиц сульфидов переходных металлов, при этом с увеличением температуры повышается скорость отвода растворителя и сокращается время роста частиц. Ранее было показано, что зависимость каталитической активности фотокатализаторов от размера их частиц носит куполообразный характер [3].

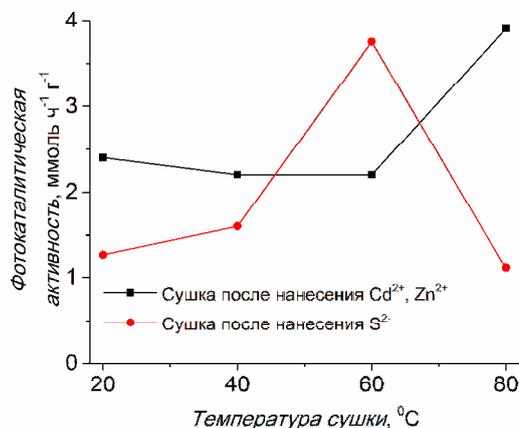


Рис. 1. Влияние температуры сушки в процессе приготовления  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S/FTO$  на его фотокаталитические свойства

Для всех приготовленных фотоэлектродов были измерены фотогальванические характеристики, наибольшие значения которых составили  $V_{oc} = 0,587$  В,  $I_{sc} = 3,22$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 0,274$ ,  $\eta = 0,215\%$ . Сопоставляя данные каталитических и фотоэлектрохимических экспериментов, хочется отметить следующую закономерность: чем выше скорость фотокаталитического выделения водорода, тем ниже значения плотности токов короткого замыкания и эффективности преобразования световой энергии в электрическую из-за конкуренции процессов в использовании фотоиндуцированных электронов.

**Заключение.** В ходе работы были оптимизированы условия приготовления фотоэлектродов  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$  для фотокаталитического выделения водорода, показана роль растворителя и температуры сушки в процессе формирования морфологии покрытия. Наибольшая каталитическая активность, достигаемая в результате оптимизации методики приготовления, составила  $3,9$  ммоль ч<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>. Впервые было показано, что с ростом скорости фотокаталитического выделения водорода уменьшаются значения плотности фотогенерированного тока и эффективности преобразования световой энергии в электрическую.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Любина Т. П., Козлова Е. А. Новые фотокатализаторы на основе сульфидов кадмия и цинка для выделения водорода из водных растворов  $Na_2S - Na_2SO_3$  при облучении видимым светом // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – №2. – С. 188–196.
2. Lee Y. – L., Chang, C. – H. Efficient polysulphide electrolyte for CdS quantum dot-sensitized solar cells // J. Power Sources. – 2008. – V. 185. – P. 584 – 588.
3. Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments // J. Photochem. Photobiol. C. – 2011. – V. 12. – P. 237-268.

## NANODIAMONDS AS IDEAL NANOCARRIERS FOR CYANCONTAINING CYTOSTATICS

V. V. Davydova, E.S. Illarionova, M. A. Mar'yasov

Scientific supervisor: Professor O. E. Nasakin

FGBOU VO "Chuvash state University. I. N. Ulyanov",

Russia, 428015, Cheboksary, Moskovsky prospect 15, 428015

E-mail: [ecopan21@inbox](mailto:ecopan21@inbox).

## НАНОАЛМАЗЫ КАК ИДЕАЛЬНЫЕ НАНОНОСИТЕЛИ ДЛЯ ЦИАНСОДЕЖАЩИХ ЦИТОСТАТИКОВ

В.В. Давыдова, Е.С. Илларионова, М.А. Марьясов

Научный руководитель профессор О. Е. Насакин

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова», Россия, 428015,

г.Чебоксары, Московский пр. 15, 428015

E-mail: [ecopan21@inbox.rul](mailto:ecopan21@inbox.rul)

***Аннотация.** Цианосодержащие цитостатики - новый класс открытых нами лекарств, которые благодаря цианогруппам хорошо закрепляются на наноалмазах, с увеличением активности.*

**Introduction.** The problem of cancer is in the most urgent before science and humanity. According to statistics, over the past 15 years, the annual increase in the number of cancer patients is 3.5 - 4%. Global losses of \$ 1 trillion [1, 2] in 2017, more than 17 million people on earth fell ill with cancer and died about 8 million.

Cancer is on the 2nd place in the world in mortality after cardiovascular diseases, and the cost of drugs and treatment courses is definitely on the first.

We carry out screening on clean lines of cancers (more than 80 tests, and much more) in NCI (Maryland, USA). Known. that the average cost of developing only one drug is an astronomical sum of \$ 2 billion! and it takes up to 15 years of work of huge groups of chemists and testers-biologists and only 10 largest international pharmaceutical companies capable of this work.

We developed a completely new concept of creating a "soft" cyanoalanine alkylating agents. Existing substances in this class are descended genetically from lethal toxic compounds of nitrogen mustard. As this compound is lethal to humans, and all the other extremely deadly.

These anticancer drugs are able to connect with DNA and interfere with the reading of the cell genome during its division. As a result, the synthesis of elements stops, and the cell dies. These drugs have a very effective effect on all rapidly multiplying cancer cells. Unfortunately and on healthy, too. Such drugs include, for example: cyclophosphamide, melosan, novem berin, nitrosomethylurea. They are extremely toxic, cancero and teratogenic, so much of the treatment of patients simply can not withstand chemo.

We drew attention to the hundreds of synthesized structures, often highly complex structure (400 SAR). All these transformations unites unusual for compounds of possible ensembles carbonitrile (cyanogroup) to different types of coordination in organic structures. This phenomenon is preceded by a very rapid speed interactions (comparable to the speeds of catalytic and enzymatic) processes of change of cyanography involving nucleophilic

centers of the molecules. Such "push-pulse reactions" lead to the fact that in one technological stage in a split second proceed (in our cases) up to 12 chemical intramolecular processes with a total yield (often) 90-98%!

**Materials and methods of research.** Our attention is focused on natural and synthetic cyanide derivatives. Nanotechnology is currently one of the most promising areas of development of modern science, technology and medicine a significant role in the properties of the substance begins to play the state of the surface of the nanoparticles of the material. The development of these concepts has developed in a new direction of science-nanomedicine, in which one of the main tasks is the creation of drug delivery systems (LV) addition to the obvious increase in the activity of organic compounds as anti-cancer substances, cyanogen group is ideal for fixing substances on nanowires, it is compact (3,5 Å), does not create steric obstacles, has the highest adhesion to almost all materials. It is known that many of the obtained nanoparticles (more than 400) have the ability to penetrate into the cells through the shell.

In conventional medicines, only one molecule of 10,000 reaches the target, and the rest are neutralized by the body or harm it. Nanoparticles same 1-2 orders of magnitude more markers. the pharmaceutical industry for several drugs based on liposomes are produced: "Lipodox" (liposomal doxorubicin), "Lipin" (antihypoxic), "Laoliu" (hepatoprotective). Studies conducted on carbon nanotubes of CNTS with incorporated molecules of antitumor compounds, such as doxorubicin [3, 4], 10-hydroxycamptothecin [5], paclitaxel [6], metatrexate [7] and cisplatin [8], showed a decrease in cytotoxic action and preservation of pharmacological activity of drugs. Begin clinical trials of three drugs: "Antilipase" (Antihemorrhagics), "Belacan" (wound healing) and "Chlorophillipt" (anti-inflammatory). Biological tests are "Aminophosphate" (against hemolytic disease of the newborn), "Betws" (antimelanoma), "Fotos" (anticancer), "Rifamycin" and "Isocyanide" (TB).

**Results.** In the literature it is indicated that nanodiamonds (N) is an ideal method of drug delivery [9]. It is established that H does not possess carcinogenic, mutagenic action, they are nontoxic and biocompatible. In a number of works [9.10] it is shown that the bottom has the least toxic effect among carbon nanostructures. Recently, the interest of researchers in choosing the optimal carrier for LV shifts from the above carbon nanostructures to the bottom die to the optimal complex of its physico-chemical, biopharmaceutical and pharmacological and Toxicological characteristics. Getting nanodiamonds in parallel solves the problem of disposal of huge stocks of explosives/ accumulated even with world wars, which are calculated not tons and TRAINS! They often detonate for no apparent reason (the latest explosions in Abkhazia, Ukraine, the far East, etc.), causing incalculable material and human losses, permanently paralysing the economic activities of entire regions. Nanodiamonds are easily obtained by utilization of the above explosives on an industrial scale. This results in ultrafine carbon nanomaterials with an average size of 5 nm, which consist of a diamond core, the surface layer of which is formed by different functional groups. They have already been proposed to be used as galvanic coatings, lubricants, biologically active compounds, etc. It is important that only in 2015 they began to be involved as delivery systems of biologically active substances, and by chemical standards this is a very short time. The second point is that they are distinguished from other carbon nanoobjects by the fact that they do not have carcinogenic, mutagenic effect, are non-toxic and biocompatible. Our primary experiments with nanodiamonds have shown that. In view of the above we examined the activity of synthesized drugs on the N. As substances on the clean lines of cancer cells (national cancer Institute, Maryland, USA) has been tested casamassina of pirano, bicycloamine, tetrahydropyridine and imidazoles, and tetrahydropyridine. The obtained results show that the activity of substances on H exceeds that without H. However under this. Studies have

shown increased activity of cyano substances "planted" on the nanodiamonds 2-3 times, with multiple simultaneous prolongation of their validity.

**Summary.** It is shown that tsiansoderzhaschih compounds are cytostatic c activity greater than currently used. Nanodiamonds perfectly fix the above on their surface (6-12%), due to the formation of a large number of hydrogen bonds, while their activity increases

#### REFERENCE

1. O'Callahan, T. (2011). The prevention agenda. *Nature*, vol. 471, pp. 2-4.
2. Sheverov, V. P., Nasakin, O. E., Davydova, V. V. (2017). The Problem of cancer and carbonitriles. Chuvash state University publishing house, 176 p.
3. Meng, L. (2012). Single walled carbon nanotubes as drug delivery vehicles: targeting doxorubicin to tumors. *Biomaterials*, vol. 33, no. 6, pp. 1689-1698.
4. Liu, Z. (2007). Supramolecular chemistry on water-soluble carbon nanotubes for drug loading and delivery. *ACS Nano*, vol. 1, no. 1, - pp. 50-56.
5. Wu, W. (2009). Covalently combining carbon nanotubes with anticancer agent: preparation and antitumor activity. *ACS Nano*, vol. 3, no. 9, pp. 2740-2750.
6. Sobhani, Z. (2011). Increased paclitaxel cytotoxicity against cancer cell lines using a novel functionalized carbon nanotube. *International Journal of Nanomedicine*, vol. 6, pp. 705-719.
7. Das, M. (2013). Augmented anticancer activity of a targeted, intracellularly activatable, theranostic nanomedicine based on fluorescent and radiolabeled, methotrexate-folic acid-multiwalled carbon nanotube conjugate. *Molecular pharmaceutics*, vol. 10, no. 7, pp. 2543-2557.
8. Li, J. (2012). Carbon nanotube bottles for incorporation, release and enhanced cytotoxic effect of cisplatin. *Carbon*, vol. 50, no. 4, pp. 1625-1634.
9. Zhang, X. A. (2012). Comparative study of cellular uptake and cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes, graphene oxide, and nanodiamond. *Toxicology Research*, vol. 1, no. 1, pp. 62-68.
10. Schrand, A. M., Dai, L., Schlager, J. J., Hussain S. M., Osawa, E. (2007). Differential biocompatibility of carbon nanotubes and nanodiamonds. *Diamond and Related Materials*, vol. 16, no. 12, pp. 2118-2123.

**СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
СВС-ЛИГАТУР**

А.Е. Матвеев<sup>1</sup>, И.А. Жуков<sup>1</sup>, В.В. Промахов<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: к.т.н. И.А. Жуков

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт проблем химических и энергетических технологий СО РАН,

Россия, Алтайский край, Бийск, Социалистическая, 1, 659322

E-mail: [cool.mr.c@mail.ru](mailto:cool.mr.c@mail.ru)

**PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOYS OBTAINED WITH USING SHS-LIGATURES**

A.E. Matveyev<sup>1</sup>, I.A. Zhukov<sup>1</sup>, V.V. Promakhov<sup>1,2</sup>

Scientific adviser: Ph.D. IA Zhukov

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36, 634050

<sup>2</sup>Institute of Problems of Chemical and Energy Technologies SB RAS,

Russia, Altai Territory, Biysk, Socialist, 1, 659322

E-mail: [cool.mr.c@mail.ru](mailto:cool.mr.c@mail.ru)

**Abstract.** *In the paper studied the structural-phase state of the Al-Ti-B4C powder composite materials obtained via SHS process. The resulting composite materials were used as master alloy technically pure aluminium. The introduction of 0.1 wt. % of the TiB<sub>2</sub> particles into aluminum melt led to reduce the grain of the metal from 1200 μm to 410 μm.*

**Введение.** Развитие транспортной промышленности, а также переход экономики на рациональное использование энергоресурсов обуславливают потребность в материалах с повышенными физико-механическими характеристиками способных обеспечить минимальные показатели веса изделий. Перспективными материалами в этой области являются алюминиевые сплавы и композиты на их основе. Увеличение прочностных свойств/механических характеристик алюминиевых сплавов достигается в основном за счет создания мелкозернистой структуры отливок. Известно, что наиболее эффективным способом модифицирования структуры является введение в расплав керамических частиц, таких как: TiB<sub>2</sub>, TiC, SiC и др. [1]. При этом чем меньше дисперсность вводимых частиц тем выше эффект модифицирования [2]. Прямое введение таких компонентов затруднительный процесс, что связано с плохой смачиваемостью частиц их агломерацией и флотацией. Проблема может быть решена введением в расплав предварительно подготовленных композиционных материалов состоящих из металлической матрицы и равномерно распределенных в ней керамических соединений. При введении таких композитов в расплав происходит плавление металлической матрицы, которая смачивает частицы и способствует их введению и распределению. Одним из способов получения таких композитов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3, 4]. Целью работы является изучение закономерностей формирования структуры и фазового состава материалов, получаемых в

режиме СВ-синтеза из порошковой системы Al-Ti-B<sub>4</sub>C, а также исследование влияния полученных материалов на структуру и механические свойства алюминиевых сплавов.

**Материалы и методика.** В качестве исходных компонентов для синтеза СВС-материалов использовались: порошок титана марки ПТМ-1 с размером частиц 100 мкм, порошок алюминия марки АСД-0 средний размер частиц которого составлял 80 мкм и порошок карбида бора марки М3 (средний размер частиц 8 мкм). Процесс подготовки шихты, а также синтез материалов проводился по следующей схеме: порошки титана и карбида бора смешивались в стехиометрическом соотношении Ti 72 масс. % +28 масс. % B<sub>4</sub>C. К полученной смеси добавлялся порошок алюминия в количестве 40 масс. %. Далее все компоненты тщательно перемешивались. СВС процесс состоял из следующих этапов. Установка порошковой системы Al-Ti-B<sub>4</sub>C в СВС-реактор объёмом 3 литра, вакуумирование, закачка аргона до давления ~ 15 атм. и локальное инициирование горения с помощью нагрева нихромовой спирали, контактирующей с поверхностью образца. В качестве исходного алюминиевого сплава использовался технически чистый алюминий А0. Введение полученных СВС-материалов (лигатуры) в алюминиевый расплав осуществлялось при температуре 750 °С с использованием механического смесителя. После введения лигатуры в течении 30 секунд осуществлялось перемешивание расплава с последующей разливкой в стальной кокиль. Количество вводимых частиц TiB<sub>2</sub> в алюминий составляло 0,1 мас. %.

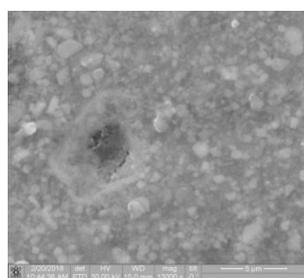
**Результаты.** Согласно данным рентгенофазового анализа (таблица 1) полученные СВС-материалы содержат три основные фазы: TiB<sub>2</sub>, TiC и Al.

Таблица 1

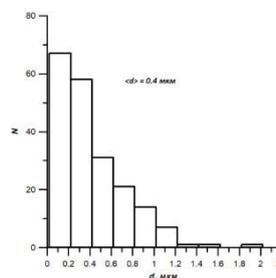
Результаты рентгенофазового анализа СВС-материалов, полученных из порошковых смесей (Ti 72 % масс.+28 % масс. B<sub>4</sub>C) + 40 % масс Al

Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
TiB <sub>2</sub>	42	a = 3.0238 c = 3.2208	41	1.7
Al	36	a = 4.0472	46	0.5
TiC	22	a = 4.3184	64	0.4

На рисунке 1 представлены РЭМ-изображение микроструктуры полученного СВС-материала из порошковой системы Al-Ti-B<sub>4</sub>C, а также гистограмма распределения частиц-включений, содержащихся в материале, по размерам.



а)



б)

Рис.1. а) РЭМ-изображение микроструктуры полученного СВС-материала;

б) гистограмма распределения частиц по размерам

Согласно данным элементного анализа и данным РФА установлено, что СВС-материалы состоят из металлической матрицы Al и распределенных в ней обособленных керамических частиц  $TiB_2/TiC$ . При этом размер частиц-включений варьируется от 0.05 мкм до 2 мкм, средний размер составил 0.4 мкм.

Исследования структуры полученных образцов алюминия (рисунок 2) показали, что размер зерна исходного алюминия составил  $\sim 1200$  мкм, а при введении 0.1 масс.% частиц  $TiB_2$  средний размер зерна полученного сплава составил  $\sim 410$  мкм.



а)

б)

*Рис. 2. Структура полученных алюминиевых слитков:*

*а) без введенных частиц, б) введение 1 масс. %  $TiB_2-TiC$*

**Заключение.** Обнаружено, что фазовый состав материалов получаемых в режиме СВС из порошковой смеси Al-Ti- $B_4C$  представлен алюминием, диборидом титана и карбидом титана. Установлено, что введение 0,2 масс. % СВС-материала, полученного из порошковой смеси Al-Ti- $B_4C$ , в расплав алюминия марки А0 позволяет уменьшить средний размер зерна получаемых слитков с 1200 мкм до 410 мкм.

Матвеев А.Е. и Жуков И.А. выражают благодарность за финансирование экспериментальных исследований модифицированных сплавов в рамках гранта Президента МК-837.2017.8 договор № 14.Y30.17.837. Промахов В.В. признателен за финансовую поддержку РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60028 мол\_а\_дк в части исследований СВС-процесса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворожцов С.А., Хрусталёв А.П., Эскин Д.Г., Кульков С.Н., Alba-Waena N. // Изв. вузов. Физика. – 2015. – Т. 57. – № 11. – С. 31-36
2. Vorozhtsov, S., Zhukov, I., Vorozhtsov, A., Zhukov, A., Eskin, D., & Kvetinskaya, A. (2015). Synthesis of micro-and nanoparticles of metal oxides and their application for reinforcement of Al-based alloys. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015.
3. Мержанов А.Г. / Черноголовка: ИСМАН. – 1999. – 512 с.
4. Жуков И. А. Структура, фазовый состав СВС-материалов свойства алюминиевых сплавов / В.В. Промахов, А.Е. Матвеев, В.В. Платов, А.П. Хрусталев, Я.А. Дубкова, С.А.Ворожцов // Известия высших учебных заведений. Физика № 1. 2017. С.

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЛИЙ-40 В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ ВОЗДУХА  
РОССЫПЕЙ УРАН-ТОРИЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

П.Н. Матина<sup>1</sup>, Г.А. Колотков<sup>2</sup>

Научный руководитель: к.т.н. Г.А. Колотков

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН,

Россия, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, 634055

E-mail: matina\_polina@mail.ru

**ENERGETIC CHARACTERISTICS OF POTASSIUM-40 IN THE LAND-BASED AIR LAYER OF  
URANIUM-TORIE DEPOSITS**

P.N. Matina<sup>1</sup>, G.A. Kolotkov<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Ph.D. G.A. Kolotkov

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics of Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Russia,

Tomsk, Academician Zuev Ave., 1, 634055

E-mail: matina\_polina@mail.ru

***Abstract.** The present study presents the energy spectra and average characteristics of the beta decay electrons of potassium-40, and the physico-chemical reactions occurring under the action of uranium, thorium and potassium-40 are analyzed, taking into account the total radiation intensity...*

**Введение.** В последние годы постоянно растет спрос на редкоземельные элементы, что связано с ростом высокотехнологичных производств в мире. Необходимо отметить, что сильно выраженные эндогенные урановые месторождения являются наиболее известными залежами редкоземельных металлов. Анализ литературных данных показал, что практически все редкоземельные месторождения в комплексе содержат торий. По мнению автора, для поиска таких месторождений наиболее перспективным представляется использование пассивных методов дистанционного детектирования повышенного уровня радиоактивности в областях их нахождения с помощью дистанционного микроволнового метода и бортового радиометрического комплекса.

Большой объем исследований радиоизлучательных характеристик земных покровов в микроволновом диапазоне, осуществленных до 2000 года, обобщен в ряде монографий и обзоров [1 – 4]. Исследована возможность использования различных датчиков и методы, используемые для дистанционной идентификации и картографирования участков, подвергшихся радиационному загрязнению, в т.ч. со спутников [5 – 6].

В ИОА СО РАН развивается метод, основанный на детектировании спонтанного излучения атомарного водорода (H) и гидроксила (OH) из области шлейфа радиоактивных выбросов предприятий ЯТЦ на частотах 1420 и 1665–1667 МГц, соответственно [7]. Развитие метода направлено на

обнаружение таких индикаторов радиоактивности, как уран и торий. Это дает новые возможности обнаружения месторождений редкоземельных металлов дистанционно и с высокой чувствительностью.

По степени содержания радиоактивности циркониевые пески относят к повышенно радиоактивным или высокорadioактивным. Содержание урана U и Th составляет 0,2 – 20 % по массе в циркониевых минералах. Ключевой характеристикой сопутствующих редкоземельным металлам радиоактивных элементов уран - 238, торий - 232 и калий – 40 является спектр бета-излучения. Урану – 238 и торию - 232 преимущественно соответствует альфа-распад, что не рассматривается в рамках данной модели. Ниже представлен расчет энергетического спектра для калия – 40, поскольку он является бета-радионуклидом.

Для расчета энергетических характеристик использовалось уравнение Спенсера-Фано:

$$\Sigma(E)\Phi(E) - \int_E^{E_0} \Sigma_S(E' \rightarrow E)\Phi(E') = S(E)$$

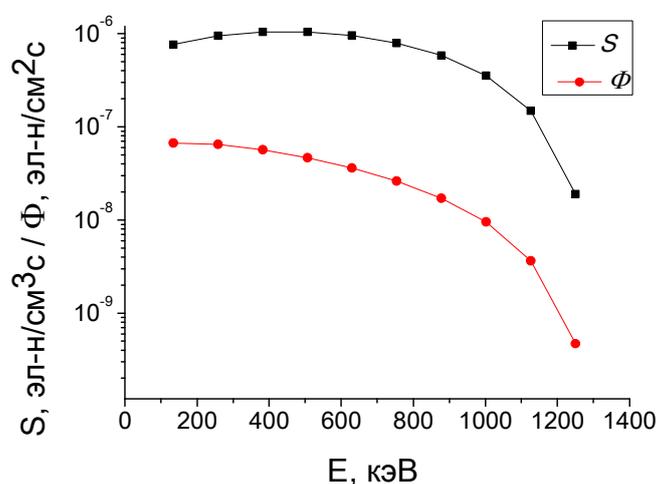


Рис. 1. Энергетический спектр электронов бета-распада <sup>40</sup>K – S и деградационный спектр бета-электронов Φ

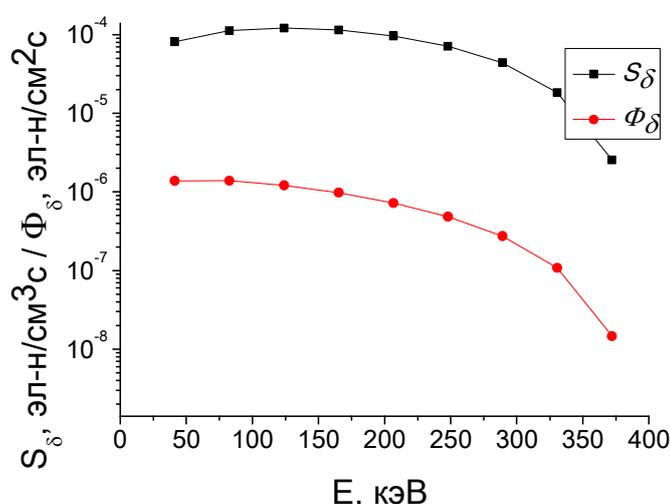


Рис. 2. Спектр вторичных электронов бета-распада <sup>40</sup>K – S<sub>δ</sub> и деградационный спектр вторичных бета-электронов Φ<sub>δ</sub>

Таблица 1

Средние характеристики электронов при содержании  $^{40}\text{K}$  в приземном слое порядка 570 Бк/кг

Средние характеристики электронов	Первичные электроны	Вторичные электроны	Третичные электроны
Длина свободного пробега относительно потерь энергии, см	0,017	$3,92 \cdot 10^{-3}$	$1,849 \cdot 10^{-3}$
Время свободного пробега между актами передачи энергии, с	$9,332 \cdot 10^{-13}$	$2,178 \cdot 10^{-13}$	$1,097 \cdot 10^{-13}$
Частота передачи энергии, 1/с	$1,072 \cdot 10^{12}$	$4,592 \cdot 10^{12}$	$9,737 \cdot 10^{12}$
Средняя кинетическая энергия, кэВ	52,745	16,534	5,159

**Заключение.** Таким образом, получены энергетические спектры и средние характеристики электронов бета-распада калия-40, и анализируя физико-химические реакции, протекающие под действием урана, тория и калия-40, с учетом суммарной интенсивности излучения, можно оценить наличие редкоземельных элементов в россыпном месторождении.

Результаты расчетов также показывают, что энергетический спектр электронов по порядку величины совпадает со спектром электронов, рассчитанных для радиоактивных загрязнений земной поверхности. Радиометр, созданный для обнаружения радиоактивных загрязнений поверхности земли может быть использован для поиска полезных ископаемых, в частности месторождений редкоземельных металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ulaby F.T., Moor R.K., Fung A.K. Microwave Remote Sensing: Active and Passive. – 1982. – 1645 p.
2. Шутко А.М. СВЧ-радиометрия водной поверхности и почвогрунтов. М.: Наука, 1986. – 189 с.
3. Арманд Н.А., Крапивин В.Ф., Мкртчян Ф.А. Методы обработки данных радиофизического исследования окружающей среды. М.: Наука, 1987. – 270 с.
4. Комаров С.А., Миронов В.Л. Микроволновое зондирование почв. Новосибирск. Научно-издательский центр СО РАН, 2000. 289 с.
5. Салихов Р.С., Туманов М.В., Карелин А.В. Перспективы применения космических аппаратов на платформе «Канопус-В» для мониторинга радиоактивных загрязнений // GEOMATICS. 2014. №4. С. 59-61.
6. Левин В.А., Алексанин А.И., Алексанина М.Г., Бабяк П.В., Дьяков С.Е., Загуменнов А.А., Еременко А.С., Ким В., Качур В.А., Недолужко И.В., Еременко В.С., Фомин Е.В. Применение технологий спутникового центра ДВО РАН для мониторинга чрезвычайных ситуаций // GEOMATICS. 2014. №4. С. 64-70.
7. Kolotkov G.A., Penin S.T. Remote monitoring of emission activity level from NPP using radiofrequencies 1420, 1665, 1667 MHz in real time // JENR. 2013. V. 115. P. 69–72. DOI: 10.1016/j.jenr.2012.07.004.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРЕКИНГА И СОСТАВА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ  
НА ВЫХОД СВЕТЛЫХ ФРАКЦИЙ И КОКСА**

Г. Ю. Назарова, Т.А. Шафран, Е.Н. Ивашкина

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [silko@tpu.ru](mailto:silko@tpu.ru)

**IMPACT OF THE CRACKING TEMPERATURE AND FEEDSTOCK COMPOSITION  
ON THE LIGHT FRACTION AND COKE YIELD**

G. Y. Nazarova, T.A. Shafran, E.N. Ivashkina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.N. Ivashkina

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [silko@tpu.ru](mailto:silko@tpu.ru)

***Abstract.** The results of numerical studies to determine the yield of light fractions and coke from a catalytic cracking unit are carried out in this research. The yields of gasoline fraction, light gas oil and coke are forecasted using a mathematical model of catalytic cracking taking into account the feedstock composition and the cracking temperature.*

**Введение.** В технологии каталитического крекинга перерабатывают различные виды сырья, включая остатки вторичных процессов нефтепереработки. Вовлечение тяжелого остатка в качестве сырья процесса обусловлено увеличением нагрузки по коксу для обеспечения теплового баланса системы «реактор-регенератор». Эффективность технологии в значительной степени зависит от температуры процесса, структурно-селективных свойств катализатора и состава перерабатываемого сырья [1]. С увеличением температуры кипения фракции увеличивается склонность сырья к коксообразованию в виду увеличения ароматических углеводородов и тяжелых металлов в сырье крекинга. Анализ данных с промышленной установки каталитического крекинга показал, что показатель преломления фракции и фракционный состав изменяются в диапазоне 1,4984-1,5200, 423-442 °С – по температуре 50 % выкипания и 506-544 °С – по температуре конца кипения фракции, что свидетельствует о значительном изменении группового состава сырья процесса и увеличении содержания ароматических углеводородов и смол во фракции, во многом определяющих выход и качество продуктов крекинга, содержание кокса и степень дезактивации катализатора.

Целью работы является прогнозирование выхода светлых фракций и кокса с установки каталитического крекинга в зависимости от состава перерабатываемого сырья и температуры крекинга с применением математической модели процесса.

**Объект и методы исследования.** Объектом исследования является установка каталитического крекинга смеси вакуумного дистиллята и остатков вторичных процессов нефтепереработки. Фракционный состав сырья – 258-560 °С, содержание серы в вакуумном дистилляте – 0,69-0,90 % мас. Для исследования характеристик сырья процесса каталитического крекинга были использованы методы,

представленные в таблице 1.

Таблица 1

*Методы анализа для исследования сырья каталитического крекинга*

Метод анализа	Аппаратура, материалы	Точность
Жидкостно-адсорбционный хроматографический	силикагель марки АСКГ (размер зерен 0,2-0,5 мм)	$\pm 5\%$ – (50÷70) % мас. определяемого компонента; $\pm 10\%$ – (15÷50) % мас. то же; $\pm 20\%$ – менее 15 % мас. то же.
Оптический ГОСТ 18995.2-73	рефрактометр Atago NAR-3T	$\pm 0,0001$ nD – (1,3÷1,7) nD.
Криоскопический	КРИОН-1	$\pm 9\%$ – температурные измерения 0,001°C.
ГОСТ 3900-85	пикнометр, весы аналитические	$\pm 0,0001$ г, $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .
n-d-m, метод Хазельвуда	-	воспроизводимость при определении распределения углерода – 1,5 %, числа колец – 0.1 ед.

Прогнозные расчеты выполнены с использованием математической модели, в основе которой положена формализованная схема превращений углеводородов [2]. Модель ориентирована на прогнозирование суммарного отбора газа и рефлюкса, стабильного бензина, легкого газойля, тяжелого газойля, кокса, группового состава стабильного бензина, содержания пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций в суммарном потоке газ + рефлюкс.

**Экспериментальная часть.** Расчеты, направленные на прогнозирование отбора светлых фракций и кокса с установки в зависимости от состава перерабатываемого сырья и температуры крекинга выполнены при постоянных параметрах технологического режима: расход сырья к прямоточному реактору 166,65 м<sup>3</sup>/ч, расход водяного пара в первый и во второй контуры аэрации J-образного перехода – 244,11 и 180,22 кг/ч соответственно, температура сырья на входе реактор 273,4 °С, кратность циркуляции катализатора изменяли в интервале 6,5 – 12,5 т<sub>кат</sub>/т<sub>сырья</sub>.

**Результаты и их обсуждение.** Лабораторные исследования показали, что групповой состав сырья процесса каталитического крекинга изменяется, даже при незначительном изменении плотности и молекулярной массы фракции (таблица 2).

Таблица 2

*Результаты лабораторных исследований двух образцов сырья процесса каталитического крекинга*

Показатель	Сырье №1	Сырье №2
Насыщенные ув / ароматические ув / смолы, % мас.	65,3 / 28,1 / 6,6	60,2 / 32,6 / 7,2
Молекулярная масса, г/моль / плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	382,2 / 0,911	389,5 / 0,913
Показатель преломления при 50°C для насыщенных ув / ароматических ув	1,4689 / 1,5534	1,4750 / 1,5778

Высокое содержание ароматических углеводородов и смол являются существенным с точки зрения образования кокса на поверхности катализатора, поскольку тяжелая ароматика и смолистые соединения при высоких температурах крекинга практически полностью конденсируются с образованием кокса и обратимо дезактивируют катализатор, активность которого восстанавливается в процессе регенерации.

На рисунке 1 показано влияние группового состава сырья и температуры каталитического крекинга на отбор стабильного бензина, легкого газойля и кокса.

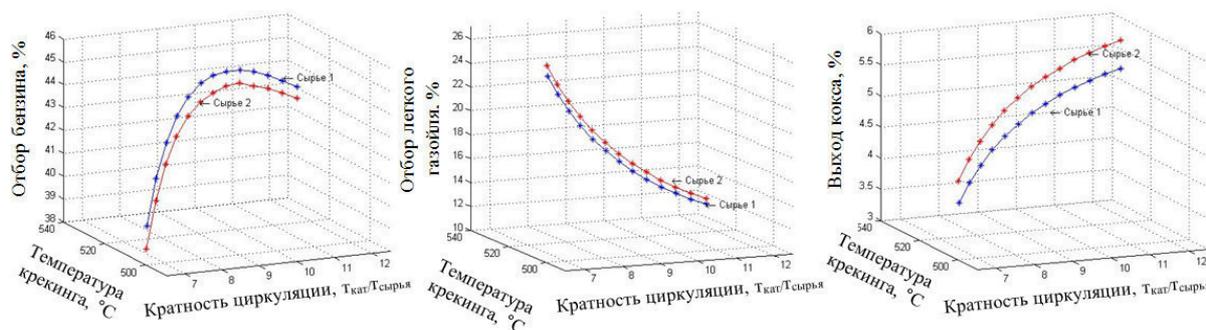


Рис. 1. Влияние состава перерабатываемого и температуры крекинга на отбор бензина и легкого газойля и кокса с применением математической модели процесса

Расчеты по модели показали, что при увеличении кратности циркуляции катализатора с 6,5 по 12,5  $\text{тн}_{\text{кат}}/\text{тн}_{\text{сырья}}$  при постоянной температуре катализаторного потока после регенерации (651,6 °С), температуре сырья (273,4 °С) и прочих равных условиях, температура крекинга возрастает с 500,0 до 535,0 °С, что оказывает существенное влияние на отбор светлых фракций с промышленной установки. Отбор бензиновой фракции при увеличении температуры крекинга проходит через максимум, при этом при переработке высокоароматизированного сырья (сырье №2) максимум выхода бензина сдвигается в область более высоких температур. Так, при переработке сырья №1 максимальный отбор бензиновой фракции выше и составляет – 44,7 % мас. при температуре крекинга 521,8 °С и кратности циркуляции катализатора 9,5  $\text{тн}_{\text{кат}}/\text{тн}_{\text{сырья}}$ . При переработке сырья №2 с большим содержанием ароматических углеводородов и смол максимальный выход бензиновой фракции ниже 44,0 % мас., но выше температура максимума по бензину составляет 524,83 °С. Отбор легкого газойля на всем интервале температур для двух типов сырья интенсивно снижается с 26,47 по 11,56 % мас. при переработке сырья №2 и с 25,61 по 11,1 % мас. при переработке сырья №1 соответственно в технологии каталитического крекинга. Кроме того, групповой состав сырья оказывает значительное влияние на выход кокса, а значит и степень дезактивации катализатора. Так, при переработке сырья с большим содержанием ароматических углеводородов выход кокса возрастает с 4,27 до 5,64 % мас.– для сырья №2 и с 3,93 до 5,18 % мас. – для сырья №1, которое характеризуется большим содержанием насыщенных углеводородов.

**Заключение.** Прогнозные расчеты с применением математической модели позволяют определить температуру крекинга, необходимую для достижения максимального отбора целевого продукта с учетом состава перерабатываемого сырья.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доронин В.П., Липин П.В., Сорокина Т.П. Влияние условий проведения процесса на состав продуктов при традиционном и глубоком каталитическом крекинге нефтяных фракций. // Катализ в промышленности. – 2012. №1. – С. 27–32.
2. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Назарова Г.Ю., Стебенева В.И., Шафран Т.А., Киселева С.В., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Есипенко Р.В. Разработка кинетической модели процесса каталитического крекинга // Катализ в промышленности. – 2017. – Т. 17. – №6. – С. 477–486.

**СИНТЕЗ, СОСТАВ, СТРОЕНИЕ БЕНЗОИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ  
ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ**

В.А. Немцева, Ж.В. Фаустова

Научный руководитель: доцент, к.х.н., Ю. Г. Слизов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [zhv.xf@mail.ru](mailto:zhv.xf@mail.ru)

**SYNTHESIS, COMPOSITION AND STRUCTURE OF BENZOILACETONATES OF  
TRANSITION METALS AND THE POSSIBILITY OF THEIR USE AS GAS-  
CHROMATOGRAPHIC SORBENTS**

V.A. Nemtseva, Zh.V. Faustova

Scientific Superviso: Ph., D. Yu.G. Slizhov

National Research Tomsk State University,

Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [zhv.xf@mail.ru](mailto:zhv.xf@mail.ru)

**Abstract.** *The aim of the work was to obtain and study chelate complexes of benzoylacetates of transition metals, to study their chromatographic properties by the example of mesoporous silica gel modified with benzoylacetates Co, Ni, Cu, and to establish a correlation between the composition, structure and properties of the materials obtained. To study the physicochemical properties of the complexes and sorbents obtained, modern equipment was used. The composition of the synthesized metal chelate complexes was studied by IR, atomic-emission spectroscopy, gravimetric and elemental analyzes. Chromatographic studies were performed on a gas chromatograph MAESTRO 7820 (Agilent Technologies) with a flame ionization detector. In this work we used metal filled columns 1 m long and inner diameter 3 mm.*

*Results: Sorbents based on mesoporous silica gel modified by intracomplex compounds of benzoylacetates of cobalt, nickel and copper were obtained. The parameters of gas-chromatographic retention of various classes of organic compounds are determined.*

**Введение.** Хроматографические сорбенты с комплексами  $\beta$ -дикарбонильных соединений переходных металлов, адсорбционно нанесенные или химически связанные с поверхностью минеральных и полимерных носителей, позволяют разделять соединения, проявляющие донорно-акцепторные свойства. В настоящее время известны комплексы  $\beta$ -дикетонов почти со всеми металлами и многими неметаллами [1].

Бензоилацетонаты кобальта, никеля и меди применялись с целью улучшения газохроматографических характеристик мезопористого силикагеля. Использование данных хелатов позволяет увеличить количество активных центров поверхности, что отражается на параметрах хроматографического удерживания за счет проявления специфических межмолекулярных взаимодействий с молекулами сорбатов.

**Материалы и методы исследования.** Бензоилацетонаты металлов были выделены из спиртовых растворов хлоридов металлов в слабощелочной среде, для создания которой использовали водный раствор аммиака. Образовавшиеся осадки хелатных комплексов перекристаллизовывали из раствора  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Для установления состава полученных бензоилацетонатов, прекурсоры и полученные комплексы исследовали ИК, КР-спектроскопией, элементным и термогравиметрическим анализами.

**Результаты.** На рисунке 1 представлены ИК-спектры бензоилацетона и бензоилацетонатов меди, кобальта и никеля.

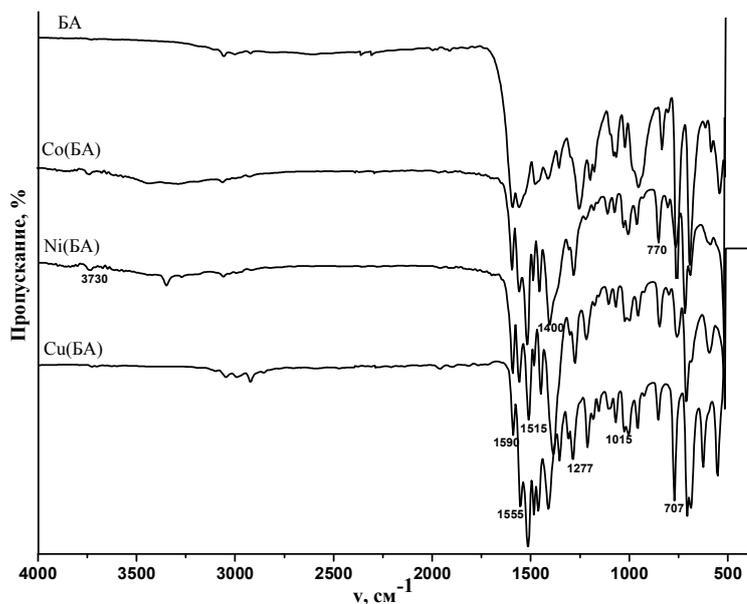


Рис. 1. ИК-спектры бензоилацетона и бензоилацетонатов кобальта, никеля и меди

В ИК спектрах комплексов бензоилацетонатов металлов появляются полосы поглощения в области  $1510\text{--}1515\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний двойной связи  $\nu(\text{O}=\text{C}=\text{C})$  бензоилацетона, координированного ионом металла, а также колебания хелатного кольца в области  $1000\text{--}1015\text{ см}^{-1}$  [2]. Полоса поглощения связи  $\text{Me}-\text{O}$  подтверждаются КР-спектрами, в частности колебания связей  $\text{Co}-\text{O}$ ,  $\text{Ni}-\text{O}$ ,  $\text{Cu}-\text{O}$  проявляются при  $215$ ,  $214$ ,  $218\text{ см}^{-1}$  соответственно. [3]. Также данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что бензоилацетонат меди не содержит в своей структуре координационно-связанную воду, а в комплексах кобальта и никеля она присутствует. Эти данные подтверждаются также элементным и гравиметрическим анализами.

Таблица 1

Элементный состав бензоилацетонатов никеля, кобальта, меди

Соединение	М г/моль	HCNS-анализ найденно/вычислено масс%		Гравиметрический (весовой) анализ найденно/вычислено масс%
		С	Н	Ме
Бензоилацетонат никеля $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	416,7	58,6/57,6	4,9/5,3	14,1/14,1
Бензоилацетонат кобальта $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	398,9	60,1/60,1	5,0/5,0	14,7/14,8
Бензоилацетонат меди $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2$	385,5	61,8/62,2	4,6/4,7	16,2/16,5

Полученные комплексы адсорбционно наносили на поверхность Хроматона N-AW+SiO<sub>2</sub> из раствора хлороформа. При нанесении на поверхность носителя хелатных комплексов металлов происходит уменьшение удельной поверхности от 133 до 108 м<sup>2</sup>/г, объем и размер пор изменяются незначительно.

Полярность полученных сорбентов определяли по индексам удерживания Ковача с использованием традиционных тестовых соединений, способных к проявлению характерных межмолекулярных взаимодействий (таблица 2). Согласно полученным результатам наблюдается общая тенденция уменьшения хроматографической полярности сорбентов с адсорбционно-нанесенными слоями бензоилацетонатов кобальта, никеля и меди по сравнению с исходным силикагелем, при этом Хроматон N-AW+SiO<sub>2</sub>+бензоилацетонат кобальта обладает повышенной полярностью к метилэтилкетону и бензолу, что свидетельствует о склонности к донорно-акцепторным и π-π-взаимодействиям.

Таблица 2

*Индексы удерживания Ковача (I) и их разница (ΔI) относительно немодифицированного силикагеля*

Сорбент	Бензол		Этанол		Метилэтилкетон		Нитропропан	
	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI
Хроматон N-AW+SiO <sub>2</sub>	661		886		1097		1007	
Хроматон N-AW+SiO <sub>2</sub> Бензоилацетонат кобальта	750	89	852	-34	1129	32	953	-54
Хроматон N-AW+SiO <sub>2</sub> Бензоилацетонат никеля	644	-17	839	-47	1101	4	951	-56
Хроматон N-AW+SiO <sub>2</sub> Бензоилацетонат меди	662	1	710	-176	1034	-63	920	-87

**Заключение.** Сорбенты на основе мезопористого силикагеля, модифицированные бензоилацетонатами кобальта, никеля и меди существенно изменяют хроматографические свойства исходного носителя. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении полярности модифицированных сорбентов в ряду Cu<sup>II</sup> < Ni<sup>II</sup> < Co<sup>II</sup>, что обусловлено электронным строением и свойствами ионов металлов, входящих в состав хелата, структурой образующихся комплексов, электростатическим взаимодействием и внешнесферным комплексообразованием.

На полученных сорбентах успешно разделяются углеводородные смеси, а также спирты, альдегиды, кетоны и ароматические соединения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cagniant D. Complexation Chromatography. M.Dekker. New York, – 1992. – 294 p.
2. Bhubon Singh, R. K. Spectroscopic, Thermal and Powder X-ray diffraction studies of bis-(benzoylacetonato)cobalt(II) and nickel(II) complexes // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2012. – V. 4(1). – P. 554-558.
3. Nekoei, A.R. Theoretical study, and infrared and Raman spectra of copper(II) chelated complex with dibenzoylmethane // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014.– Т. 128. – С. 272-279

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ШАХТНОГО МЕТАНА В  
ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ**Д.В. Нефедова<sup>1,3</sup>, Е.В. Матус<sup>2</sup>, И.З. Исмагилов<sup>2</sup>Научный руководитель: профессор, д.х.н., чл.-корр. РАН З.Р. Исмагилов<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,

Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18, 650000

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090<sup>3</sup>Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, 630073

E-mail: [nefedova.darya@gmail.com](mailto:nefedova.darya@gmail.com)**DEVELOPING EFFECTIVE CATALYST FOR MINE METHANE CONVERSION TO  
HYDROGEN-CONTAINING GAS**D.V. Nefedova<sup>1,3</sup>, E.V. Matus<sup>2</sup>, I.Z. Ismagilov<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Prof., Dr., member of corr. RAS Z.R. Ismagilov<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry, SB RAS,

Russia, Kemerovo, pr. Sovetskyi 18, 650000

<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090<sup>3</sup>Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 30, 630073E-mail: [nefedova.darya@gmail.com](mailto:nefedova.darya@gmail.com)

**Abstract.** The  $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y$  and  $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y/Al_2O_3$  catalysts ( $x = 0-1$ ) were prepared for the mine methane conversion to hydrogen-containing gas. The influence of the support composition on the physicochemical characteristics of the catalysts and their activity in autothermal reforming of methane (ATR of  $CH_4$ ) was studied. It was shown that the dispersion of the Ni active component was enhanced with growth of molar ratio of La in the support composition that leads to the increase in catalyst stability in ATR of  $CH_4$ . The  $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y/Al_2O_3$  catalysts in comparison to the  $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y$  provide higher  $H_2$  yield: at  $850^\circ C$  it is equal to 65-75%.

**Введение.** В последние годы наблюдается повышенный интерес к утилизации шахтного метана, который обусловлен развитием технологий добычи угля и сопутствующего газа. Метан, выделяющийся при разработке угольных месторождений, представляет собой сырьевую базу с предполагаемыми запасами в 83.7 трлн м<sup>3</sup> [1]. На данный момент значительная часть шахтного метана выбрасывается в атмосферу, что приводит к усилению парникового эффекта. Перспективным решением данной проблемы является использование шахтного метана в качестве сырья для химической промышленности. Среди методов химической конверсии  $CH_4$  наиболее эффективным считается автотермический риформинг метана (АТР  $CH_4$ ), который позволяет получать водородсодержащий газ в широком диапазоне  $H_2/CO$  [2].

В процессах риформинга метана используются катализаторы на основе оксидных носителей с переходными (Ni, Co, Cu) и благородными (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir) металлами в качестве активного компонента [2-4]. Наиболее широко применяется  $Ni/Al_2O_3$  катализатор, отличающийся высокой активностью и относительно низкой стоимостью. Однако в условиях реакции наблюдается его дезактивация вследствие спекания активного компонента и/или образования углеродистых отложений.

Одним из путей предотвращения быстрой дезактивации является стабилизация Ni в высокодисперсном состоянии, которое характеризуется сильным взаимодействием металл-носитель [5]. Поскольку каталитические свойства наночастиц определяются особенностями взаимодействия нанесенного металла и оксидного носителя, рассматривается возможность регулирования данных параметров путем варьирования состава оксидного носителя [2].

В настоящей работе с целью разработки эффективного катализатора для конверсии шахтного метана в водородсодержащий газ проведен сравнительный анализ физико-химических и функциональных свойств Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> и Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов на основе носителей различного состава.

**Экспериментальная часть.** Носители Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (молярная доля La -  $x = 0-1$ ;  $1.5 \leq y \leq 2.0$ ) получены методом сложноэфирных полимерных предшественников [3]. Носители Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезированы методом пропитки по влагоемкости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> раствором солей Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Ni-катализаторы приготовлены методом пропитки по влагоемкости носителя раствором нитрата никеля. Содержание Ni во всех образцах составляло 10 мас.%. Методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучены текстурные и структурные характеристики образцов. Исследование активности катализаторов в реакции АТР CH<sub>4</sub> проведено в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 14 мм) при атмосферном давлении, температуре 300-900 °С и скорости газового потока 200 мл<sub>N</sub>/мин. Анализ реакционной смеси выполнен с помощью масс-спектрометрического анализатора QMS 300 (Stanford Research Systems, USA).

**Результаты.** Согласно результатам низкотемпературной адсорбции азота, катализаторы являются мезопористыми материалами, наблюдается IV тип изотермы адсорбции с петлей гистерезиса типа H1. Удельная поверхность для Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> зависит от молярной доли La и увеличивается от 10 до 75 м<sup>2</sup>/г при уменьшении  $x$  от 1 до 0. В случае катализаторов Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удельная поверхность составляет 75 м<sup>2</sup>/г. В этом случае текстурные характеристики в меньшей степени зависят от состава носителя, поскольку основной вклад в значение удельной поверхности вносит Суд. оксида алюминия. Методом РФА изучен фазовый состав Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> катализаторов, согласно которому наблюдается присутствие фазы твердого раствора на основе CeO<sub>2</sub> и Ni-содержащей фазы, состав которой зависит от молярной доли La в составе носителя: при  $x = 0-0.8$  формируется фаза NiO, а при  $x = 0.9-1$  – фаза LaNiO<sub>3</sub>. В случае Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов наблюдается формирование трех фаз: низкотемпературной формы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, твердого раствора на основе CeO<sub>2</sub> и оксида никеля NiO. Для обеих серий катализаторов средний размер частиц NiO уменьшается с увеличением молярной доли La: для Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> от 25 нм до высокодисперсного состояния (размер частиц менее 2 нм) при изменении  $x$  от 0 до 0.8; для Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 13.5 до 6 нм с увеличением  $x$  от 0 до 1.

Исследовано влияние состава носителя на каталитическую активность Ni-катализаторов в реакции АТР CH<sub>4</sub>. Показано, что при 850°С в присутствии катализаторов Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выход H<sub>2</sub> составляет 65-75%, что выше выхода водорода 35-55%, наблюдаемого в присутствии Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> образцов (рис.1). Для Ni/Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>y</sub> катализаторов наблюдается увеличение выхода водорода с уменьшением молярной доли лантана в составе носителя. Стабильность работы катализаторов улучшается с увеличением  $x$  от 0 до 0.5.

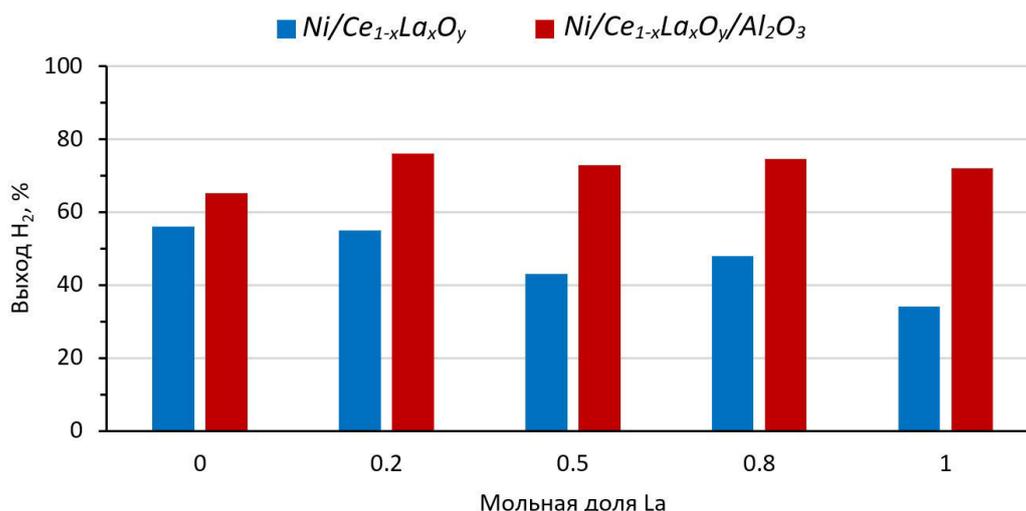


Рис. 1. Влияние состава носителя на выход  $H_2$  в АТР  $CH_4$  в присутствии  $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y$  и  $Ni/Ce_{1-x}La_xO_y/Al_2O_3$  катализаторов. Температура реакции -  $850^\circ C$

**Выводы.** Исследовано влияние состава носителя ( $Ce_{1-x}La_xO_y$ ,  $Ce_{1-x}La_xO_y/Al_2O_3$ ,  $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1$ ) на физико-химические свойства Ni-катализаторов и их активность в реакции АТР of  $CH_4$ . Показано, что с увеличением мольной доли La увеличивается дисперсность активного компонента, что приводит к снижению активности, но увеличению стабильности работы катализаторов. Выявлен оптимальный состав катализатора конверсии шахтного метана в водородсодержащий газ:  $Ni/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{1.75}/Al_2O_3$  обеспечивает при  $850^\circ C$  выход водорода ~75% при 100% конверсии метана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сторонский Н.М., Хрюкин В.Т., Митронов Д.В., Швачко Е.В. Нетрадиционные ресурсы метана угленосных толщ // Журнал Российского химического общества имени Д.И. Менделеева. – 2008. – № 6. – С. 63–72.
2. Исмагилов И.З., Матус Е.В., Кузнецов В.В., Керженцев М.А., Mota N., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Koeckkoek A.J.J., Gerritsen G., Abbenhuis H.C.I., Захаров Ю.А., Исмагилов З.Р. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2016. – № 13-14. – С. 13-30.
3. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Mota N., Navarro R.M., Fierro J.L.G. Nanoscale control during synthesis of  $Me/La_2O_3$ ,  $Me/Ce_xGd_{1-x}O_y$  and  $Me/Ce_xZr_{1-x}O_y$  ( $Me = Ni, Pt, Pd, Rh$ ) catalysts for autothermal reforming of methane // Catalysis Today. – 2013. – Т. 210. – P. 10-18.
4. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Mota N., Navarro R.M., Yashnik S.A., Prosvirin I.P., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Fierro J.L.G. Hydrogen production by autothermal reforming of methane: effect of promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the performance of  $Ni/La_2O_3$  catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2014. – V. 481. – P. 104-115
5. Takeguchi T., Furukawa S.N., Inoue M., Eguchi K. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over  $CaO-CeO_2-ZrO_2$  solid solution // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 240. – P. 223–233.

## ЗАЖИГАНИЕ ТИПИЧНЫХ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ НАГРЕВЕ

А.Г. Нига́й, Д.О. Глушков

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Д.О. Глушков

Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,

Россия, Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [nigayalexandr@mail.ru](mailto:nigayalexandr@mail.ru)

## IGNITION OF TYPICAL GEL-FUEL AT LOCAL HEATING

A.G. Nigay, D.O. Glushkov, N.E. Shlegel

Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. D.O. Glushkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [nigayalexandr@mail.ru](mailto:nigayalexandr@mail.ru)

***Abstract.** In this paper, we determined the ignition delay for a typical gel fuel by metal particles of various form. Also, determined the ignition delay times by varying the initial particle temperature.*

**Введение.** В последние годы перспективы освоения ближнего и дальнего космоса влияют на развитие ракетно-космической отрасли в России, США, Китае, и других странах [1]. Одним из направлений реализации такой программы является разработка новых топлив, например гелеобразных, и способов инициирования их горения, которые могут быть основаны на кондуктивном подводе энергии группой нагретых до высоких температур частиц малого размера.

Закономерности и характеристики физико-химических процессов, протекающих при инициировании горения гелеобразного топлива, достаточно существенно отличаются от закономерностей и характеристик процессов, протекающих при зажигании твердых и жидких конденсированных веществ [2,3].

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование закономерностей и характеристик зажигания модельного гелеобразного топлива в условиях локального кондуктивного нагрева. Для достижения сформулированной цели решены следующие задачи:

1. Установлены зависимости основной характеристики процесса – времени задержки зажигания гелеобразного топлива от начальной температуры горячей частицы для разных форм локального источника и температуры топлива.

2. Обоснована устойчивость процесса зажигания гелеобразного топлива при близкой к криогенной температуре, разогретой до высоких температур металлической частицей.

**Методы исследования.** Методика основана на [4]. На рисунке 1 представлена схема экспериментального стенда, основной частью которого является трубчатая муфельная печь Nabertherm R 50/250/13. Внутренний диаметр и длина керамической трубки 40 мм и 450 мм, соответственно. В каждой серии экспериментов керамическая трубка нагревалась до заданной температуры. После ее стабилизации металлическая частица помещалась в центр керамической трубки (рисунок 1) и прогревалась в течение 5–10 минут до температуры окружающей ее высокотемпературной среды. За это время достигалось равномерное распределение температуры в частице.

Процессы, протекающие в течение индукционного периода при взаимодействии горячей частицы с топливом, регистрировались высокоскоростной видео камерой Phantom v411. Ее характеристики: 4208 кадров в секунду при максимальном разрешении 1280×800 пикселей; автоматический триггер по изображению.

**Материалы.** В качестве модельного гелеобразного топлива использовалась тяжелая нефть с высоким содержанием парафинов Герасимовского месторождения Томской области (Западная Сибирь, Россия). Основные характеристики приведены в таблице 1.

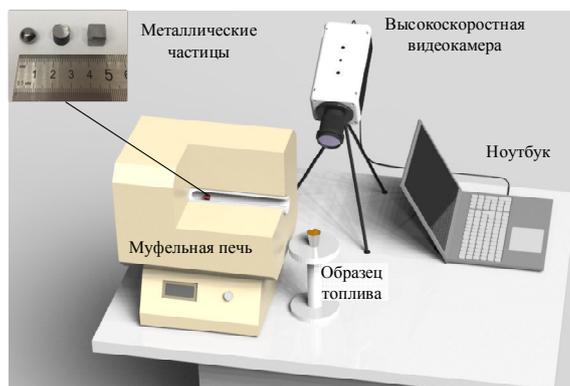


Рис. 1. Схема экспериментального стенда

Таблица 1

Основные характеристики топлива

Показатель	Значение
Плотность при 293 К, кг/м <sup>3</sup>	920
Влажность, % мас.	0,28
Зольность, % мас.	0,78
Температура вспышки, К	405
Температура воспламенения, К	491
Теплота сгорания, МДж/кг	42

Топливо нагревалось до температуры 295 К и перемешивалось для получения однородной структуры. При охлаждении до 290 К топливо переходило из жидкого состояния в гелеобразное. Охлаждение образцов топлива до температуры 260 К проходило в морозильной камере. Температуры, близкие к криогенным значениям, достигались при охлаждении образцов топлива путем их помещения в жидкий азот.

**Результаты.** В результате выполненных экспериментальных исследований установлены основные закономерности и характеристики зажигания гелеобразного топлива при локальном нагреве (рис. 2,3).

Установлено, что в условиях выполненных экспериментов начальная температура стальной частицы 1050 К является минимальной, необходимой для зажигания гелеобразного топлива. При  $T_p < 1050$  К топливо не зажигалось. Энергии локального источника не было достаточно для прогрева, плавления, испарения топлива, формирования горючей газовой смеси и ее воспламенения. В этом случае в результате прогрева топливо плавилось и испарялось без последующего зажигания. Частица полностью погружалась в жидкость. Локальный источник нагрева не контактировал с горючей газовой смесью. Она не прогревалась и, соответственно, не зажигалась.

При  $T_p \geq 1050$  К топливо зажигалось устойчиво. Горение газовой смеси инициируется в окрестности локального источника энергии, где интенсивность теплового потока максимальна.

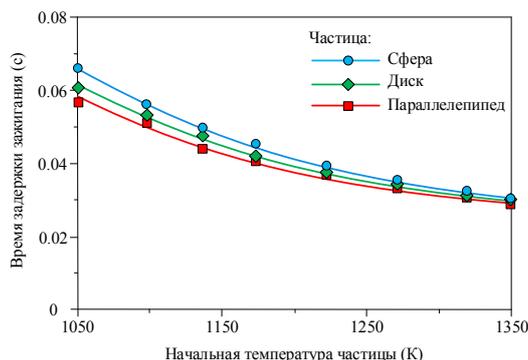


Рис. 2. Времена задержки зажигания гелеобразного топлива (при  $T_0=250$  К) в зависимости от начальной температуры стальной частицы в форме сферы, диска, параллелепипеда размером 10 мм

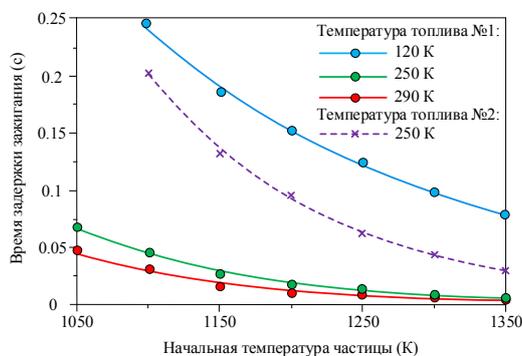


Рис. 3. Времена задержки зажигания гелеобразного топлива в зависимости от начальной температуры стальной частицы в форме сферы размером 10 мм

В результате выгорания газовой смеси выделяется дополнительная энергия. Прогрев приповерхностного слоя гелеобразного топлива интенсифицируется. Пламя распространяется по поверхности топлива. Стационарный процесс горения протекал до полного выгорания образцов топлива с начальными температурами 120, 260, 290 К. Полученный результат позволяет сделать вывод, что нагретые до высоких температур металлические частицы являются источниками устойчивого зажигания гелеобразного топлива даже при близких к криогенным значениям начальных температурах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lehnert C., Karlsson E., Giannopapa C. Global risk & global challenges – Space as a game changer for socioeconomic sustainable development. Acta Astronautica. 2017. Vol. 140. P. 59–65.
2. Zeldovich Y.B., Barenblatt G.I., Librovich V.B., Makhviladze G.M. Mathematical Theory of Combustion and Explosions. N.-Y.: Plenum, 1985. – 597 p.
3. Williams F.A. Combustion Theory. Westview Press, 1985. – 704 p.
4. V.V. Medvedev, N. Galchenko, A.G. Nigay, D. Sivkov, MATEC Web of Conf. 72, 01032 (2016), DOI: 10.1051/mateconf/20167201032

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ Al-Mg-B**

П.Ю. Никитин, И.А. Жуков, Я.А. Дубкова

Научный руководитель: к.т.н. И.А. Жуков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [upavelru@yandex.ru](mailto:upavelru@yandex.ru)

**REGULARITIES OF FORMATION OF THE PHASE COMPOSITION OF MATERIALS  
OBTAINED FROM POWDER MIXTURES Al-Mg-B**

P.Y. Nikitin, I.A. Zhukov, Y.A. Dubkova

Scientific Supervisor: Ph.D. I.A. Zhukov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [upavelru@yandex.ru](mailto:upavelru@yandex.ru)

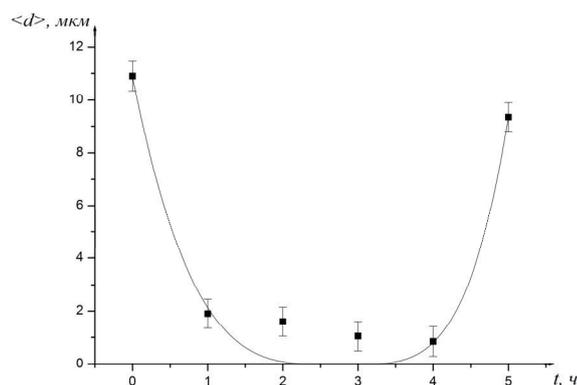
**Abstract.** *In this paper studied regularities of formation of the phase composition of materials obtained from powder mixtures Al-Mg-B. It was found that the average particle size of maximally reduced after 4 hour mechanical treatment. Number of AlMgB<sub>14</sub> in the sample obtained from the powder mixture after 4 hours of mechanical activation consist 74 wt %. While number of AlMgB<sub>14</sub> in the sample obtained from the powder mixture after 5 hours of mechanical activation is lower and consist 68 wt %.*

**Введение.** Развитие промышленности обуславливает интерес к внедрению материалов, способных выдерживать постоянные нагрузки при работе в экстремальных условиях. Это особенно актуально для деталей машин, поверхности которых контактируют между собой: валов, подшипников, режущих инструментов. В этой области не прекращаются исследования по разработке и внедрению новых материалов, обладающих высокой твердостью и износостойкостью. Одним из таких материалов является алюминиево-магниевый борид - AlMgB<sub>14</sub> [1]. При твердости свыше 32 ГПа материалы на основе алюминиево-магниевого борида могут иметь коэффициент трения скольжения ~ 0,02 [2]. В литературе недостаточно сведений о подобных материалах - их структуре и свойствах. Таким образом, целью работы является синтез и изучение закономерностей формирования фазового состава материалов, полученных из порошковых смесей Al-Mg-B.

**Материалы и методы исследования.** В качестве исходных материалов использовались порошки алюминия (средний размер частиц 15 мкм), магния (средний размер частиц 45 мкм) и бора (средний размер частиц 0,8 мкм). Исходные порошки смешивались в стехиометрическом соотношении (13 масс. % Al + 12 масс. % Mg + 75 масс. % B). Полученные порошковые смеси подвергались механической активации в планетарной мельнице. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 8,7 мм. Отношение массы порошковой смеси к массе шаров составляло 1:2. Обработка порошков осуществлялась в барабане планетарной мельнице в среде аргона с предварительным вакуумированием. Частота вращения барабанов составляла 14 Гц. Из порошковых смесей прессовались образцы в стальной пресс-форме диаметром 10 мм при давлении 130 МПа. Термообработка прессовок осуществлялась в

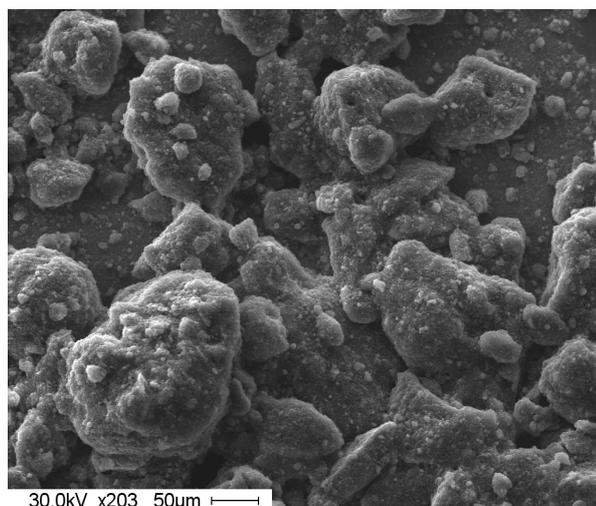
высокотемпературной вакуумной печи в среде аргона при максимальной температуре 1300 °С и выдержке 1 час. Размер частиц порошков измерялся на приборе Fritsch ANALYSETTE 22. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Исследование микроструктуры порошков было выполнено с использованием микроскопа Philips SEM 515.

**Результаты.** На рисунке 1 представлена зависимость среднего размера частиц смеси порошков Al-Mg-V от времени обработки в планетарной мельнице. Из рисунка видно, что после 1 часа обработки порошковой смеси в планетарной мельнице значительно уменьшается средний размер частиц с 10,9 мкм до 1,9 мкм.



*Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц от времени обработки порошковой смеси в планетарной мельнице*

Рост среднего размера частиц после 5 часов механической активации, вероятно, связан с тем, что наноразмерные частицы в ходе длительной механической активации агломерируются между собой под действием сил Вандер-Ваальса [3, 4]. На рисунке 2 представлено РЭМ-изображение порошковой смеси после 5 часов механической активации. Из рисунка можно видеть, что смесь представлена как мелкими отдельными частицами  $\sim 5$  мкм, так и крупными агломератами  $\sim 60$  мкм, состоящими, по-видимому, из наноразмерных частиц алюминия, магния и бора.



*Рис. 2. РЭМ-Изображение порошковой смеси Al-Mg-V после 5 часов механической активации*

Результаты рентгенофазового анализа порошковых смесей до термообработки показали, что фазовый состав представлен алюминием, магнием и рентгеноаморфной фазой, принадлежащей бору, на что указывает высокий фон на малых углах дифракции.

Содержание фазы  $AlMgB_{14}$  в образцах после термообработки при температуре 1300 °С представлено в таблице 1:

Таблица 1

*Содержание фазы  $AlMgB_{14}$  в образцах после термообработки  
в зависимости от времени механической активации*

№	Время механической активации	Содержание фазы $AlMgB_{14}$ , масс. %
1	Исходная смесь	53%
2	4 часа	74%
3	5 часов	68%

Согласно полученным данным механическая активация порошковой смеси приводит к увеличению содержания фазы  $AlMgB_{14}$  в спеченных образцах. Содержание фазы  $AlMgB_{14}$  для образцов, полученных из не активированной смеси составляет 53%, а для образцов, полученных из порошковой смеси после 4 часов активации составляет 74%.

При этом дальнейшая механическая обработка приводит к снижению целевой фазы и росту примесей: содержание фазы  $AlMgB_{14}$  в образцах, полученных из порошковой смеси после 5 часов механической обработки составляет 68%.

**Заключение.** Порошковые смеси Al-Mg-B механически активировались в планетарном смесителе в течение 5 часов. Максимальное уменьшение среднего размера частиц смеси наблюдается после 4 часов механической активации. Дальнейшая обработка приводит к агломерации наноразмерных частиц под действием Вандер-Ваальсовых сил. Содержание фазы  $AlMgB_{14}$  для образцов, полученных из порошковой смеси после 4 часов механической активации, максимально и составляет 74%.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-10272).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Russel, B. Cook. Industrial Materials for the Future // Handbook of Tribology. – 1991. – № 4.
2. Austin Harold Shaw. Wear-resistance, lubricity, and adhesion of femtosecond pulsed laser deposited  $AlMgB_{14}$ -based thin films. // Graduate Theses and Dissertations. – 2011.
3. B.A. Cook, J.L. Haringa, T.L. Lewis, A.M. Russell, Y. Lee. Processing studies and selected properties of ultra-hard  $AlMgB_{14}$  // Journal of Advanced Materials. – 2004. – Т. 36. – № 3. – С. 56.
4. Sauter C. et al. Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and de-agglomeration of nanoparticles // Ultrasonics sonochemistry. – 2008. – Т. 15. – № 4. – С. 517-523.

**СОЗДАНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРЕДПРИЯТИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПРАВИЛЬНОСТИ  
ПРОВЕДЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ВОЛОС**

А.В. Обухова, С.А. Ондар, М.В. Омельченко

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.И. Отмахов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [nastyuffka201095@gmail.com](mailto:nastyuffka201095@gmail.com)

**DEVELOPING REFERENCE MATERIAL FOR VALIDATION OF HAIR SPECTRAL ANALYSIS  
RELIABILITY**

A.V. Obukhova, S.A. Ondar, M.V. Omelchenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Otmakhov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [nastyuffka201095@gmail.com](mailto:nastyuffka201095@gmail.com)

***Abstract.** Mineral analysis of human hair is increasingly proposed as a estimation method for the human contamination with environmental mineral pollutants and even as a diagnostic tool for related health problems. It offers a good way of investigating long-term variation in trace element concentration. Many minor and trace elements can be determined in hair samples with good precision and sensitivity by a variety of analytical techniques. An important requirement in such work is the application of suitable analytical quality control, for which the availability of a hair reference material is important. In paper the preparation of the human hair reference material and the initial stages which were taken to confirm its certification are described.*

**Введение.** Важная роль отводится в аналитическом контроле стандартным образцам, которая обусловлена их метрологическими функциями. Стандартные образцы (СО) необходимы для обеспечения единства измерений: поверки, калибровки средств измерений, контроля характеристик погрешности методики измерений, контроль точности результатов аналитических измерений [1]. Близкий по составу стандарт единственное средство контроля точности получаемых результатов. Волосы как объект исследования является сложным, многокомпонентным биологическим материалом. Анализ волос представляет большой интерес для своевременной диагностики ряда болезней и контроля за эффективностью предпринятого лечения. Именно поэтому актуальность приобретает создание СО волос человека.

**Цель настоящей работы.** Создание стандартного образца предприятия для проведения оперативного и статистического контроля достоверности выполнения спектрального анализа волос в аккредитованной лаборатории мониторинга окружающей среды.

**Методы исследования.** Материал стандартного образца предприятия получен из сбора волос, предоставленных женщинами и мужчинами города Томска. Собранные образцы озолялись в муфельной печи при постепенном нагреве от 20 до 450–500 °С до постоянной массы, а также гомогенизировались путем многократного перемешивания в кварцевой ступки при добавлении нескольких капель спирта. Качественный и количественный фазовый состав определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku (Япония) «MiniFlex 600», анионный состава с помощью метода ИК-спектроскопии с

использованием Фурье спектрометра «Nicolet 6700». Количественное определение аттестованного значения стандартного образца осуществляли методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС) с использованием спектрального комплекса «Гранд» (НПО «Оптоэлектроника», Россия) и с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с использованием прибора Agilent 7500CX (Agilent Technologies, США).

### Результаты.

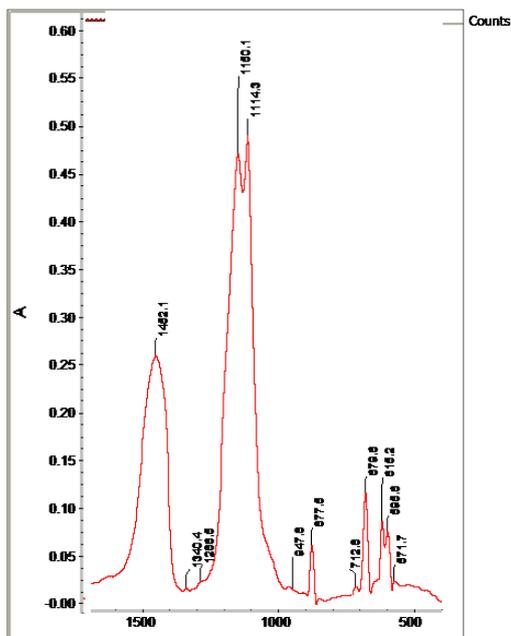


Рис 1. ИК-спектры поглощения СО золы волос

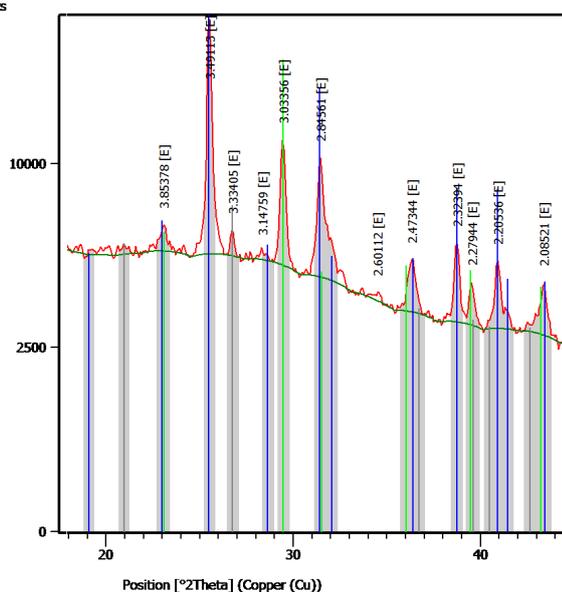


Рис 2. Рентгенограмма СО золы волос:  
ангидрит  $\text{CaSO}_4$  (3,49<sub>10</sub>; 2,84<sub>4</sub>; 2,32<sub>2</sub>; 2,20<sub>2</sub>),  
кальцит  $\text{CaCO}_3$  (3,03<sub>10</sub>; 2,49<sub>2</sub>; 2,28<sub>2</sub>; 2,09<sub>2</sub>; 1,90<sub>2</sub>;  
1,87<sub>2</sub>), кварц  $\text{SiO}_2$  (3,34<sub>10</sub>; 4,23<sub>4</sub>; 1,81<sub>2</sub>)

Из рисунка 1. видно, что основная полоса поглощения лежит в интервале 1450–1410  $\text{cm}^{-1}$  и принадлежит карбонат-анионам, им также соответствуют полосы поглощения 878  $\text{cm}^{-1}$  и 712  $\text{cm}^{-1}$ . Для ИК-спектров золы волос характерны полосы сульфатов – 1114,3  $\text{cm}^{-1}$ , , 679,8  $\text{cm}^{-1}$ , 618,2  $\text{cm}^{-1}$ , 595,6  $\text{cm}^{-1}$ ; кварца – 1180,1  $\text{cm}^{-1}$ . Анализ ИК-спектров был проведен с использованием литературных данных, находится в соответствии с полученными выше данными. Полосы поглощения 1100–1000  $\text{cm}^{-1}$  возможно перекрываются и принадлежат сульфат-ионам и кварцу. Таким образом, можно предположить, что основа зольного остатка волос представляет собой карбонат и сульфат кальция с примесями кварца. В этом же виде, предположительно, находятся все остальные элементы.

Рентгенофазовый анализ [2] исследуемого стандарта показал, что соединениями входящие в его состав являются ангидрит  $\text{CaSO}_4$  – 65%, кальцит  $\text{CaCO}_3$  – 29%, кварц  $\text{SiO}_2$  – 6% (Рис 2.).

Для установления аттестованных значений СО на предварительном этапе его аттестации использованы результаты межлабораторных сличительных испытаний (МСИ). Результаты МСИ проведенные методами дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой представлены в (таблице 1), на примере некоторых элементов кальция,

цинка, меди и фосфора. Анализ проводился по следующим аттестованным методикам: МУ 08-47/380 «Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра» и МУК 4.1.1482—03 МУК 4.1.1483—03. «Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой».

Таблица 1

Результаты межлабораторных сравнительных испытаний СО золы волос

Элемент	Содержание, мкг/г		$F_{\text{эксп}}$	$F_{\text{таб}}$	$t_{\text{эксп}}$	$t_{\text{таб}}$
	ДАЭС	МС с ИСП				
Кальций (Ca)	2986	3032	5,81	8,47	0,78	2,23
	2986	3103				
	3186	3143				
	3226	3149				
	3386	3603				
Цинк (Zn)	3586	4490	5,56	6,39	3,12	3,35
	166	151				
	178	156				
	210	158				
	210	170				
	230	178				
Медь (Cu)	250	273	4,61	9,28	2,89	3,71
	4,2	4,9				
	4,4	5,0				
	4,8	5,1				
Фосфор (P)	5,0	5,3	1,48	6,39	2,86	3,36
	134	162				
	138	163				
	139	175				
	166	180				
	166	210				

Результаты, полученные методом ДАЭС в сравнении с МС с ИСП по определению цинка ( $P=0,99$ ), кальция ( $P=0,95$ ), меди, фосфора ( $P=0,975$ ) следует считать правильными.

**Вывод.** Получены предварительные данные по оценки аттестованного значения стандартных образцов для достоверности проведения спектрального анализа волос.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 32934-2014. Стандартные образцы. Термины и определения, используемые в области стандартных образцов. – Введ. 2016–01–01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 11 с.
- Кузнецова, С. А. Основы рентгенофазового анализа: методические указания / С. А. Кузнецова, В. А. Батырева. – Томск: Том. гос. ун-т, 2006. – 25 с.

**ВЫДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ИЗ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ**

В.В. Орлов, Р.О. Медведев, И.В. Амеличкин

Научный руководитель: профессор, д.х.н. В.И. Сачков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [yvorlov92@mail.ru](mailto:yvorlov92@mail.ru)

**EXTRACTION OF TITANIUM FROM TITANOMAGNETTIS**

V.V. Orlov, R.O. Medvedev, I.V. Amelichkin

Scientific Supervisor: Dr. V.I. Sachkov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [yvorlov92@mail.ru](mailto:yvorlov92@mail.ru)

***Abstract.** In this paper, we study the possibility of obtaining iron and titanium-vanadium concentrates with highest contents of iron and titanium, respectively, through hydrometallurgical processing of the titanomagnetite ores of the Chineisk deposit. Ammonium fluoride concentration was varied from 0.08 mol/L to 4.2 mol/L with the other fixed parameters. It was shown that optimum ammonium fluoride concentration for leaching the ore is 0.42 mol/L. The acidity of solution was changed by adding of hydrofluoric acid with varied concentration (from 0.86 mol/L to 4.07 mol/L) to ammonium fluoride solution with fixed concentration of 0.42 mol/L. The best results (degree of titanium extraction = 63.7%) were obtained when using a solution of hydrofluoric acid with concentration 4.07 mol/L.*

**Введение.** Титан является одним из наиболее распространенных химических элементов как по содержанию в земной коре, так и по наличию минералов этого металла в разнообразных горных породах [1]. Благодаря хорошему сочетанию механических и технологических свойств, а также высокой коррозионной стойкости титан находит широкое применение в самых различных отраслях промышленности.

Из титановых минералов наибольшее промышленное значение имеют ильменит, титаномагнетит и рутил [2]. Ванадийсодержащие титаномагнетитовые руды считаются одним из наиболее перспективных видов нетрадиционных руд и важным источником титана, ванадия и железа [3]. Титаномагнетитовые руды содержат около 6,5 % доказанных запасов железной руды, более 90 % запасов  $V_2O_5$  и около 60 % запасов  $TiO_2$ . В России запасы  $V_2O_5$  и  $TiO_2$  составляют 80 % и 18,54 %, соответственно. Мировые общие запасы титаномагнетитов составляют десятки миллиардов тонн [3] и около 50 % запасов железной руды этого типа принадлежат Российской Федерации. Одним из перспективных месторождений титаномагнетитовых руды является Чинейское, участок «Магнитный».

Крупные металлургические предприятия в основном перерабатывают бедные по диоксиду титана титаномагнетитовые руды или используют их в качестве добавок, в связи со сложностью переработки руд с содержанием титана свыше 4 %. Аномальное поведение оксида титана по сравнению с оксидами других химических элементов при восстановительной проплавке сырья, значительно затрудняет процессы выплавки чугуна, особенно в доменных печах большого объема [4, 5].

**Материалы и методы исследования.** Для проведения агитационного выщелачивания осуществлялось дробление исходного рудного материала до крупности -3 мм для максимального раскрытия сростков минералов. Процесс выщелачивания титана из титаномагнетитовой руды проводили в агитаторах. Выщелачивание осуществляли водными растворами, содержащими ионы аммония ( $(\text{NH}_4)^+$ ) и фтора ( $\text{F}^-$ ). Концентрация ионов аммония и фтора обеспечивалась введением в раствор фторида аммония ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), гидроксида аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и кислоты фтористоводородной ( $\text{HF}$ ). Концентрация ионов аммония в растворах варьировалась от 0,08 до 4,20 моль/л, ионов фтора от 0,08 до 8,40 моль/л. Массы исследуемых образцов составляли 100г. Соотношение Т:Ж=1:3. Процесс осуществляли в агитаторах из полиэтилена объемом 1000 мл при постоянном перемешивании при комнатной температуре.

Исследования фазового состава и структурных параметров образцов проводили на дифрактометре XRD-6000 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 23. Содержание элементов в растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ELAN модель DRC-e № W1520501.

**Результаты.** В соответствии с результатами рентгенофазового анализа, в таблице 1 приведено процентное содержание фаз. По результатам анализа содержание железа составило 53,02 масс. %, содержание титана – 8,82 масс. %. Таким образом, титаномагнетитовая руда Чинейского месторождения является неудобным сырьем для переработки по классической пирометаллургической, что связано с содержанием титана свыше 4%.

Влияние концентраций фторида аммония и фтористоводородной кислоты на состав концентрата, полученного выщелачиванием титаномагнетитовой руды представлены в таблице 1.

Таблица 1

Показательные результаты выщелачивания титаномагнетитовой руды

Выщелачивающий раствор	Массовое содержание элементов в железном концентрате, масс.%		Извлечение Ti в раствор, %	Отношение Fe/Ti в железном концентрате
	Fe	Ti		
$C_{\text{M}}(\text{NH}_4\text{F}) = 0,42$ моль/л	62,8	4,6	47,8	13,6
$C_{\text{M}}(\text{NH}_4\text{F}) = 1$ моль/л	60,2	3,5	60,3	17,2
$C_{\text{M}}(\text{NH}_4\text{F}) = 0,42$ моль/л $C_{\text{M}}(\text{HF}) = 4,07$ моль/л	65,6	3,2	63,7	20,5

При добавлении плавиковой кислоты в выщелачивающий раствор удалось снизить концентрации титана в твердом остатке до 3,2 %. При этом отношение Fe/Ti составило 20,5, что говорит о селективности метода.

Нами был предложен кучный метод переработки титаномагнетитовой руды. Схема переработки представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Схема переработки титаномагнетитовой руды

Как следует из рисунка 1, руду обрабатывают выщелачивающим раствором требуемого состава. Осаждение титанового концентрата гидроксидом аммония позволяет использовать растворы в качестве циклических растворов, которые после регулирования концентрации возвращаются на стадию выщелачивания. После извлечения из руды заданного количества титана куча представляет собой концентрат железа, который подходит для дальнейшей металлургической обработки.

**Закключение.** По результатам экспериментов можно сделать вывод, что представленный метод может быть использованы для переработки титаномагнетитовых руд, а кучное выщелачивание по этой технологии является оптимальным методом переработки руды из-за участия в процессе значительных объемов обрабатываемой руды.

Результаты были получены в рамках выполнения проектной части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 10.3031.2017 / 4.6

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.2 / Под ред. К.А. Большакова. Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1976. – 360 с.
2. Булах А.Г. Общая минералогия / А.Г. Булах, В.Г. Кривовичев, А.А. Золотарёв. – М.: Академия, 2008. – с. 335.
3. Cheng, X. Characterization and pre-concentration of low-grade vanadium-titanium magnetite ore / Z. Yimin, L. Tao, H Jing. – Minerals, Vol. 7(8), 2017.
4. Смирнов Л.А. Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов. Л.А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, С.В Шаврин. – Челябинск: Металлургия, 1990. – 256 с.
5. Гаврилюк Г.Г. Доменная плавка титаномагнетитов / Г.Г. Гаврилюк, Ю.А. Леконцев, С.Д. Абрамов. – Тула: АССОД, 1997. – 216 с.

## СИНТЕЗ ПОЛИЭТИЛГЛИОКСИЛАТА, ЕГО ОЧИСТКА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ

А.В. Павленко, В.В. Ботвин, А.Д. Латыпов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова, 49, 634028

E-mail: asdjr@mail.ru

## SYNTHESIS OF POLYETHYLGLYOXYLATE, ITS PURIFICATION AND IDENTIFICATION

A.V. Pavlenko, V.V. Botvin, A.D. Latypov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Arkadi Ivanov str., 49, 634028

E-mail: asdjr@mail.ru

**Abstract.** *This research is devoted to synthesis of polyethylglyoxylate (PEtG) by anionic polymerization. The structure and molecular weight characteristic of PEtG are studied by IR-spectroscopy and gel-permeation chromatography. Obtained PEtG had a low value of  $M_w$  because of presence of oligomeric ethylglyoxylate which lead to the termination of growing polymer.*

**Введение.** Полимеры, полученные из альдегидов как катионной, так и анионной полимеризацией, имеют структуру полиацеталей. Среди функциональных замещенных полиальдегидов особый интерес представляют полиалкилглиоксилаты как малоизученный класс биоразлагаемых полимеров. Этилглиоксилат (ЭтГ) – вещество, активно используемое в органическом синтезе, в частности, как мономер для получения высокомолекулярного полиэтилглиоксилата (ПЭтГ) методом ионной полимеризации. По завершении синтеза ПЭтГ должен быть стабилизирован введением ограничителей цепи для образования термически стабильного продукта, который без устойчивых концевых групп разлагается даже при комнатной температуре [1, 2].

ПЭтГ применяют как компонент моющих средств и в качестве комплексообразующего агента, которым можно заменить токсичный триполифосфат натрия. Также ПЭтГ может быть помещен в организм человека как компонент медицинского изделия, так как при деградации он разлагается на нетоксичные промежуточные продукты: глиоксальевую кислоту и этанол. Другая перспективная область применения ПЭтГ – использовании его как полимерной матрицы для контролируемого высвобождения лекарственных форм [3].

К сожалению, широкое применение ПЭтГ сильно ограничено из-за низкой молекулярной массы синтезированных полимеров, что связано с особыми требованиями к чистоте исходных мономеров. Так, даже в свежеперегнанном ЭГ присутствуют примеси его олигомеров, которые влияют на процесс полимеризации [3]. В связи с этим, поиск способов получения ПЭтГ с контролируемыми свойствами является актуальной задачей. Целью настоящей работы являлось получение полиэтилглиоксилата с высокой молекулярной массой и его идентификация серией физико-химических методов.

**Материалы и методы исследования.** ПЭтГ получали методом анионной полимеризации. Предварительно проводили очистку растворителя и инициатора. Дихлорметан кипятили с фосфорным

ангидридом с последующей перегонкой. Триэтиламин перегоняли над КОН. Раствор ЭтГ в толуоле (50 масс. %) нагревали при пониженном давлении для удаления растворителя. Для очистки ЭтГ от олигомеров его деполимеризовали над фосфорным ангидридом при 110 °С и 50 мбар. Исходный и очищенный ЭтГ анализировали методами ГХ/МС и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии. Полимеризацию очищенного ЭтГ проводили в среде дихлорметана при -20 °С в атмосфере  $\text{N}_2$  в присутствии триэтиламина в качестве инициатора. Через 1 час в систему вносили фенилизоцианат для обрыва цепи и дибутилдилаурат олова в качестве катализатора.

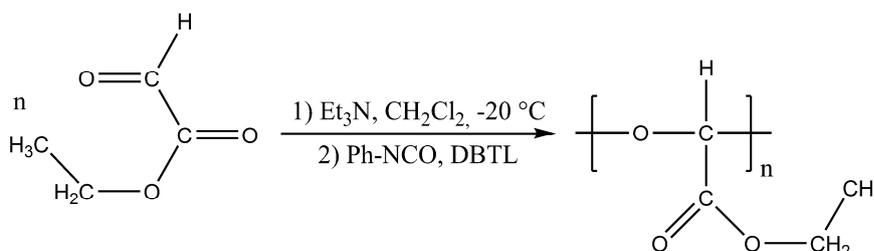


Рис. 1. Схема полимеризации ЭтГ

Полученный ПЭтГ высаживали в гексан. Далее полимер сушили в вакууме при 30 °С в течение 48 часов и затем анализировали методами ГПХ и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии.

**Результаты.** На рисунке 2 представлен ЯМР  $^1\text{H}$  спектр ЭтГ, полученного в процессе деполимеризации.

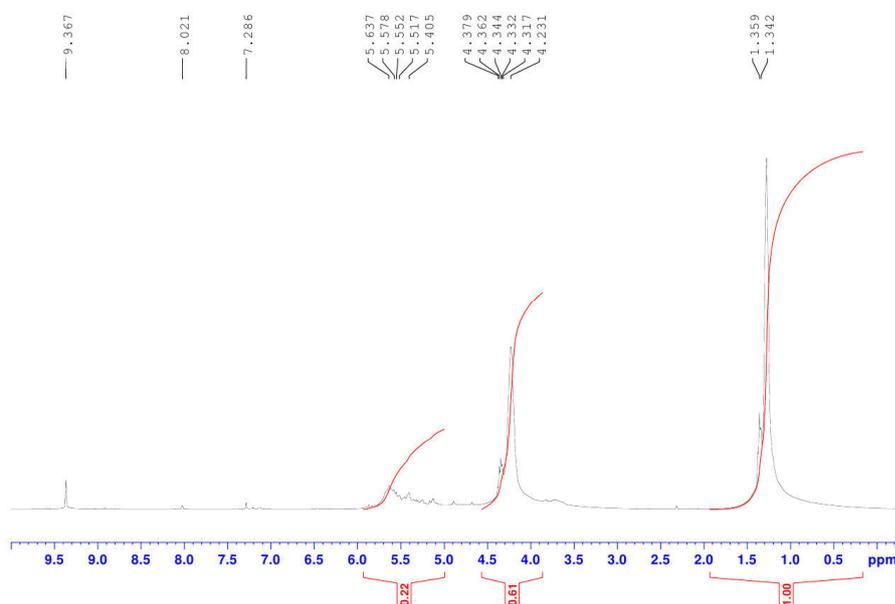


Рис. 2. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр ЭтГ

ЯМР спектр содержит сигналы протонов метильной группы в области 1,2-1,3 ppm, сигналы протонов метиленовой группы в области 4,2-4,3 ppm, а также сигнал протона карбонильной группы в области 9,4 ppm, относящиеся к мономерному ЭтГ. Кроме того, в спектре присутствуют сигналы 1,3-1,4 ppm и 4,3-4,4 ppm с низкой интенсивностью, которые соответствуют олигомерам ЭтГ.

В ходе анионной полимеризации получен вязкий продукт желтого цвета. На рисунке 3 представлен ИК-спектр пересаженного и высушенного в вакууме ПЭтГ.

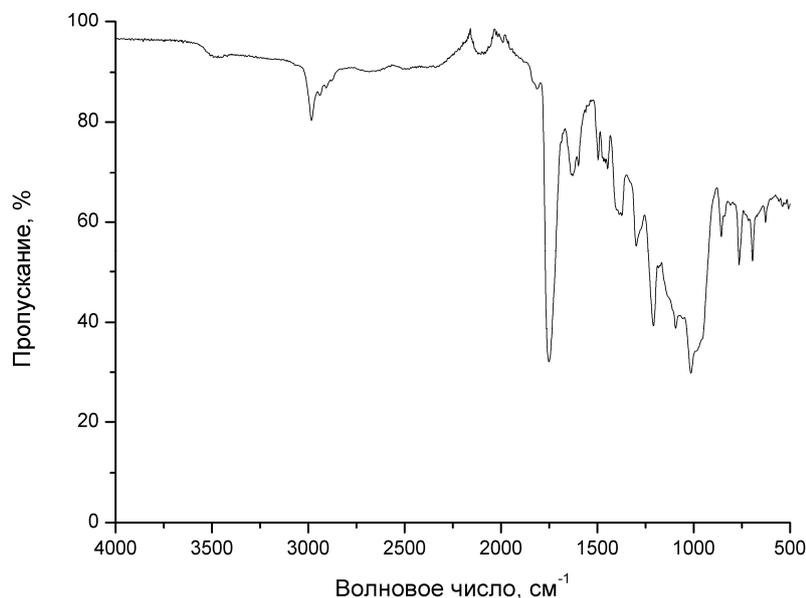


Рис. 3. ИК спектр ПЭтГ

В ИК-спектре ПЭтГ присутствуют полосы поглощения в области 3000-2900  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связей С–Н в метильной и метиленовой группах, полоса поглощения при 1760  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям карбонильной группы и набор полос в области 1200-1050  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся к сложноэфирной группе. Результаты ГПХ показали, что синтезированный ПЭтГ имеет среднемассовую молекулярную массу 1400 г/моль и полидисперсность, равную 1,4. Низкое значение молекулярной массы ПЭтГ обусловлено недостаточной чистотой исходного мономера, который из-за своей высокой реакционной способности склонен к образованию олигомеров, приводящих к обрыву растущей цепи полимера.

**Заключение.** В ходе работы синтезирован полиэтилглиоксилат методом анионной полимеризации в растворе. Полученный образец имеет низкое значение среднемассовой молекулярной массы, что связано с наличием примесей в исходном этилглиоксилате, образующихся вследствие олигомеризации мономера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belloncle B. Study of the in vitro degradation of poly(ethyl glyoxylate) // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – V. 93. – P. 1151–1157.
2. Burel F. Synthesis and characterization of poly(ethyl glyoxylate) – a new potentially biodegradable polymer // e-Polymers. – 2003. – V. 38. – P. 4959-4964.
3. Fan B. Polyglyoxylates: A Versatile Class of Triggerable Self-Immulative Polymers from Readily Accessible Monomers // JACS. – 2014. – V. 136. – P. 10116–10123.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ YSZ-КЕРАМИКИ  
ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

В.Д. Пайгин, Т.Р. Алишин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [vpaygin@mail.ru](mailto:vpaygin@mail.ru)

**EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON PROPERTIES OF TRANSPARENT YSZ-CERAMICS  
PREPARED BY SPARK PLASMA SINTERING**

V.D. Paygin, T.R. Alishin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [vpaygin@mail.ru](mailto:vpaygin@mail.ru)

***Abstract.** Transparent yttria-stabilized zirconia (YSZ) ceramics were sintered with the spark plasma sintering (SPS) method at different temperatures. The influence of sintering temperature (1200 - 1400°C) on the ceramics microstructure and mechanical properties was investigated and discussed.*

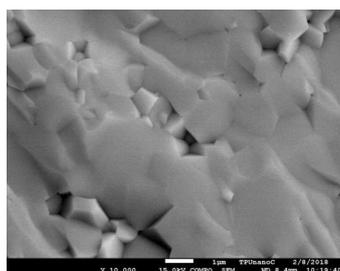
**Введение.** Диоксид циркония находит широкое применение в различных областях науки и техники. Он сочетает в себе высокие механические и эксплуатационные свойства, такие как высокая твердость и ударная вязкость, низкая теплопроводность, химическая инертность до температуры 2000°C. Добавление оксида иттрия (от 8 мол.%) позволяет стабилизировать диоксид циркония в высокотемпературной кубической модификации и приводит к возникновению кислородных вакансий. Это улучшает ионную проводимость и делает возможным применение стабилизированного  $ZrO_2$  в качестве электролита для твердотельных топливных элементов. В настоящее время большой интерес вызывает прозрачная керамика на основе кубического иттрий-стабилизированного диоксида циркония (YSZ) благодаря уникальным оптическим свойствам [1-5]. Она обладает высоким значением показателя преломления ( $\approx 2,2$ ) и прозрачностью для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн (от ближней ультрафиолетовой области до ближней инфракрасной (ИК) области спектра включительно). Таким образом, прозрачная YSZ-керамика является перспективным материалом для оптического приборостроения, сочетающим в себе высокие оптические, механические и эксплуатационные свойства [4].

В настоящее время для получения прозрачной керамики, в том числе на основе  $ZrO_2$ , используется метод электроимпульсного плазменного спекания (SPS). Он позволяет получить высокоплотную керамику с комплексом высоких оптических, механических, эксплуатационных свойств и субмикронным размером зёрен. В настоящее время изучено влияние некоторых параметров SPS-спекания на оптические свойства прозрачной YSZ-керамики, что подробно описано в обзорных работах [4, 5]. Зависимость механических свойств такой керамики от параметров электроимпульсного плазменного спекания остается малоизученной. В связи с чем целью данной работы является изучение влияния температуры SPS-спекания на структурные и механические свойства прозрачной керамики YSZ-керамики.

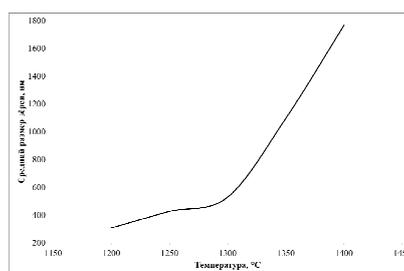
**Материал и методики экспериментов.** Керамика на основе  $ZrO_2$  была получена методом электроимпульсного плазменного спекания на установке SPS-515S (SPS SYNTEX INC., Япония) из коммерческого нанопорошка диоксида циркония (TZ-10YS, Tosoh Corp., Япония) стабилизированного в кубической модификации 10 мол.% оксида иттрия. Процесс проводили в вакууме при остаточном давлении не более  $10^{-3}$  Па в диапазоне температур 1200 – 1400°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Давление подпрессовки порошка в графитовой пресс-форме в ходе спекания изменялось с 20 до 100 МПа. Продолжительность изотермической выдержки при максимальной температуре составляла 10 минут.

В результате электроимпульсного плазменного спекания были получены прозрачные керамические образцы цилиндрической формы диаметром 14 мм, высотой около 1,5 мм. Плотность образцов была определена измерением массы и линейных размеров. Дальнейшие исследования проводили после механической полировки торцевых поверхностей. Исследование микроструктуры керамики проводили на поверхности её скола с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM 7500FA (JEOL, Япония) и свободно-распространяемого программного обеспечения “ImageJ”. Исследование оптических свойств образцов проводилось с использованием двухлучевого сканирующего спектрофотометра СФ-256 УВИ (рабочий диапазон 190-1100 нм). Микротвёрдость керамики исследовали методом индентирования алмазной пирамидкой Виккерса по стандартной методике на ультрамикротвердомере DУН-211S (Shimadzu, Япония) при нагрузке 1,96 Н. Расчёт коэффициента вязкости разрушения  $K_{Ic}$  на основе измерения длин радиальных трещин, образующихся при индентировании, проводили по формуле Ниихара [6].

**Результаты исследования и их обсуждение.** Анализ структурной морфологии полученных образцов, выполненный по результатам СЭМ, установил преимущественно транскристаллитный характер разрушения керамики, свидетельствующий о высокой прочности межзеренных границ. Повышение температуры SPS-спекания с 1200°C до 1400°C приводит к увеличению средних размеров зерна с 307 нм до 1,766 мкм, а рост зёрен происходит по экспоненциальному закону (рисунок 1).



(а)



(б)

Рис. 1. – (а) СЭМ-изображение поверхности скола YSZ-керамики спекенной при температуре 1400°C;  
(б) Зависимость среднего размера зерна от температуры спекания

Результаты измерения оптических и механических свойств полученных образцов YSZ-керамики представлены в таблице.

На рисунке 2 представлены зависимости микротвёрдости и коэффициента вязкости разрушения от температуры спекания. Кривые носят немонотонный характер. В исследованном температурном диапазоне микротвёрдость изменяется с 13,16 до 13,70 ГПа, при этом максимум - 15,14 ГПа, наблюдается при температуре 1250°C. Значение коэффициента вязкости разрушения изменяется с 2,67 до 3,11 МПа·м<sup>1/2</sup>. Максимальное значение наблюдается при температуре 1200°C.

Таблица 1

## Характеристики полученных образцов YSZ-керамики

t, °C	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	D<ср. зерна>, нм	Hv, ГПа	K <sub>Ic</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>	T <sub>RT</sub> на $\lambda=1100$ нм, %
1200	5,42	307	13,16±0,93	3,11±0,06	0,06
1250	5,76	425	15,14±0,79	2,67±0,05	43,24
1300	5,68	528	14,86±0,82	2,84±0,05	47,93
1350	5,57	1096	14,23±1,11	2,88±0,06	9,371
1400	5,69	1766	13,70±0,62	2,98±0,06	25,32

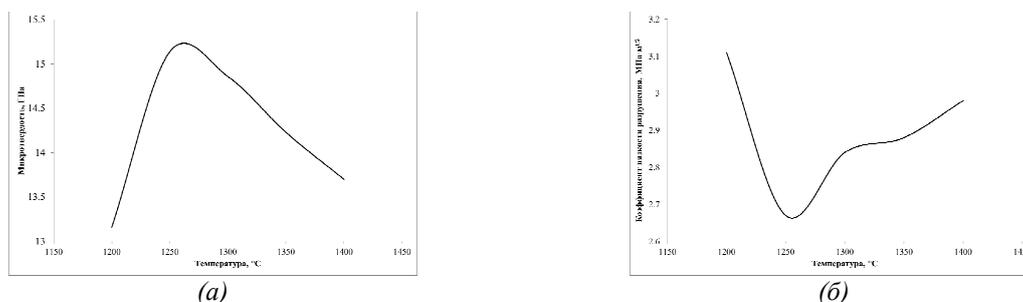


Рис. 2 – Зависимость твердости (а) и коэффициента вязкости разрушения (б) от температуры спекания YSZ-керамики

**Заключение.** Получены образцы прозрачной YSZ-керамики. Исследовано влияние температуры на их структурные и механические свойства. Показано, что YSZ-керамика прозрачная в ИК-области спектра ( $T_{RT} \lambda=1100 \text{ нм} \approx 48\%$ ), с высокими механическими свойствами (Значение микротвёрдости -  $14,86 \pm 0,82$  ГПа, коэффициента вязкости разрушения -  $2,84 \pm 0,05$  МПа·м<sup>1/2</sup>), может быть получена при температуре 1300 °C. микротвёрдость керамики, обладающей наилучшим значением коэффициента светопропусканием составляет  $14,86 \pm 0,82$  ГПа, коэффициента вязкости разрушения -  $2,84 \pm 0,05$  МПа·м<sup>1/2</sup>.

Исследование выполнено на базе «Нано-Центра» Национально исследовательского Томского политехнического университета, при поддержке Российского научного фонда, проект № 17-13-01233. Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Двилису Э.С. за обсуждение полученных результатов и ценные рекомендации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lei L., Fu Z., Wang H., Lee S.W., Niihara K. Transparent yttria stabilized zirconia from glycine-nitrate process by spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P. 23 - 28.
2. Peuchert U., Okano Y., et al. Transparent cubic-ZrO<sub>2</sub> ceramics for application as optical // *Journal of European Ceramic Society*. – 2012. – V. 38. – P. 23 - 28.
3. Anselmi-Tamburini U., Woolman J.N., Munir Z.A. Transparent nanometric cubic and tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed electric current sintering // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – V. 17. – P. 3267 - 3273.
4. Wang S.F., et al. Transparent ceramics: processing, materials and applications // *Progress in Solid State Chemistry* – 2013. - Vol. 41. - P. 20-53.
5. Качаев А.А., Гращенков Д.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С. Ст., Хасанов О.Л. Оптически прозрачная керамика (Обзор) // *Стекло и керамика*. – 2016. - №4. – С. 3-10.
6. Niihara, K., Morena, R. Hasselman, D.P.H. Evaluation of K<sub>Ic</sub> of brittle solids by the indentation method with low crack-to indent ratios // *Journal of Materials Science Letters*. – 1982. - V.1. - P.13 – 16.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ ВЫСОКОДЕФЕКТНОГО  
ДИОКСИДА ТИТАНА**

А.В. Палатова, Е.Д. Фахрутдинова

Научный руководитель: доцент, канд. физ.-мат. наук В.А. Светличный

Сибирский физико-технический институт Национальный исследовательский Томский

государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [palatova@spti.tsu.ru](mailto:palatova@spti.tsu.ru)

**STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF HIGHLY DEFECTIVE TITANIUM DIOXIDE  
POWDER**

A.V. Palatova, E.D. Fakhrutdinova

Scientific Supervisor: Ph.D. V.A. Svetlychnyi

Siberian Physical-Technical Institute Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [palatova@spti.tsu.ru](mailto:palatova@spti.tsu.ru)

***Abstract.** This work is devoted to study of the optical properties of highly defective titanium dioxide powder prepared via pulsed laser ablation of metallic titanium in water and peroxide water solution. Materials absorbs intensively in the visible range of spectrum. This additional absorption is due to the presence of defects of various nature in the structure of TiO<sub>2</sub>.*

**Введение.** Диоксид титана является одним из востребованных фотокатализаторов благодаря высокой фотокоррозионной устойчивости, малой стоимости и каталитической активности, но у данного вещества есть недостатки: низкая квантовая эффективность и ограниченная ультрафиолетом (УФ) спектральная область поглощения. Поэтому сенсibilизирование диоксида титана к фотонам низкой энергии без потери его активности является одним из актуальных направлений в последнее время.

Известно, что способ синтеза TiO<sub>2</sub> имеет большое влияние на структуру и оптические свойства материала. Используя различные методы синтеза, а также последующие обработки материала, можно варьировать размер частиц, их форму, морфологию и фазовый состав. Ранее нами было установлено, что TiO<sub>2</sub>, полученный методом импульсной лазерной абляции (ИЛА), имеет интенсивное поглощение в видимой области. Интенсивное поглощение связано с наличием дефектных состояний различной природы в структуре, от которых, как известно, зависит фотокаталитическая активность материала.

Данная работа связана с исследованием оптических свойств нанодисперсного порошка диоксида титана, полученного методом ИЛА в воде и в водном растворе перекиси водорода (1%).

**Материалы и методы исследования.** Синтез нанопорошков TiO<sub>2</sub> проводился в 2 этапа. На первом этапе методом импульсной лазерной абляции объемной мишени Ti (99,9 % чистоты, размеры 10×25×1 мм) в воде был получен коллоидный раствор. На втором этапе коллоидный раствор подвергался сушке. Для ИЛА использовалось излучение основной гармоники (1064 нм) Nd:YAG лазера (LOTIS ТП, модель LS2131M-20), энергия импульса до 180 мДж. Длительность импульсов и частота составляли 7 нс и 20 Гц соответственно.

Часть образцов подвергалась термообработке в муфельном шкафу при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С. Условные обозначения, принятые далее: w-TiO<sub>2</sub>, w-200, w-400, w-600, w-800, w-1000 для TiO<sub>2</sub>, полученного в воде. Аналогично для TiO<sub>2</sub>, полученного в растворе перекиси: p-TiO<sub>2</sub>, p-200, p-400, p-600, p-800, p-1000.

**Результаты.** Установлено, что полученные нанопорошковые материалы преимущественно состоят из частиц размером 5 – 10 нм и крупных частиц до 80 нм.

На рисунке 1а и 1б представлены спектры диффузного отражения образцов до и после термообработки. Из представленных спектров видно, что материалы полученные, как в воде, так и в водном растворе перекиси обладают интенсивным поглощением в видимой области спектра, которое уменьшается с увеличением температуры прокаливания. Образцы, полученные в воде, проявляют более интенсивное поглощение, чем аналогичные образцы, полученные в растворе перекиси. Это можно связать с тем, что при синтезе в воде структура TiO<sub>2</sub> больше подвержена дефектности [1, 2].

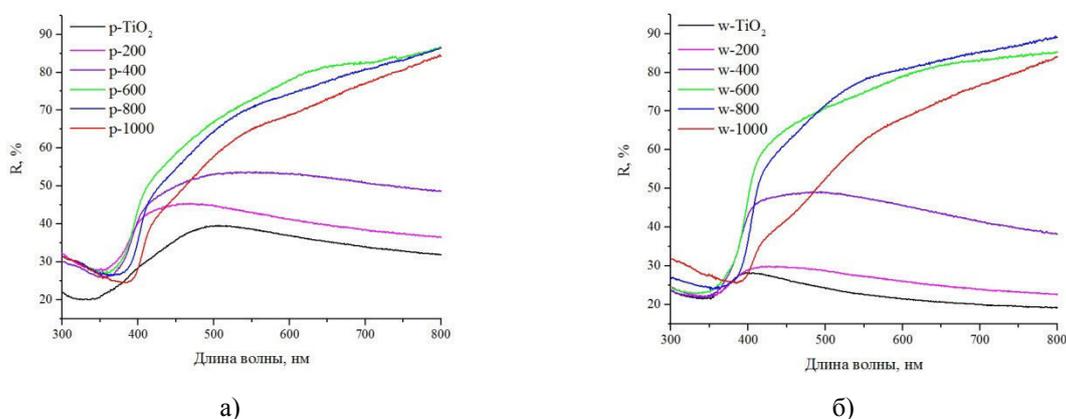


Рис. 1 Спектры поглощения TiO<sub>2</sub>, полученного в воде (а) и в растворе перекиси (б)

Для исследования природы дефектов в структуре были получены спектры фотолюминесценции. Установлено, что все материалы обладают достаточно широкой полосой люминесценции в области 450-740 нм. Для примера на рис. 2 приведен спектр эмиссии образца, полученного в воде при длине волны возбуждения  $\lambda=405$  нм [3].

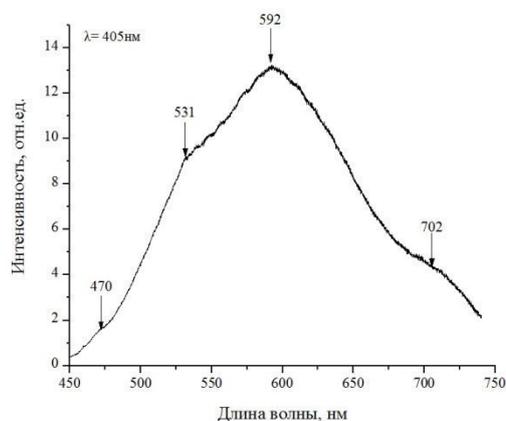


Рис. 2 Спектр фотолюминесценции образца w-200

Полоса люминесценции с максимумом в области 470 нм (2,64 эВ) возникает при не прямых запрещенных зонных рекомбинационных процессах. Также данная полоса может быть отнесена к экситонам, локализованным на октаэдрах  $\text{TiO}_6$  [4]. Полосу люминесценции с максимумом в области 531 нм (2,33 эВ) относят к, так называемым, F центрам, то есть к вакансиям по кислороду с двумя захваченными электронами. Интенсивная полоса с максимумом при 592 нм (2,09 эВ) обусловлена наличием вакансий по кислороду с одним захваченным электроном –  $F^+$  центр [5]. Полосы в области 600-680 нм возможно наблюдать при переносах носителей заряда связанные с дефектными состояниями в диоксиде титана интерпретация которых до сих пор вызывает дискуссию. Полосу люминесценции с максимумом в области 702 нм (1,77эВ) относят к  $F^{2+}$  центрам, то есть к вакансиям по кислороду с двумя захваченными электронами [5].

Дефектные состояния типа  $F^+$  и  $F^{2+}$  центры могут выступать в качестве ловушек, связывающих фотовозбужденные электроны, и могут продлевать время жизни фотогенерированных носителей заряда, препятствуя их рекомбинации. Что должно благотворно сказываться на фотокаталитическом процессе в целом. Установлено, что при увеличении температуры прокаливанию образцов происходит уменьшение количества дефектных состояний, что оказывает влияние на интенсивность полос фотолюминесценции.

**Заключение.** Таким образом, в работе представлен способ получения нанокристаллического диоксида титана, полученного методом импульсной лазерной абляции металлического титана в воде и водном растворе перекиси (1%). Данные материалы имеют интенсивное поглощение в видимой области спектра, которое уменьшается с увеличением температуры обработки. По спектрам фотолюминесценции установлена природа дефектных состояний. Определено, что интенсивное поглощение в видимой области связано с наличием вакансий по кислороду различного типа: F,  $F^+$ ,  $F^{2+}$  центров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choudhury B. Shallow and deep trap emission and luminescence quenching of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on Cu doping // Applied Nanoscience. – 2014. – V. 4. – P. 499–506.
2. Tompsett G.A. The Raman spectrum of brookite,  $\text{TiO}_2$  (Pbca,  $Z = 8$ ) // Journal of Raman Spectroscopy. 1995. – V. 26. – P. 57-62.
3. Tengvall P. FT-Raman spectroscopic studies of the degradation of titanium peroxy gels made from metallic titanium and hydrogen pyroxide // Journal of colloid and interface science. 1993. – V. 160. – P. 10-15.
4. Serpone N. Second generation visible-light-active photocatalysts: preparation, optical properties, and Consequences of Dopants on the Band Gap Energy of  $\text{TiO}_2$  // Chapter 3 In Book Environmentally Benign Photocatalysts. 2010, P.757
5. Choudhury B. Tailoring luminescence properties of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles by Mn doping // Journal of Luminescence, 2013. – V. 136. – P. 339-346.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Р.В. Петров, С.И. Решетников

Научный руководитель: в.н.с., д.х.н. С.И. Решетников

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: [petrov@catalysis.ru](mailto:petrov@catalysis.ru)

**STUDY OF REGULARITIES OF OXIDATIVE METHANE COUPLING OVER Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST**

R.V. Petrov, S.I. Reshetnikov

Scientific Supervisor: Dr. S.I. Reshetnikov

Boreskov institute of catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Akademica Lavrentieva str., 5, 630090

E-mail: [petrov@catalysis.ru](mailto:petrov@catalysis.ru)

***Abstract.** Based on experimental data obtained at low conversions over Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the scheme of the methane conversion into CO<sub>x</sub> and C<sub>2</sub>-hydrocarbons was clarified. It is shown that the formation of these products occurs by parallel routes.*

**Введение.** Перспективными процессами прямой переработки метана (минуя стадию получения синтез-газа) являются синтез метанола, синтез формальдегида, ароматизация метана, а также окислительная конденсация метана (ОКМ). В процессе ОКМ основными целевыми продуктами являются этан и этилен. Производство этилена является одним из основных нефтехимических процессов. Ежегодно в мире производится около 156 млн тонн этилена в год, и ежегодный темп роста составляет около 4,5% [1]. Возрастание спроса на этилен превышает прирост объёмов его производства, что, вместе с повышением стоимости нефтяного сырья, ведет к увеличению цен на этот продукт. В процессе ОКМ метан при высоких температурах (> 550°C) окисляется на катализаторах с образованием целевых продуктов: этана и этилена, и побочных – оксидов углерода [2, 3]. Целевые продукты также участвуют в процессах окисления с образованием монооксида и диоксида углерода. Поскольку процесс ОКМ является гомогенно-гетерогенным, то проведение экспериментальных исследований по выявлению закономерностей протекания ОКМ на различных гетерогенных катализаторах является актуальной задачей.

Целью работы являлось исследование влияния температуры и времени контакта на закономерности протекания процесса ОКМ на катализаторе Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, уточнение схемы образования продуктов реакции.

**Экспериментальная часть.** Экспериментальные исследования по определению конверсий метана и кислорода и селективностей по продуктам (этан, этилен, монооксид и диоксид углерода) в реакции окислительной конденсации метана изучали в проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Смесь реагентов (CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> в N<sub>2</sub>) из баллона через регулятор расхода газа поступала в реактор с катализатором при давлении, близком к атмосферному. Реактор из кварца обогревался высокотемпературной электропечью с кипящим слоем песка. После реактора отбирали пробы

реакционной смеси, которые в режиме *on-line* поступали на хроматографический анализ. В качестве газа носителя использовался гелий. Исследования в процессе ОКМ проводили в следующих условиях: температура  $T = 450\text{--}650^\circ\text{C}$ , давление  $P = 0,1$  МПа, загрузка катализатора 0,5 мл, соотношение  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4$  в метан-воздушной смеси и время контакта 0,02–0,06 секунд.

**Результаты.** По данным экспериментальных исследований конверсии кислорода и метана увеличиваются с ростом температуры, селективности по этану и этилену увеличиваются, а селективность по монооксиду углерода снижается (рис. 1). При этом селективность по этану начинает увеличиваться при более низкой температуре, чем селективность по этилену (рис. 1Б). Это указывает на то, что первичным продуктом в процессе ОКМ является этан, из которого дегидрированием и окислительным дегидрированием образуется этилен [4].

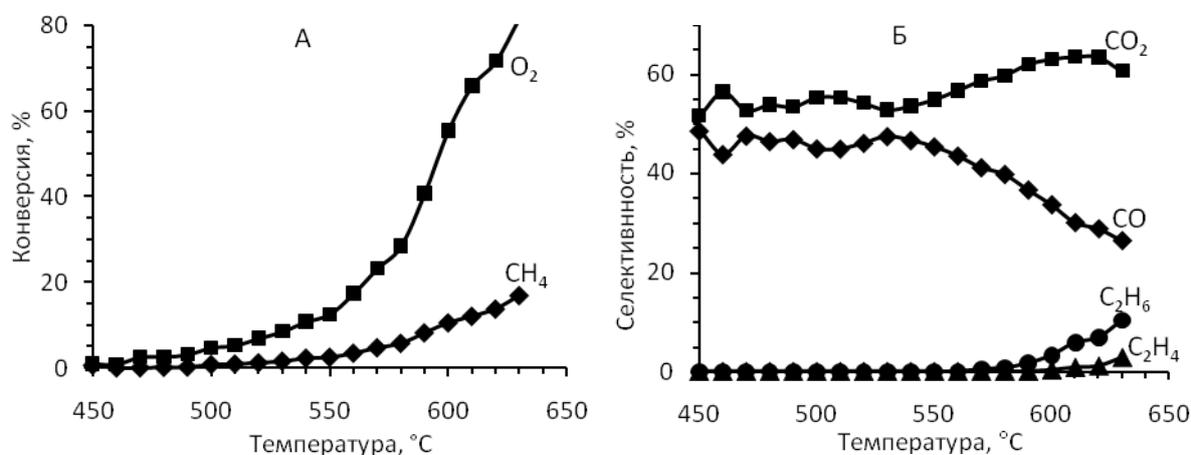


Рис. 1. Зависимости конверсии кислорода и метана (А) и селективностей продуктов (Б) от температуры при времени контакта 0,06 с

В области низких конверсий метана при постоянной температуре (500°C) с увеличением конверсии метана селективности по монооксиду и диоксиду углерода не меняются (рис. 2), что согласуется с данными [5, 6].

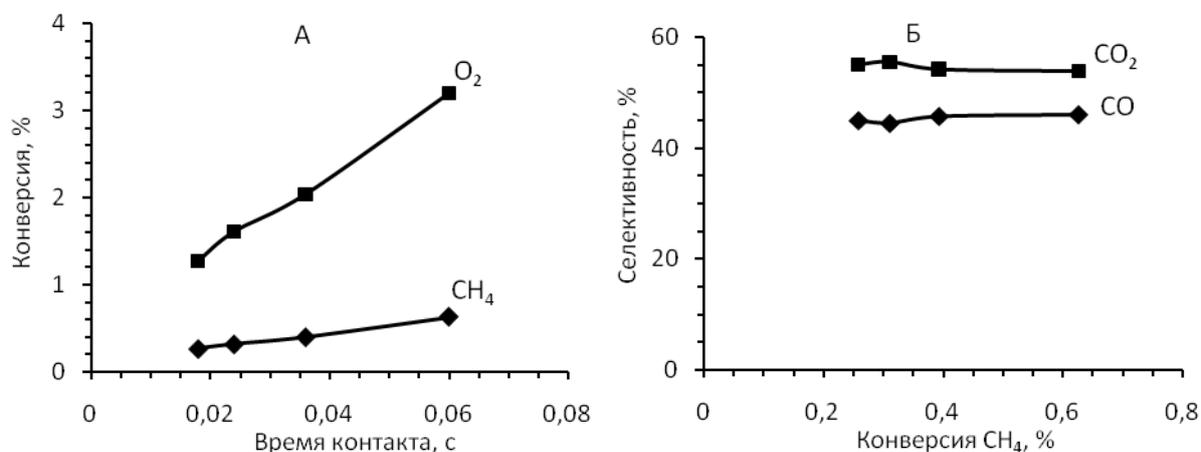


Рис. 2. Зависимости конверсии кислорода и метана (А) от времени контакта и селективностей продуктов от конверсии метана (Б) при температуре 500°C

Соответственно, оксиды углерода являются первичными продуктами ОКМ наряду с этаном. При этом в гомогенном газофазном окислении всегда раньше появляется CO, а CO<sub>2</sub> образуется главным образом последовательно в результате реакций CO с кислородсодержащими радикалами и молекулами O<sub>2</sub>. Это означает, что на поверхности катализатора могут протекать процессы, приводящие к образованию диоксида углерода, и существовать активные центры, ответственные за глубокое окисление [4].

Для оценки равновесных концентраций был проведен термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе ОКМ в результате взаимодействия метана с кислородом. Расчетами показано, что равновесное содержание C<sub>2</sub>-углеводородов (этан, этилен) в исследуемом диапазоне изменения температуры и начальных концентраций метана и кислорода в сумме составляло незначительную величину – менее 0,1%. Учитывая, что при каталитическом окислении метана концентрация C<sub>2</sub> более чем на порядок превышает полученное равновесное значение, это позволяет утверждать, что использование катализатора позволяет более селективно проводить окисление метана в целевые продукты: этан и этилен.

**Заключение.** На основе экспериментальных данных, полученных в области низких конверсий установлено, что первичными продуктами окисления метана являются этан и оксиды углерода, а этилен образуется в результате дегидрирования этана по различным реакциям. Показано, что использование катализатора, в частности Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, позволяет более селективно проводить окисление метана в C<sub>2</sub>-углеводороды по сравнению с их равновесными концентрациями.

**Благодарность.** Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0004).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bender M. An Overview of Industrial Processes for the Production of Olefins – C<sub>4</sub> Hydrocarbons // ChemBioEng Reviews. – 2014. – Volume. 1. – P. 136-147.
2. Onsager O.T., Lodeng R., Soraker P., Anundskaas A., Helleborg B. The homogeneous gas phase oxidation of methane and the retarding effect of basic/inert surfaces // Catalysis Today. – 1989. – Volume. 4. – P. 355-363.
3. Pitchai R., Klier K. Partial Oxidation of Methane // Catalysis Reviews - Science and Engineering. – 1986. – Volume. 28. – № 1. – P. 13-88.
4. Ломоносов В.И., Синев М.Ю. Механизм и кинетика процесса окислительной конденсации метана // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57. – № 5. – С. 652–684.
5. Daneshpayeh M., Khodadadi A., Mostoufi N., Mortazavi Ya., Sotudeh-Gharebagh R., Talebizadeh A. Kinetic modeling of oxidative coupling of methane over Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst // Fuel Processing Technology. – 2009. – Volume. 90. – P. 403-410.
6. Махлин В.А., Подлесная М.В., Дедов А.Г., Локтев А.С., Тельпуховская Н.О., Моисеев И.И. Окислительная димеризация метана: кинетика, математическое моделирование и оптимизация процесса на La/Ce катализаторах // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 5. – С. 73–79.

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИТО

А.Е. Петрюк, А.А.Чистоедова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. С.В. Смирнов

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050

E-mail: petryuk.alena.325@mail.ru

## OPTICAL PROPERTIES OF ITO FILMS

A.E. Petryuk, A.A. Chistoedova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.V. Smirnov

Tomsk State University of Control System and Radioelectronics,

Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: petryuk.alena.325@mail.ru

***Abstract.** This article describes the optical properties of ITO films obtained by magnetron sputtering. Transmittance and reflection spectra in the infrared wavelength range were studied.*

**Введение.** ИТО (indium tin oxide) – оксид индия, легированный оловом, представляющий собой проводящий материал электронного типа проводимости, который сочетает в себе высокую электропроводность и прозрачность в видимом диапазоне [1].

В настоящее время покрытия на основе оксида индия-олова используются для создания светодиодов ИК-диапазона. Благодаря способности отражать ИК-излучение пленки оксида индия-олова можно использовать в теплозащите. Такие покрытия наносят на автомобильные и авиационные стёкла в качестве нагревательных элементов для предотвращения обледенения и запотевания [1, 2].

Целью работы является исследование оптических свойств пленок ИТО, полученных методом магнетронного распыления. Магнетронное распыление – технология нанесения тонких пленок на подложку с помощью распыления мишени в плазме магнетронного разряда – диодного разряда в неоднородных скрещенных электрическом и магнитном полях [3].

**Материалы и методы исследования.** В качестве образцов для исследования использовались пленки оксида индия, легированного оловом, толщиной 100 нм на подложках из высокоомного монокристаллического кремния. Пленки получали методом магнетронного распыления из компактной мишени на постоянном токе. Распыление производилось в смеси газов аргона и кислорода:

Ar : O<sub>2</sub> = 95% : 5% - образец №1,

Ar : O<sub>2</sub> = 90% : 10% - образец №2,

Ar : O<sub>2</sub> = 85% : 15% - образец №3.

После напыления образцы отжигались в атмосфере азота при температуре 600 °С в течение 25 минут. Исследования оптических свойств проводилось методом Фурье-спектроскопии (спектрометр FT-801, Россия).

**Результаты эксперимента.** Были получены спектры зависимости коэффициентов пропускания и отражения покрытий от частоты в инфракрасном диапазоне. На рисунках 1 – 2 представлены спектры пропускания образцов в ближней и средней области диапазона.

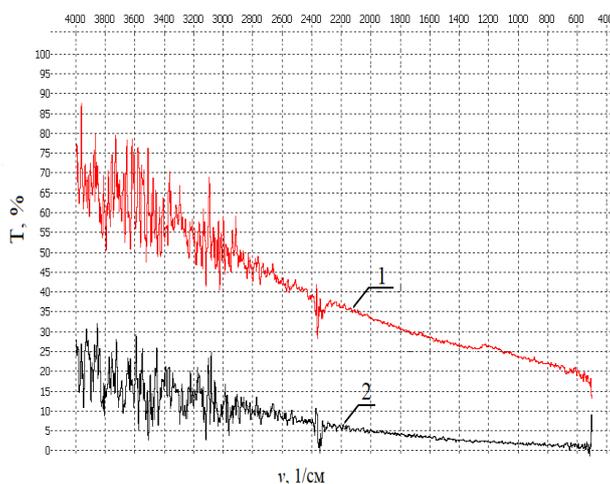


Рис. 1. Спектры пропускания: 1 – образец №1 с содержанием кислорода 5%;  
2 – образец №2 с содержанием кислорода 10%

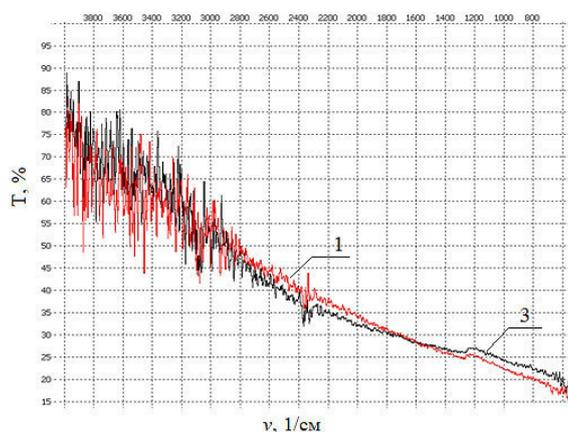


Рис. 2. Спектры пропускания: 1 – образец №1 с содержанием кислорода 5%;  
3 – образец №3 с содержанием кислорода 15%

Из графиков следует, что пленки с большим содержанием кислорода в атмосфере напыления обладают большим коэффициентом пропускания и большей прозрачностью. Их значения в видимой области для 1 образца – 70 %, для 2 образца – 25%, для 3 образца – 85%.

Полученные пленки ИТО обладают показателем преломления:  $n=1,97 - 2,06$ .

На рисунках 3 – 4 приведены спектры отражения для образцов №1, №2, №3.

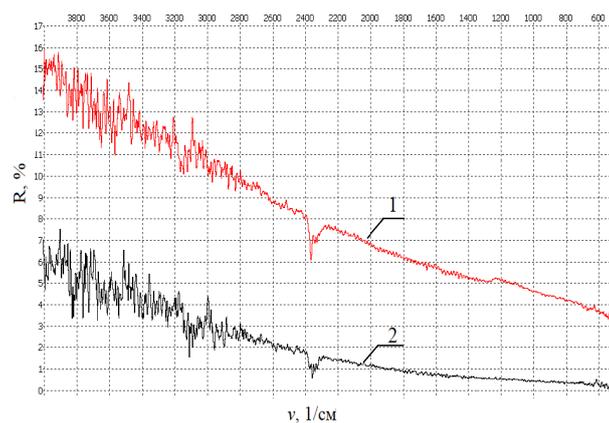


Рис. 3. Спектры отражения: 1 – образец №1 с содержанием кислорода 5%;  
2 – образец №2 с содержанием кислорода 10%

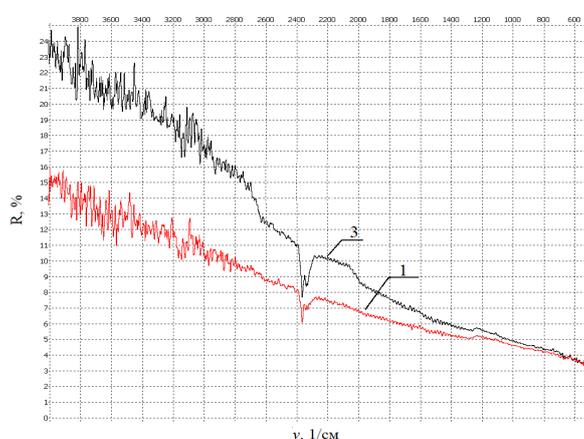


Рис. 4 Спектры отражения: 1 – образец №1 с содержанием кислорода 5%;  
3 – образец №3 с содержанием кислорода 15%

Из графиков можно определить значения коэффициентов отражения для видимой области спектра: для образца №1 – 15%, для образца №2 – 6%, для образца №3 – 24 %. В ближней инфракрасной и видимой области оптического диапазона коэффициент отражения больше, чем в средней ИК-области.

**Заключение.** Полученные пленки ИТО позволяют использовать их в производстве светодиодов ИК-диапазона [2].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Youn J. Kim Effect of oxygen flow rate on ITO thin films deposited by facing targets sputtering / Su B. Jin, Sung I. Kim, Yoon S. Choi // Thin Solid Films. 2010 Vol.518.P.6241.
2. Закирова Р. М. Разработка метода модификации свойств ИТО пленок ионно-лучевой обработкой при реактивном ВЧ магнетронном напылении: дис. ... канд. физ.-мат. наук. 2013. – 128 с.
3. Снежко Н. Ю. Создание и исследование функциональных наноструктурных композиционных покрытий  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  и  $\text{ZrO}_4(\text{Y}_2\text{O}_3)$ : дис. ... канд. физ.-мат. наук. 2014. – 136 с.

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ РАДИАЦИОННЫХ ГОРЕЛОК  
ПРИ СЖИГАНИИ СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ**

Н.С. Пичугин, А.С. Мазной

Научный руководитель: к.т.н. А.С. Мазной

Национально исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: [pichugin.n.s@inbox.ru](mailto:pichugin.n.s@inbox.ru)

**MEASUREMENTS OF EMISSIONS FOR LPG COMBUSTION WITHIN A POROUS CYLINDRICAL  
BURNERS**

N.S. Pichugin, A.S. Maznoy

Scientific Supervisor: A.S. Maznoy

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36., 634050

E-mail: [pichugin.n.s@inbox.ru](mailto:pichugin.n.s@inbox.ru)

***Abstract.** CO and NO<sub>x</sub> emission characteristics of a hollow cylindrical radiation burner operated in the external and internal combustion modes and premixed LPG+air mixtures are experimentally studies. The influence of the pore structure, equivalence ratio, firing rate and burner design are considered.*

**Введение.** Пористые полые цилиндрические горелки могут функционировать в двух режимах: внешнем, когда горение смеси осуществляется вблизи внешней поверхности инфракрасного излучателя, и внутреннем, когда горение протекает во внутренней полости горелки [1]. Если пламя инициируется снаружи горелки, то устанавливается внешний режим, если изнутри горелки – внутренний режим горения. Использование внутреннего режима горения наиболее перспективно, т.к. достигается более высокая температура излучателя, что позволяет получить повышенный радиационный КПД. Ключевой экологический аспект при разработке газовой горелки – снижение выбросов оксидов азота и монооксида углерода [2]. В данной работе рассматривалось влияние поровой структуры излучателя и условий организации горения на параметры эмиссии NO<sub>x</sub> и CO.

**Методика эксперимента.** Исследовалось 3 цилиндрических излучателя в виде полых цилиндров с полусферическим оголовком, диаметром 48 мм, длиной 76 мм и толщиной стенки 8,5 мм, имеющие равную общую пористость ~ 55%, но разные параметры структуры: мелкопористая, среднепористая и крупнопористая – средний размер элементов скелета  $D_E = 600, 1000, 1350$  мкм соответственно. В качестве топлива использовался сжиженный углеводородный газ состава: метан 10,69 об.%, этан 13,82 об.%, пропан 61,66 об.%, остальное (диоксид углерода, бутан, пентан) – 13,83 об.%; низшая теплота сгорания  $H_i = 80,60$  кДж/л. Исследовался диапазон коэффициентов избытка воздуха 1,0-1,4 и диапазон удельных мощностей 160-420 кВт/м<sup>2</sup>. Излучатель крепился открытым торцом на патрубок, через который обеспечивалась подача топливной смеси. Исследовались две конфигурации: с установленным в патрубке распределителем потока и без него. Для определения концентрации O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub> в уходящих газах использовался газоанализатор «Полар» (Промэкоприбор, Россия). С целью избежать подмеса воздуха к продуктам сгорания горелка помещалась внутри кварцевой трубы диаметром 90 мм,

длиной 500 мм. Отбор газовых проб осуществлялся у верхнего торца кварцевой трубы посредством кратковременной установки пробоотборного зонда перпендикулярно движению газового потока. Измеренные концентрации CO и NO<sub>x</sub> (как сумма NO и NO<sub>2</sub>) приводились к концентрациям в неразбавленном воздухе продуктами сгорания в стандартных условиях.

**Экспериментальная часть.** Установлено, что внешний режим горения можно реализовать только на мелкопористой горелке. После инициирования пламени на внешней поверхности среднепористой и крупнопористой горелках в течение 30-60 секунд происходит самопроизвольный проскок пламени и устанавливается внутренний режим горения. На рисунке 1 представлены зависимости эмиссии CO от коэффициента избытка воздуха в различных условиях организации горения. Видно, что во внешнем режиме концентрация CO выше для случая горелки без установленного распределителя потока (рис.1 а,б). Возможно, здесь происходит неравномерное распределение топливной смеси по объему излучателя, что приводит к неравномерному разогреву и образованию зон с низкой температурой пламени. Во внутреннем режиме влияние рассекателя на эмиссию CO не обнаружено – зависимости одинаковы, однако установлено, что влияние оказывает поровая структура горелки (рис.1 в,з,д). Видно, что при удельной мощности 160 кВт/м<sup>2</sup> и 260 кВт/м<sup>2</sup> наименьшие концентрации CO показывает крупнопористая горелка.

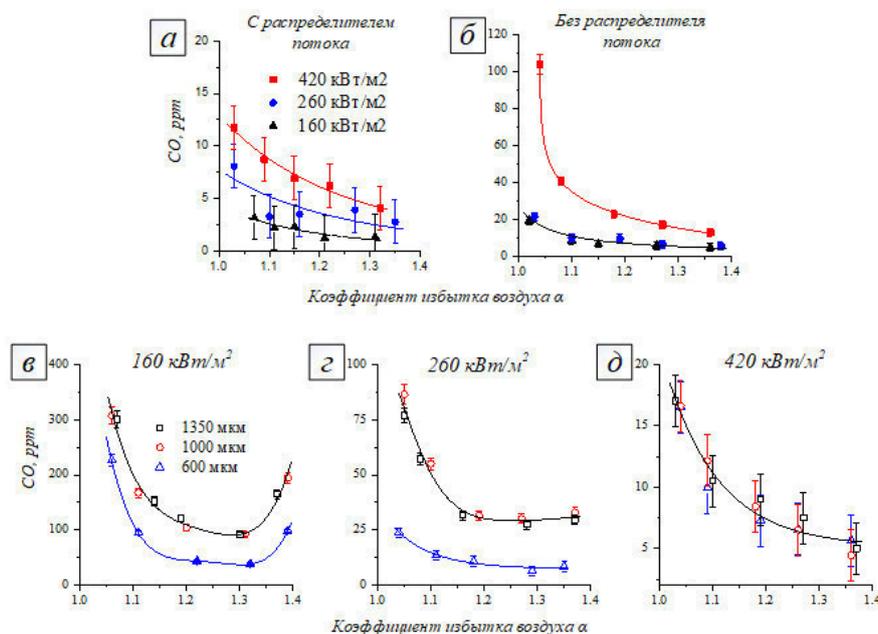


Рис. 1. Зависимости концентрации CO от коэффициента избытка воздуха для разных условий организации горения. Во внешнем режиме горения при различных удельных мощностях с использованием распределителя потока (часть а) и без него (часть б). Во внутреннем режиме горения при различных поровых структурах излучателя и удельных мощностях: 160 кВт/м<sup>2</sup> (часть в), 260 кВт/м<sup>2</sup> (часть з), 420 кВт/м<sup>2</sup> (часть д)

На рисунке 2 представлены зависимости эмиссии NO<sub>x</sub> от коэффициента избытка воздуха в различных условиях организации горения. Установлено, что во внешнем режиме горения рассекатель не оказывает влияния на концентрацию NO<sub>x</sub>, так при мощности в 160 кВт/м<sup>2</sup> концентрация NO<sub>x</sub> менее 20 ppm, при

мощности  $420 \text{ кВт/м}^2$  концентрация  $\text{NO}_x$  в 2-3 раза выше (рис.2 а). Во внутреннем режиме горения в независимости от удельной мощности при коэффициенте избытка воздуха более 1,3 концентрация  $\text{NO}_x$  менее 20 ppm. При снижении  $\alpha$  менее 1,3 концентрация  $\text{NO}_x$  возрастает. Распределитель потока позволяет снизить эмиссию  $\text{NO}_x$  в полтора раза (рис.2 б).

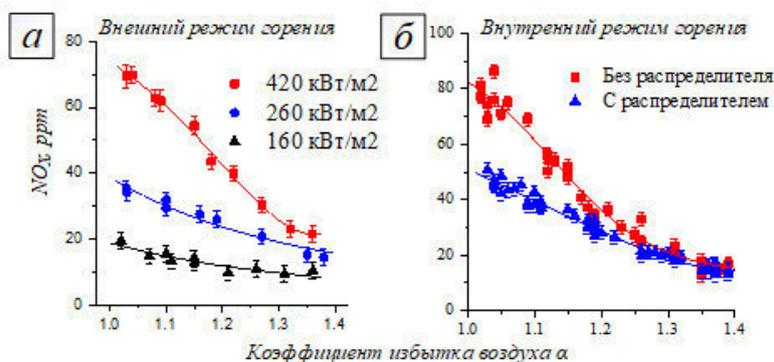


Рис. 2. Зависимости концентрации  $\text{NO}_x$  от коэффициента избытка воздуха для разных условий организации горения. Часть а - во внешнем режиме горения при различных удельных мощностях. Часть б - во внутреннем режиме горения с использованием распределителя потока и без него

**Выводы.** Установлено, что поровая структура излучателя оказывает существенное влияние на эмиссию монооксида углерода при работе горелки во внутреннем режиме. Показано, что использование распределителя потока позволяет существенно улучшать экологические характеристики горения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fursenko R., Maznoy A., Odintsov E., KirDYashkin A., Minaev S., Sudarshan K. Temperature and radiative characteristics of cylindrical porous Ni-Al burners // International Journal of Heat and Mass Transfer - 2016. - V. 98. - P. 277-284.
2. Miller B. G. a., Fossil fuel emission control technologies : stationary heat and power systems. Butterworth-Heinemann, - 2015. - P.232-257.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А.А. Пичугина

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Цыро Л.В.

Сургутский государственный университет,

Россия, Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, г. Сургут, пр. Ленина, 1, 628412

E-mail: [alina.com9@mail.ru](mailto:alina.com9@mail.ru)

## RESEARCH OF THE STRUCTURE OF GALLSTONES BY IR-SPECTROSCOPY METHOD

A.A. Pichugina

Scientific Supervisor: Ph. D. L.V. Tsyro

Surgut State University, Russia, Khanty-Mansiysk autonomous okrug – Ugra, Surgut, Lenin str., 1, 628412

E-mail: [alina.com9@mail.ru](mailto:alina.com9@mail.ru)

***Abstract.** The composition of gallstones was studied by IR spectroscopy. It is shown that it is possible to establish the presence in the gallstones of such compounds as bilirubin and its salts, calcium phosphates, calcium carbonate, which are present in them in small amounts and difficult to determine.*

**Введение.** Одним из наиболее распространенных гастроэнтерологических заболеваний является желчекаменная болезнь, т.е. образование камней в желчном пузыре, (что часто приводит к хирургическому вмешательству) которая является одной из причин хирургического вмешательства. В состав желчных камней входят как органические, так и неорганические вещества, такие как холестерин, билирубин и его соли, карбонат кальция, фосфат кальция и магния [1–3]. Образование камней в желчном пузыре происходит тогда, когда концентрация холестерина или билирубина превышает их растворимость в солях желчных кислот и фосфолипидах, в результате образуется один большой камень или несколько мелких [4, 5]. Желчные камни бывают разными по форме и размерам, кристаллической структуре, а также имеют различный цвет (от кремово-белого до черного), что связано с их разным химическим составом [6]. Исследованию состава желчных камней физико-химическими методами посвящено довольно много работ [7–9]. Однако до сих пор остается открытым вопрос о составе органической составляющей (аморфной части) желчных камней, т.к. такими методами как рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, растровая электронная микроскопия удалось установить лишь их элементный состав и соединения, имеющие хорошо сформированную кристаллическую структуру. Таким образом данное исследование будет полезно для понимания более полного состава желчных камней, которое может быть использовано для поиска путей предотвращения и лечения данной болезни.

**Материалы и методы исследования.** В качестве объектов исследования выступали желчные камни, полученные лапароскопической холецистэктомией. Исследуемые образцы имели светло-желтую окраску со слоистой структурой и размером от 5 до 16 мм. Для исследования состава желчных камней использовали метод ИК-спектроскопии. Для этого желчные камни перетирали до мелкодисперсного состояния и смешивали с KBr для приготовления таблетки. ИК-спектры регистрировали на приборе Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR Spectrometer в диапазоне частот 4000–500 см<sup>-1</sup>.

**Результаты.** На рисунке 1 представлены ИК-спектры желчных камней, согласно которым все исследуемые образцы имеют практически идентичный состав.

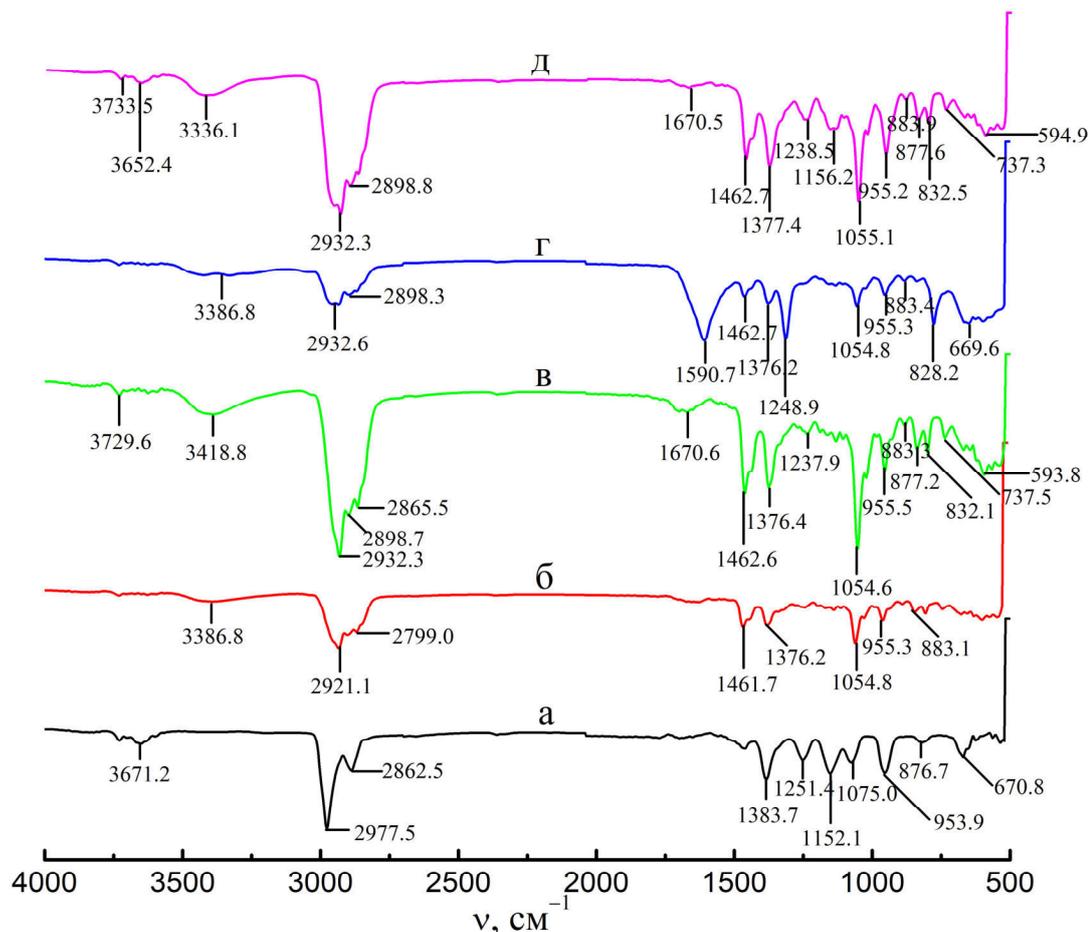


Рис. 1. ИК-спектры желчных камней

Во всех образцах присутствуют широкие полосы поглощения в области колебаний  $3750...3650\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют колебаниям ОН-групп кристаллизационной воды в холестерине. Область колебаний  $3500...3000\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие в структуре исследуемых желчных камней молекулы билирубина, т.к. данная область колебаний соответствует валентным колебаниям пиррольной NH-группы в билирубине. Во всех исследуемых образцах желчных камней на ИК-спектрах присутствует широкий дублет при  $2977...2932$  и  $2899\text{ см}^{-1}$ , который соответствует ассиметричным колебаниям C-H связей в  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -группах холестерина. Колебания в области  $1670\text{ см}^{-1}$  и  $1590\text{ см}^{-1}$  наблюдаемые в ИК-спектрах образцов *в* и *г* характерны для колебаний связей O=C=O в молекуле билирубина, также данная область соответствует валентным колебаниям связей C=O, C-N, C=C в молекуле билирубината кальция. Интенсивная полоса поглощения при  $1462\text{ см}^{-1}$  и полоса поглощения при  $1377\text{ см}^{-1}$  относятся к кольцевой деформации холестерина и деформационным колебаниям C-H связей в  $\text{CH}_2$ -группе холестерина соответственно. Полоса поглощения в области колебаний  $1250...1235\text{ см}^{-1}$  характерна для ассиметричных валентных колебаний COOH-группы в молекуле билирубина, а также для колебаний связей  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\delta(\text{N-H})$  в молекуле билирубината кальция. Область колебаний  $1165...1150\text{ см}^{-1}$ , а также полосы поглощения при  $955\text{ см}^{-1}$  и  $593\text{ см}^{-1}$  указывают на присутствие в структуре исследуемых желчных камней фосфатов кальция, т.к. данные колебания относятся к колебаниям связей  $\text{PO}_4^{3-}$  в

фосфатах и гидрофосфатах кальция. Интенсивная полоса поглощения при  $1054\text{ см}^{-1}$  характерна для колебаний С–С связей кольца в молекуле холестерина. Полосы поглощения при  $882$ ,  $877$ ,  $738$ ,  $670\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям  $\text{CO}_3^{2-}$ . Данные колебания указывают на то, что в структуре исследуемых образцов желчных камней присутствует карбонат кальция, причем в разных полиморфных модификациях. Так полоса поглощения при  $883\text{ см}^{-1}$  характерна для колебаний связей в ватерите, а полоса поглощения при  $877\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям связей в кальците [10]. В ИК-спектрах всех исследуемых образцов наблюдается слабая полоса поглощения в области колебаний  $835\text{--}815\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям связей С–Н вне плоскости изгиба билирубина.

Проведенные исследования показали, что состав желчных камней разнообразен и его структура представляет собой сложную систему из связанных между собой органических и неорганических веществ.

**Заключение.** В работе показано, что метод ИК-спектроскопии позволяет выделить в желчных камнях помимо основного компонента – холестерина, такие вещества как билирубин, билирубинат кальция, фосфат и гидрофосфат кальция, а также карбонат кальция.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pichugina A., Tsyro L., Unger F. The analogy in the formation of hardness salts and gallstones according to the EPR study // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V. 1899. – P. 050008-1–050008-6.
2. Stringer M.D., Roger D., Soloway R.D., Donald R., Taylor D.R., Riyad K., Toogood G. Calcium carbonate gallstones in children // Journal of Pediatric Surgery. – 2007. – V. 42. – P.1677–1682.
3. Schriever C.E., Jungst D. Association between cholesterol phospholipids vesicles and crystals in human gallbladder bile // Journal of Hepatology. – 1989. – V. 9. – N 4. – P. 541–546.
4. Abboud I.A. Concentration effects of trace metals in Jordanian patients of urinary calculi // Environmental Geochemistry and Health. – 2008. – V. 30. – P. 11–20.
5. Grunhage F., Lammert F. Pathogenesis of gallstones: a genetic perspective // Best Practice and Research Clinical Gastroenterology. – 2006. – V. 20. – N 6. – P. 997–1015.
6. Iordanidis A., Garcia-Guinea J., Giousef S., Angelopoulos A., Doulgerakis M., Papadopoulou L. Characterization of gallbladder stones from cholelithiasis patients of Northern Greece, using complementary techniques // Spectroscopy Letters. – 2013. – V. 46. – P. 301–306.
7. Унгер Ф.Г., Цыро Л.В., Пичугина А.А., Афанасьев Д.А., Киселев С.А. Электронный спиновый резонанс и рентгенофазовый анализ биоминералов // Вестник МГТУ им. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2016. – № 4. – С. 107–122.
8. Rautray T.R., Vijayan V., Panigraphi S. Analysis of Indian pigment gallstones // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2007. – V. 255. – P. 409–415.
9. Пичугина А.А., Цыро Л.В., Афанасьев Д.А., Киселев С.А., Унгер Ф.Г. Изучение желчных камней спектроскопическими методами // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84. – № 1. – С. 101–105.
10. Taylor D.R., Crowther R.S., Cozart J.C., Sharrock P., Wu J., Soloway R.D. Calcium carbonate in cholesterol gallstones: polymorphism, distribution and hypotheses about pathogenesis // Hepatology. – 1995. – V. 22. – P. 488–496.

**СТРУКТУРИРОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА  
ФИЗИЧЕСКИМ И ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБАМИ**А.А. Пляскина

Научный руководитель: д.ф.-м.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии И. А. Курзина  
д.х.н. профессор кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии В. Н. Манжай

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [n08.paa1996@gmail.com](mailto:n08.paa1996@gmail.com)

**STRUCTURING OF WATER SOLUTIONS OF POLYVINYL ALCOHOL BY PHYSICAL AND  
CHEMICAL METHODS**A.A. Plyaskina,

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A Kurzina

Prof., Dr. V.N. Manzhay

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

E-mail: [n08.paa1996@gmail.com](mailto:n08.paa1996@gmail.com)

***Abstract.** Multifunctional materials based on an aqueous solution of polyvinyl alcohol were prepared and investigated. The materials were obtained by physical and chemical cross-linking, resulting in cryogels and hydrogels, respectively. The cross-linking reagent was glyoxal. Using laboratory setup, which is based on Maxwell rheological model, the effect of the concentration of PVA cryogel at the elastic modulus, and three-component systems kriostrukturovanie hydrogel (PVA + glyoxal + water). The kinetics of gel formation of a three-component hydrogel system (PVA + glyoxal + water) was studied by rotational viscosimetry.*

**Введение.** Полимерные криогели и гидрогели находят широкое применение в различных областях, связанных с медициной и биотехнологией, пищевой промышленности, в строительной индустрии и в процессах добычи и транспорта нефти. Несмотря на большое число работ в области создания подобных систем, проблема разработки материала, удовлетворяющего широчайшему спектру требований и обладающего при этом доступностью и простой технологией получения, и низкой стоимостью, по-прежнему, остается не решенной. Целью данной работы является разработка новых исходных составов для формирования упругих структур (гидрогелей и криогелей) различными способами и исследование их физико-химических и реологических свойств.

Криогели на основе поливинилового спирта – макропористые гетерофазные студни, образующиеся в результате замораживания, выдерживания некоторое время в замороженном состоянии и последующего оттаивания исходных растворов. Варьируя характеристики используемого полимера (молекулярную массу, молекулярно–массовое распределение, содержание остаточных ацетатных групп, концентрацию), состав растворителя, природу добавок, а также режим криогенной обработки (температуру и продолжительность замораживания, скорость оттаивания, число циклов замораживания – оттаивания и др.), можно в широких пределах регулировать физико–химические и реологические показатели конечных криогелей, их макро– и микроструктуру. [1]

Гидрогели представляют собой «сшитые» гидрофильные полимеры, способные набухать в воде и формировать трехмерную пространственную сетку после проведения химической реакции с дифункциональными соединениями, например, с диальдегидами. Гидроксильная группа ПВС реагирует с альдегидами посредством образования ацетальных связей. Большинство исследований на сегодняшний день сосредоточены на глутаральдегиде. В данной работе мы изучили реакции сшивания ПВС с глиоксалем. [2]

**Материалы и методы исследования.** Водные растворы ПВС (марки М 1799) получали нагреванием при тщательном перемешивании на водяной бане при температуре 70 – 90°C до полного растворения порошка полимера. Зависимость вязкости растворов от температуры и скорости сдвига исследованы методом ротационной вискозиметрии. Установили понижение вязкости растворов при повышении скорости сдвига и температуры.

Для получения криогелей ПВС в металлические ячейки с внутренним диаметром 22 мм и высотой 30 мм заливали по 12 мл водного раствора ПВС различных концентраций и замораживали при температуре  $T = -200^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов, а затем полученные твердые образцы размораживали при комнатной температуре ( $T = 200^{\circ}\text{C}$ ). После проведения криогенной обработки растворов ПВС получали эластичные криогели [3]. После измерения зависимости напряжения в образцах криогелей от заданной деформации (Рис. 1) и по формуле Гука рассчитывали модули упругости (Рис. 2).

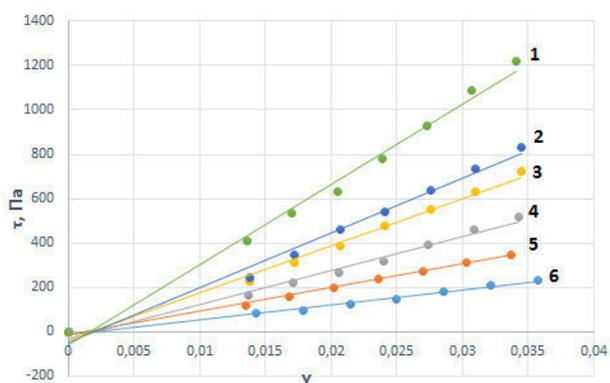


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации криогелей: 1-10%; 2-9%; 3-8%; 4-7%; 5-6%; 6-5%

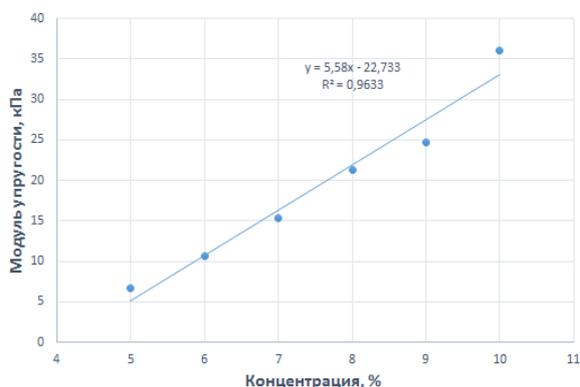


Рис. 2. Зависимость модуля упругости криогелей

Для получения гидрогелей и модифицированных криогелей была проведена химическая сшивка между водными растворами ПВС с различными концентрациями глиоксаля (марки ТУ 2633–003–67017122–2011). Одну из двух серий приготовленных трехкомпонентных растворов (ПВС + глиоксаль + вода) подвергли циклу замораживания – оттаивания при тех же условиях, что и двухкомпонентные криогели, после чего измеряли модуль упругости.

У второй серии исследовали кинетику гелеобразования методом ротационной вискозиметрии, при постоянной скорости сдвига и температуре. Вначале исследовали кинетику гелеобразования при постоянной концентрации ПВС 5% с различными концентрациями глиоксаля в диапазоне от 5% до 20%. После чего рассчитывали изменение вязкости при постоянной концентрации глиоксаля, меняя концентрацию ПВС.

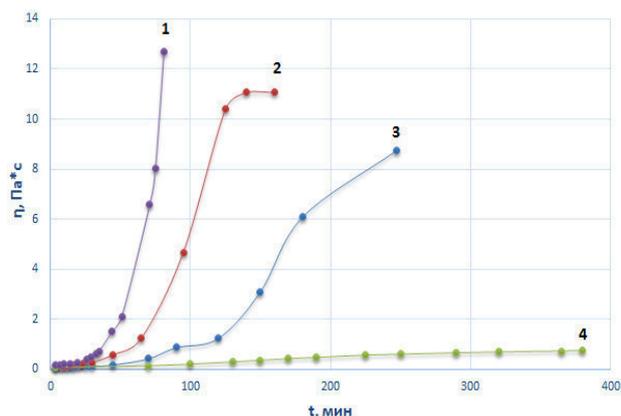


Рис. 3. Кинетика гелеобразования при ПВС 5% и различных концентрациях глиоксала:  
1-20%; 2-15%; 3-10%; 4-5%;

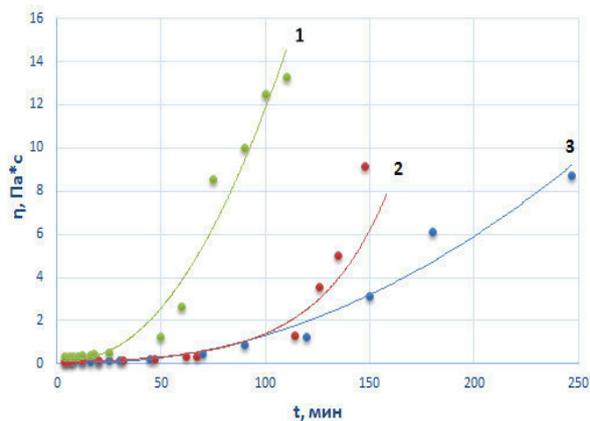


Рис. 4. Кинетика гелеобразования при глиоксаль 10% и различных концентрациях ПВС:  
1-8%; 2-6%; 3-5%

**Выводы.** Методом ротационной вискозиметрии установили, что водные растворы ПВС являются неньютоновскими жидкостями, т.к. при увеличении скорости сдвига наблюдалась степенная зависимость понижения вязкости. С помощью лабораторной установки на основе модели Максвелла рассчитали значения модуля упругости для криогелей с различной концентрацией ПВС и модифицированных трёхкомпонентных криогелей. Из полученных данных следует, что с увеличением концентрации ПВС в исследованном диапазоне модуль упругости криогелей растёт линейно.

Значения модуля упругости для трёхкомпонентных криогелей меньше чем двухкомпонентных, но больше по сравнению с гидрогелями. Можно предположить, что криоструктурирование гидрогелей проходит, но с весьма небольшим сшиванием. Это является следствием стерических затруднений.

Из рисунков 3 и 4, полученных с помощью метода ротационной вискозиметрии, видно, что в присутствии глиоксала вязкость свежеприготовленных гелей увеличивается в течение времени. Это является прямым доказательством того, что химическая «сшивка» происходит, т.к. при сшивании увеличивается молекулярная масса макромолекулы и, следовательно, характеристическая вязкость.

При малых концентрация реагентов, вероятность протекания внутримолекулярной сшивки больше чем межмолекулярной, поэтому вязкость изменяется линейно и в небольших пределах. С увеличением концентрации реагентов возрастает вероятность межмолекулярного сшивания, поэтому мы наблюдаем резкое изменение вязкости по степенному закону.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Т.67, № 7. – С. 641–655.
2. Yun Zhang, Peter Zhu, David Edgren Crosslinking reaction of poly(vinyl alcohol) with glyoxal // Polym Res – 2010. №17. –С. 725–730
3. Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Механические и теплофизические свойства криогелей и пенокриогелей, полученных из растворов ПВС // Журнал прикладной химии – 2006. – Т. 79. № 10. – С. 1689–1691.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ ДО ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ  
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ЕЁ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

М.А. Поздняков, М.В. Ляпунова, Д.С. Салей

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: mks123@yandex.ru

**OPTIMIZATION OF OXIDATION OF GLYOXAL TO GLYOXYLIC ACID AND  
DETERMINATION OF ITS CRYSTALLIZATION CONDITIONS**

M.A. Pozdniakov, M.V. Lyapunova, D.S. Saley

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: mks123@yandex.ru

**Abstract.** *In the present study, the optimization process of glyoxal oxidation in solution to glyoxylic acid by the method of mathematical planning was studied. It is found that the obtained two-factor mathematical model allows establishing the optimal parameters of the synthesis, which promotes the achievement of the maximum yield of glyoxylic acid. Glyoxylic acid was obtained in crystalline form as a monohydrate.*

**Введение.** Глиоксаль (ГО) – удобный химический реагент для получения глиоксалево́й кислоты (ГК) окислением в водном растворе. Многоступенчатый процесс окисления ГО азотной кислотой до ГК в упрощённом виде можно изобразить в виде схемы (см. рис.1).

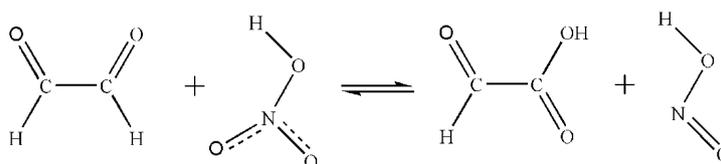


Рис. 1. Схема окисления ГО до ГК азотной кислотой в растворе

Сложные физико-химические системы, выступающие в качестве объектов исследований, плохо поддаются теоретическому изучению в сжатые сроки, поэтому существует необходимость ускорения исследований для принятия оптимальных решений. В связи с этим, целью настоящей работы является поиск оптимальных условий окисления ГО до ГК, обеспечивающих её наибольший выход, с использованием математического планирования и отработка процесса кристаллизации ГК из её водных растворов.

**Материалы и методы.** Ранее нами были проведены работы, направленные на разработку способа выделения ГК из продуктов окисления ГО [1]. В данной работе использованы те же методы – окисление ГО при различных условиях с последующими осаждением образующихся органических кислот в виде их кальциевых солей, которые затем анализируют для определения выхода целевой ГК. Подходы к

проведению математического планирования и весь применённый математический аппарат могут быть найдены в источниках [2, 3]. При установленных оптимальных условиях, была наработана ГК с целью получения её в твёрдом виде. Водный раствор ГК концентрировали в вакууме до 74 %, после чего к нему были добавлены кристаллы товарной кислоты (Sigma Aldrich).

**Результаты.** В ходе предварительных опытов по окислению ГК в реакторе было установлено, что введение в окислительную систему HCl перед добавкой HNO<sub>3</sub> значительно увеличивает выход целевой ГК. Количество HCl, как и температура, при которой проводится реакция окисления, оказывают существенное влияние на скорость реакции и выход ГК. Именно эти параметры (табл.1) были выбраны нами в качестве уровней варьирования факторов для установления математической модели с целью уменьшения количества опытов.

Таблица 1

*Значения уровней и интервалов варьирования факторов в опытах по окислению ГО*

Наименование и обозначение факторов	Уровни варьирования			Интервалы варьирования X <sub>1</sub> и X <sub>2</sub>
	-1	0	+1	
Начальная температура процесса – X <sub>1</sub> , °C	40	50	60	10
Количество HCl на 1 моль ГО – X <sub>2</sub> , моль	0,8	1,0	1,2	0,2

Полученные результаты выходов ГК в зависимости от условий синтеза были обработаны согласно рекомендациям [3] и на основании их получены следующие данные (табл. 2), позволившие установить коэффициенты математической модели процесса.

Таблица 2

*Значения параметров математической модели*

Параметр	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>12</sub>	S <sup>2</sup> <sub>{y}</sub>	Δb <sub>i</sub>	S <sup>2</sup> <sub>адекв</sub>	F <sub>расч</sub>	F <sub>табл</sub>
Значение	58,5025	3,7408	11,2275	-0,1875	1,2913	±2,4431	0,1406	0,11	6,94

Из табл. 2 видно, что значение коэффициента регрессии парных взаимодействий b<sub>12</sub> < Δb<sub>i</sub>, поэтому конечный аналитический вид модели его не содержит:  $y = 58,5025 + 3,7408X_1 + 11,2275X_2$ . Предложенная модель адекватна и точно описывает изменения, происходящие в системе при варьировании факторов, поскольку выполняется условие: (F<sub>расч</sub>) < (F<sub>табл</sub>). С использованием метода «крутого восхождения» и уравнения математической модели были установлены теоретические условия достижения максимальных выходов ГК.

На рис. 2 представлены зависимости выхода целевой ГК от условий окисления ГО. Отмечено, что при проведении реальных экспериментов при рассчитанных условиях (рис. 2) происходит существенное отклонение реальных выходов ГК от теоретической линейной зависимости при количестве добавляемой HCl более 1,4 моль/каждый моль ГО (расхождения значений > 10 %). Таким образом, оптимальными

условиями окисления 20 % ГО являются:  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , добавление 1,4 моль HCl на каждый моль окисляемого ГО. Подобные условия позволяют достичь выхода ГК порядка 80 %.

При аккуратном перемешивании концентрированного раствора ГК наработанного при оптимальных условиях с добавленными кристаллами товарной ГК через 3 суток образовались кристаллы моногидрата ГК с температурой плавления  $94,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , которая согласуется с литературными данными (лит.  $94,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  [4]).

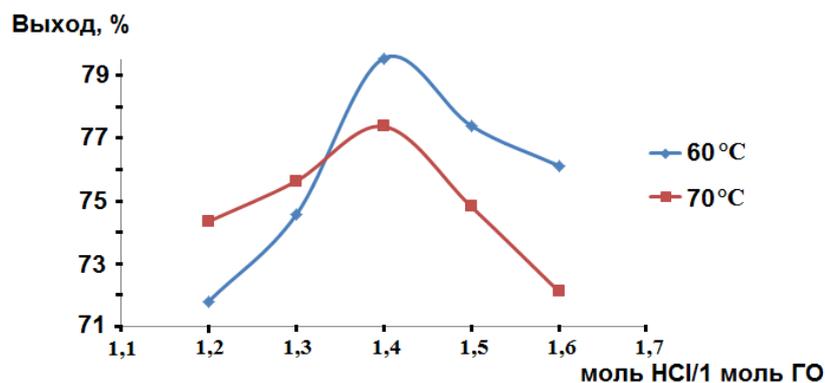


Рис. 2. Зависимость выходов ГК от условий окисления ГО

**Заключение.** В результате математического планирования эксперимента нами была получена математическая модель, адекватно описывающая процесс окисления ГО. Анализируя полученное уравнение математической модели можно отметить, что коэффициент при факторе  $X_2$  в 3 раза больше коэффициента при факторе  $X_1$ , следовательно, изменение количества HCl в системе оказывает большее влияние на выход ГК. Можно предположить, что HCl служит катализатором разложения n-меров в окисляемом ГО. При аккуратном перемешивании концентрированного раствора ГК наработанного при оптимальных условиях с добавленными кристаллами товарной ГК через 3 суток образовались кристаллы моногидрата ГК с температурой плавления  $94,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что соответствует литературным данным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы" (Соглашение № 14.575.21.0170, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0170).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pozdniakov M. Exchange reactions control for selective separation of glyoxylic acid in technological mixtures of glyoxal oxidation // Separation Science and Technology. – 2017. – Vol. 52. Iss. 5. – P. 876-882.
2. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
3. Хамханов К.М. Основы планирования эксперимента [электронный ресурс] – Режим доступа: <http://window.edu.ru/resource/438/18438/files/Mtdukm8.pdf>. – 25.02.18.
4. Eisenbraun A. Crystalline glyoxylic acid and its sodium-calcium // Canadian Journal of Chemistry. – 1960 – Vol.38. – С. 622 – 624.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОБАЛЬТА И МЕДИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
ПОТОКАХ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА МЕТОДОМ МП-АЭС**Н.В. Понарин

Научный руководитель: Д.В. Новиков

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: nikitaponarin@gmail.com

**DETERMINATION OF COBALT AND COPPER CONCENTRATION IN TECHNOLOGICAL  
FLOWS OF OXIDATION PROCESS OF CYCLOHEXANE BY METHOD OF MP-AES**

N.V. Ponarin

Scientific Supervisor: D.V. Novikov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: nikitaponarin@gmail.com

***Abstract.** In this paper, we propose a method for quantifying Co and Cu in the range 0,5-20,000 ppm in the process streams of cyclohexane oxidation products using MP-AES.*

**Введение.** Каталитическое окисление циклогексана (ЦГ) в циклогексанон и циклогексанол является ключевой стадией промышленного производств капролактама. Классическими катализаторами являются соединения кобальта, никеля, меди, а также ванадат аммония [1-7]. В процессе разработки и испытания новых катализаторов на основе органических солей меди и кобальта необходимо определять содержания меди и кобальта в катализаторе, растворе катализатора и технологических потоках. Учитывая широкий диапазон концентраций, определение предложено проводить методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой

**Оборудование, реактивы и материалы.** Анализ проводился на спектрометре Agilent 4100 MP-AES (Agilent Technologies, США). Для градуировки использовались стандартные образцы ГСО 7998-93 меди (1 мг/мл, ООО «ЦСОВВ»), ГСО 8089-94 кобальта (1 мг/мл, ООО «ЦСОВВ»). Использовалась азотная кислота марки х.ч. (ООО «Вектон-М») по ГОСТ 4461, дистиллированная вода.

**Методика определения содержания меди и кобальта.** Анализируемые металлы находятся в матрице циклогексана и продуктов его окисления (циклогексанона, циклогексанола), поэтому необходимо проводить пробоподготовку. На электрической плитке проводилось упаривание до сухого остатка. Затем к высохшей пробе прибавлялась по каплям несколько миллилитров концентрированной азотной кислоты, нагревали до полного растворения сухого остатка. Полученный раствор количественно переносили в мерную колбу, доводили до метки дистиллированной водой.

Навеска образца берется в зависимости от предполагаемого содержания исследуемых элементов (табл.1). Содержание меди и кобальта в образце рассчитывалась по формуле 1.

Градуировочную зависимость для меди и кобальта строили в диапазоне от 1 до 10 ppm. Градуировочные растворы готовили из ГСО меди и кобальта (1 мг/мл). Содержание кобальта/меди в пробе рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{обр}} = \frac{C^{\text{р-ра}} \cdot V_{\text{к}} \cdot \text{КР}}{m}, (1)$$

где  $X_{\text{обр}}$  – содержание кобальта/меди в анализируемой пробе, ppm;

$C^{\text{р-ра}}$  – содержание кобальта/меди в анализируемом растворе, ppm;  $m$  – масса пробы, г;

$V_{\text{к}}$  – объем колбы, мл;

КР – коэффициент разбавления (таблица 1)

Правильность методики по определению меди оценивали методом «введено-найдено» на модельных водных растворах (табл.2). Относительное расхождение не превышает 5%.

Таблица 1

Выбор навески образца в зависимости от предполагаемого содержания Co/Cu в пробе

Содержание кобальта/меди, ppm	Навеска пробы, г	Коэффициент разбавления	Объем колбы, мл
0,1–5,0	50,0	1	25
5,0–30,0	5,0	1	25
30,0–100,0	5,0	1	50
100,0–180,0	1,7	1	50
200,0–500,0	1,0	1	100
500,0–1 000,0	0,1	1 000	100
1 000,0–20 000,0	0,01	10 000	100

Полученный раствор анализировали на спектрометре Agilent 4100 MP-AES. Анализ проводили на максимуме излучения меди (324.754 нм), кобальта (340.512 нм) (рис. 1)

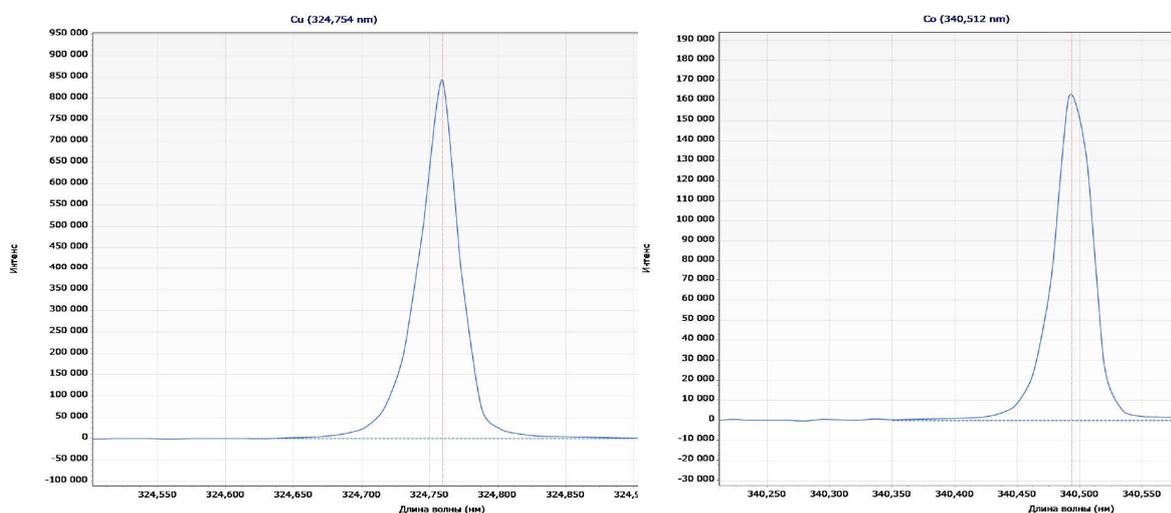


Рис.1. Спектральные линии эмиссии меди (324,754 нм) и кобальта (340,512 нм)

Таблица 2

Проверка правильности методики методом «введено-найдено»

№ раствора	Содержание меди, ppm		Относительное расхождение, %
	введено	найдено	
1	9996,0	9759,6	2,4
2	1017,8	1017,5	0,1
3	101,1	98,0	3,1

Линейность методики по кобальту подтверждали на растворе реальной пробы, содержащей ионы кобальта, методом варьирования навески (табл. 3).

Таблица 3

## Анализ реальной пробы при варьировании навески

Навеска образца	Co, ppm	СКО, %	Среднее	Относительное расхождение, %
0,6 г	412,1	1,1	414,0	0,3
	410,9			
	419,1			
1,2 г	408,5	0,7	412,0	
	413,6			
	414,0			

**Выводы.** Разработана методика определения содержания кобальта и меди в органической матрице (циклогексан и продукты его окисления) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. Методика позволяет проводить количественное определение содержания указанных металлов в диапазоне 0,5-20 000 ppm, что позволяет анализировать их как в концентрированных, так и в разбавленных технологических растворах. Методика использована для анализа реальных проб, отобранные при лабораторных исследованиях на модельной установке и в ходе опытно-промышленных испытаний.

**Благодарность.** Авторы выражают благодарность руководителю проекта д.х.н. Э.М. Дахнави за постановку задач, помощь в обсуждении и поддержку работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polen T., Spelberg M., Bott M. Toward biotechnological production of adipic acid and precursors from biorenewables // Journal of Biotechnology, 20 August 2013, V. 167(2), P. 75-84.
2. Unnarkat A., Sridhar T., Wang H., Mahajani S., Suresh A. Cobalt molybdenum oxide catalysts for selective oxidation of cyclohexane // AIChE Journal, 17 June 2016 V. 62, P. 4384-4402.
3. Alshehri A., Alhanash A., Eissa M., Hamdy M. New catalysts with dual-functionality for cyclohexane selective oxidation // Applied Catalysis A: General, 25 March, V. 554, P. 71-79.
4. Nauert S., Schax F., Limberg C., Notestein J. Cyclohexane oxidative dehydrogenation over copper oxide catalysts // Journal of Catalysis, September 2016, V. 341, P. 180-190.
5. Simón E., Rosas J., Santos A., Romero A. Study of the deactivation of copper-based catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone // Catalysis Today, June 2012, V. 187, P. 150-158.
6. Jlassi, R. Ribeiro A., Alegria E., Naïli H., Tiago G., Ruffer T., Lang H., Zubkov F., Pombeiro A., Rezik W. Copper(II) complexes with an arylhydrazone of methyl 2-cyanoacetate as effective catalysts in the microwave-assisted oxidation of cyclohexane // Inorganica Chimica Acta, February 2018, V. 471, P. 658-663.
7. Rekkab-Hammoumraoui I., Choukhou-Braham A. Catalytic Properties of Alumina-Supported Ruthenium, Platinum, and Cobalt Nanoparticles towards the Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol and Cyclohexanone // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, April 2018, V. 13, P. 24-35.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ПАРАЦЕТАМОЛА В 2М РАСТВОРАХ ФОСФАТНО-СОЛЕВОГО БУФЕРА**

И.А. Попова, А.А. Ракина, Т.С. Спиридонова

Научный руководитель: д-р физ.-мат. наук И.А. Курзина, к. физ.-мат. наук С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [irinaapopova@mail.ru](mailto:irinaapopova@mail.ru)

**RESEARCH OF PARACETAMOL DEGRADATION IN 2M PHOSPHATE BUFFER SALINE**

I.A. Popova, A.A. Rakina, T.S. Spiridonova

Scientific Supervisor: Dr. I.A. Kurzina, PhD, Math. S.I. Tverdochlebov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [irinaapopova@gmail.ru](mailto:irinaapopova@gmail.ru)

***Abstract.** Developing new drug delivery systems requires carrying out a solubility test, mainly in neutral pH range, to study drug release. However, there is a problem of degradation of the active substance during the test, which makes it difficult to assess the dynamics of release from the carrier. In this paper, the dynamics of the paracetamol degradation in various concentration's phosphate buffer saline solutions was evaluated by liquid UV-vis spectroscopy. It is shown, that after two weeks paracetamol concentration decreases no less than up to 50 wt.% and the degradation rate depends on the solution concentration.*

**Введение.** Для увеличения эффективности уже известных лекарственных средств современной медицине требуются новые формы доставки их в организм человека и животных. Так как использование классических таблеток, капсул и внутривенных инъекций сопровождается резким скачком концентрации лекарственного средства в организме или локальной области, наиболее перспективными считаются системы пролонгированной доставки лекарств с постепенным высвобождением активных веществ, что позволит сократить количество актов введения препарата. Для исследования высвобождения лекарственного средства из матрицы проводят тест на растворимость, который проводят путем выдержки лекарственной формы в среде наиболее близкой, к среде применения данного лекарства. Так как тест растворимости, согласно требованиям Государственной фармакопеи, на первом этапе производится без учета циркуляции жидкостей, но при постоянном перемешивании, актуальной является задача подбора буферных систем, моделирующих биологическую среду различного pH. В качестве среды растворения могут применяться: вода очищенная, хлористоводородной кислоты раствор 0,1 М, буферные растворы с pH 6,8-7,8 (допустимое отклонение значений pH  $\pm 0,05$ ) [1, 2].

Однако практические исследования показывают, что не все лекарственные средства поддаются успешному изучению в данной среде [3]. Так, широко распространённый анальгетик и антипиретик парацетамол, который рассматривается в данной работе, разлагается в нейтральной среде на токсичные продукты [4], служащие главной причиной его токсичности: при приеме больших доз (более 10 г за один прием) парацетамола наблюдаются нарушения работы печени, кровеносной системы и почек. Одна из причин разложения парацетамола основана на химических реакциях окисления, в которых кислород,

присутствующий в растворе, является главным предшественником этого разложения. Второй причиной разложения может быть деацетилирование аминогруппы, генерируя *p*-аминофенол, который также быстро разлагается, производя *p*-бензохинонимин. Также деградации способствует свет. Таким образом, разложение парацетамола затрудняет определение его концентрации в растворе при проведении теста на растворимость.

Целью данной работы является исследование разложения парацетамола в нейтральном буфере, оценка зависимости степени разложения от концентрации раствора и поиск решения проблемы оптимизации теста на растворимость лекарственных форм – носителей парацетамола.

**Материалы и методы.** Фосфатно-солевой буферный раствор ( $pH = 7,4$ ) получали путем смешивания 100 мл дистиллированной воды с 1 таблеткой порошка фосфатно-солевого буфера (Биолот, Россия). Порошок парацетамола (Shandong Xinhua Pharmaceutical, Китай) был использован без дополнительной обработки. Изменение концентрации парацетамола в растворах фосфатно-солевого буфера было изучено с помощью результатов, полученных на УФ-спектрометре Specord 250 Plus (Analytik Jena AG, Германия). Для оценки деградации путем двукратного разбавления в пробирках типа Эппендорф были приготовлены 15 растворов парацетамола в буфере объемом 2 мл с начальной концентрацией 7000 мкг/мл. Хранение растворов производилось в закрытой таре при комнатной температуре без доступа света.

**Результаты и обсуждение.** Для исследования деградации парацетамола с помощью УФ-спектроскопии в качестве исследуемого параметра были выбраны высоты пиков поглощения парацетамола на длинах волн 245 и 300 нм. Как было установлено ранее, при невысоких концентрациях характеристический пик парацетамола находится при 245 нм. Опытным путем, с учетом особенностей прибора, длина волны 245 нм была выбрана в качестве характеристической для меньших концентраций (0,08 — 55 мкг/мл) и 300 нм – для больших концентраций (55 — 1750 мкг/мл). Целесообразность использования данных пиков так же подтверждают калибровочные зависимости, имеющие достаточно высокие значения аппроксимации ( $R^2 > 0,998$ ), что видно на рисунке 2.

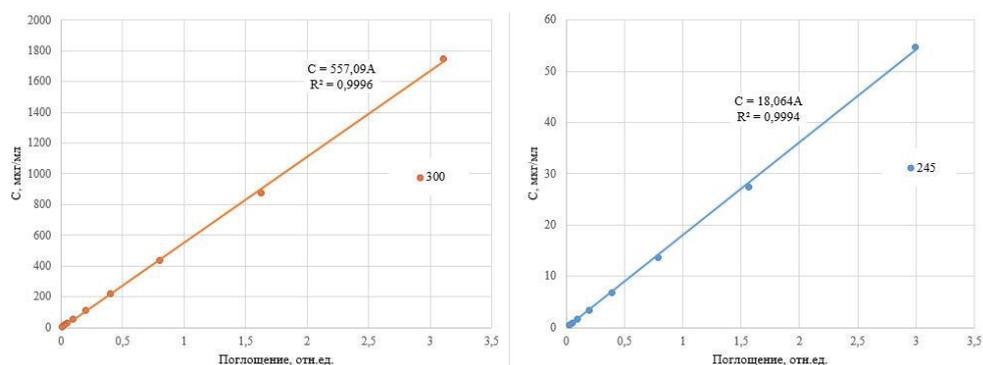


Рис.1. Калибровочные зависимости величины абсорбции УФ-излучения от концентрации растворов парацетамола на длинах волн: а) 300 нм, б) 245 нм.

Для проведения УФ-спектры проб снимались через день после приготовления проб и через 2 недели от начала эксперимента.

Полученные данные показывают снижение высоты пика поглощения парацетамола в пробах течением времени, что указывает на его деградацию. Но при этом стоит отметить увеличение высоты

пика при 300 нм, что может свидетельствовать о накоплении продуктов разложения парацетамола, имеющих схожие пики в УФ-спектре.

По результатам расчета концентраций выдержанных растворов можно сделать вывод, что парацетамол действительно деградирует в нейтральной среде в течение двух недель, даже при условии отсутствия доступа света. Таким образом, проведения теста на растворимость в данных условиях не будет корректно отображать высвобождение парацетамола из лекарственной формы. Более того можно заметить зависимость процента разложения парацетамола от его начальной концентрации: с уменьшением концентрации в пробе относительный процент разложения резко возрастает. Наглядно изменения высоты пиков поглощения можно увидеть на рисунке 2.

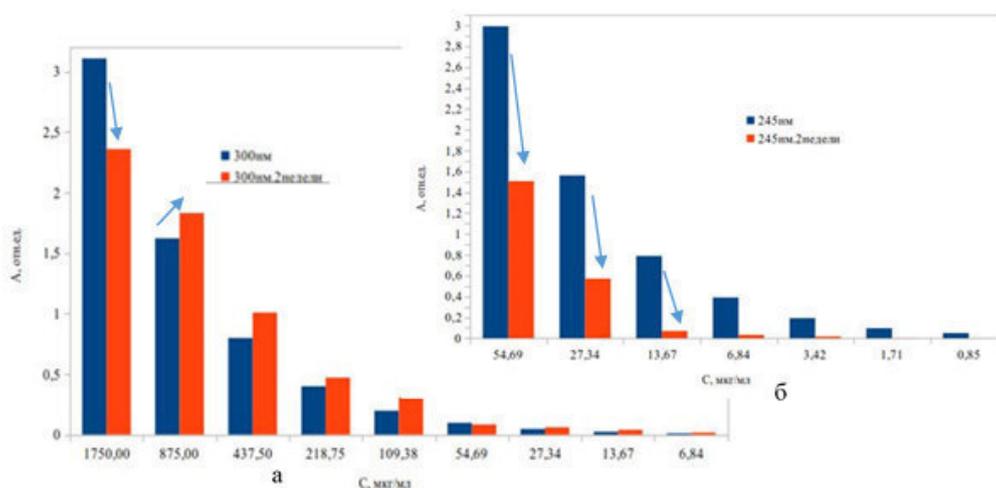


Рис. 2. Изменение поглощения парацетамола в растворах в зависимости от их начальной концентрации:  
 а) 300 нм, б) 245 нм., синий – поглощение свежеприготовленных проб; красный – после 2-х недель выдерживания.

**Выводы.** Для определения концентрации парацетамола в растворах фосфатно-солевого буфера методом жидкостной УФ-спектроскопии возможно использование калибровочных кривых по высотам пиков поглощения на длинах волн 245 нм и 300 нм. Проведение длительного теста на растворимость в этой среде не представляется затруднено деградацией парацетамола. Более того результаты эксперимента показали наличие зависимости степени деградации парацетамола от его начальной концентрации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственная фармакопея Российской Федерации XIII издание. – Москва, 2015. – 1470 с.
2. Acetaminophen Toxicity in an Urban County Hospital/ Schiodt F. V., Rochling F. A, Casey D. L., Lee W. M. / New England Journal of Medicine. -1997. —V. 337, №16. - P. 1112-1117.
3. У. Муньос, Ф. Плагаро. Инъекционная жидкая композиция парацетамола [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/241/2419421.html>
4. А. А. Пентюк, Л. В. Мороз, О. В. Паламарчук. Поражение печени ксенобиотиками//Современные проблемы токсикологии — 2001. - Т. 2. - С. 36.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ  
В ПРОТОНДОНОРНЫХ СРЕДАХ**А.А. Прокопенко

Научный руководитель: профессор, д. физ.-мат. н. Р.Т. Кузнецова  
Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050  
E-mail: alexpr898@gmail.com

**RESEARCHING OF STABILITY OF ZINC DIPYRRROMETHENE COMPLEXES  
IN PROTIC MEDIA**A.A. Prokopenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.T. Kuznetsova  
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050  
E-mail: alexpr898@gmail.com

**Abstract.** At present a study of complexes of dipyrromethene complexes with different structure is one of the most successfully developing areas of modern chemistry. The most perspective members of this family are boron fluorinated complexes of dipyrromethenes (BODIPY). Depending on the structure of the ligand and a solvent, they have optimal characteristics for the fluorophores: high fluorescence quantum yield, a good photostability. Also, dipyrromethene can form stable complexes with ions of d-elements, such as Zn(II). The main advantage complexes of Zn(II) with dipyrromethens is easy to "self-assembly" in the "soft" conditions on complexing ions in solutions and in biological systems, as well as high sensitivity spectral-luminescence characteristics to changes in the structure of the chromophore and the nature of the solvent. Systematic observation of photochemical and photophysical properties and establishment of their connection with structural features of the complexes are required for successful usage of dipyrromethene complexes and creation of various hi-tech optical devices which are based on them. Therefore, the purpose of the work is to study the spectral-luminescent properties and stability in protic media of different complexes of dipyrromethenes with zinc the optimal combination of which will indicate the direction of the most effective use of these dyes. For successful application of such complexes need to know something of their behaviors in different solvents, including when acids and alkalides are present, since the stabilities of fluorophores in acidic/alkaline media are closely related to their applicabilities. The complexes stabilities in the ground and excited states are estimated by spectrophotometric titration of ethanol solutions of compounds using water-ethanol solutions of hydrochloric acid.

**Введение.** В последние годы существенно возрос интерес к изучению фотофизических и фотохимических свойств комплексов p- и d-элементов с дипиррометенами для их последующего использования в качестве современных оптических устройств: люминесцентных зондов, лазерно-активных сред, оптических сенсоров, фотосенсибилизаторов синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ) и т.п [1]. Для целенаправленного выбора и последующего синтеза таких соединений для конкретных оптических устройств необходимо изучение связи структуры лигандов, типа комплексообразователя и растворителя со спектрально-люминесцентными свойствами этих соединений в разных средах. В настоящее время

наиболее подходящими для данных целей являются комплексы дипиррометенов с цинком  $[Zn(dpm)_2]$ . Они обладают легкой «самосборкой» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей в растворах и в биосистемах, а также высокой чувствительностью спектрально-люминесцентных характеристик к изменениям структуры хромофора и свойств среды, что делает их весьма перспективными люминесцентными зондами [2]. Для практического использования в качестве оптических устройств необходимо выбирать наиболее устойчивые в разных электронных состояниях и кислотно-основных средах соединения. В связи с этим целью данной работы является изучение спектрально-люминесцентных свойств и стабильности дипиррометенатов цинка (II) в протонодонорных средах, как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях.

**Объекты и методы исследования.** Объектами данного исследования являлись координационные соединения цинка (II) с дипиррометеновыми лигандами различного строения (рис. 1). Синтез данных комплексов проведен в Институте химии растворов РАН с соблюдением контроля чистоты соединений методами тонкослойной хроматографии, ИК спектроскопии [3].

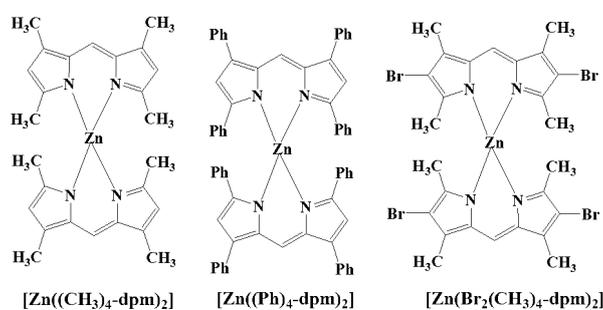


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений

Спектрально-люминесцентные характеристики измерены на спектрометре CM2203 (SOLAR, Беларусь). Для оценки стабильности цинковых комплексов в протонодонорных растворителях изучались водно-этанольные растворы комплексов с различным содержанием соляной кислоты методом спектрофотометрического титрования. По точке перегиба кривых титрования были определены значения  $-\lg[HCl]_{50}$ , при которых концентрация комплексов  $[Zn(dpm)_2]$  уменьшается за счет их распада на 50% с образованием протонированного лиганда и выходом комплексообразователя из комплекса.

**Результаты.** Изучение спектрально-люминесцентных свойств соединений показывает, что спектры поглощения комплексов лежат в области 485-570 нм. Введение тяжелых атомов брома в алкил-структуру комплекса приводит к незначительному сдвигу максимумов поглощения комплекса относительно небромированного аналога (таблица 1). Замена в лиганде алкильных заместителей на фенильные существенно увеличивает длинноволновый сдвиг спектров. Следует отметить, что для комплексов с фенильными циклами в лигандах  $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$  в отличие от алкил-производных и галогенированных  $dpm$ -лигандов в видимой области наблюдается широкая полоса поглощения с двумя максимумами: более интенсивным коротковолновым и менее интенсивным длинноволновым. Эта особенность связана, по-видимому, с выходом из плоскости  $dpm$  дальних друг от друга («внешних») фенильных циклов (коротковолновой максимум) и взаимодействующих друг с другом по  $\pi$ -системам (« $\pi$ -стэкинг») ближних друг к другу («внутренних») фенилов, расширяющих  $\pi$ -систему (длинноволновый максимум).

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные свойства и характеристики стабильности комплексов  $[Zn(dpm)_2]$  в протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденных состояниях

Соединение	$\lambda_{\max}$ (нейтр.), НМ	$\lambda_{\max}$ (прот.), НМ	$-\lg[HCl](S_0)$	$-\lg[HCl](S_1)^{\Phi-K}$	$-\lg[HCl](S_1)^{\Phi L}$
$[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$	485	465	5.0	4.7	7.0
$[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$	525 570	558	2.8 ((Ph) <sub>4</sub> ) 2.25 (N <sub>пирр</sub> )	0.97	5
$[Zn(Br_2(CH_3)_4-dpm)_2]$	504	489	4.4	3.1	4.4

Для оценки стабильности комплексов в протонодонорных растворителях были определены значения  $-\lg[HCl]$ , при котором комплексы распадаются на 50% с выходом комплексообразователя и образованием протонированного лиганда, как показано в [4] для BODIPY-производных. Исследования показали, что устойчивость комплексов  $[Zn(dpm)_2]$  с разной структурой лиганда в протонодонорных растворителях в целом, ниже, чем устойчивость BODIPY-комплексов с аналогичными лигандами. Комплексы цинка с алкил-производными лигандами имеют наименьшую устойчивость в протонодонорных средах по сравнению с другими замещенными: замена водорода в  $\beta$ -положении  $dpm$  и  $CH_3$ -групп на более электроотрицательные атомы галогенов увеличивает стабильность таких комплексов в протонодонорных растворителях.

Замена метильных заместителей фенильными в  $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$  вызывает предварительное протонирование такого лиганда по  $\pi$ -системе взаимодействующих друг с другом фенильных циклов, и только при увеличении концентрации протонов в сольватной оболочке образуется протонированный по пиррольному азоту лиганд с выходом из комплекса цинка (таблица 1).

**Заключение.** Таким образом, на основе полученных результатов установлены особенности протонирования представленных комплексов. Наиболее устойчивым из изученных дипиррометенатов цинка в протонодонорной среде в  $S_0$  и  $S_1^{\Phi-K}$  состояниях является  $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$ -комплекс. Полученные данные позволяют выбрать наиболее устойчивые структуры и прогнозировать создание оптических устройств на их основе в средах с повышенной кислотностью.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00284-мол\_а), а также в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 4.6027.2017/8.9.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Loudet A. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties // Chem. Rev. – 2007. – V.107. – P. 4891–4932.
- Дудина Н.А. Синтез, спектрально-люминесцентные свойства и фотоустойчивость комплексов Zn с дипирринами, модифицированными по периферии и мезо-спейсеру // Химия гетероциклических соединений. – 2013. – № 12. – С. 1878–1886.
- Antina E. V. Synthesis, stability in solutions, and spectral and thermal properties of alkyl-substituted 3,3'-bis(dipyromethene) hydrobromides // Russ. J. Inorg. Chem. – 2010. – V. 55. – P. 1172–1178.
- Aksenova Iu.V. Stabilities of a series of dipyrriin difluoroborates in protic solvents in the ground and electron-excited states // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V. 90. – № 2. – P. 349–355.

**OBTAINING MATERIALS BASED ON A LACTIDE-GLYCOLIDE COPOLYMER FOR THE  
NEOGENESIS OF BLOOD VESSELS**

N.S. Radionov, D.N. Lytkina

Scientific Supervisors: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [nikolaj-radionov@mail.ru](mailto:nikolaj-radionov@mail.ru)

**ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЛАКТИДА И ГЛИКОЛИДА  
ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРОВЕНОСНЫХ СОСУДОВ**

Н.С. Радионов, Д.Н. Лыткина

Научные руководители: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [nikolaj-radionov@mail.ru](mailto:nikolaj-radionov@mail.ru)

***Аннотация.** В ходе эксперимента были получены пленки сополимера лактида и гликолида с различными характеристиками поверхности. С использованием методов сканирующей электронной микроскопии и профилометрии, а также методов ИК-спектроскопии установлен состав, структура и морфология поверхности полученных полимерных пленок. Показано образование различных агрегатов на поверхности пленок в зависимости от способа обработки материала. Установлено, что при получении пленок они частично подвергаются гидролизу, а шероховатость образцов зависит от способа обработки.*

**Introduction.** Polymers currently have a wide application in various areas of human activity. One of the promising directions for the use of biodegradable materials are products and systems for medical application. Most of these products should function in the body solely for a limited time. Lavsan retention sutures, metal stents and fasteners for traumatology and orthopedics, cava filters - all of them, after carrying out their task, require extraction from the body, i.e. conducting an additional operation. Similar products made from biodegradable polymers, after performing their functions, will degrade inside the body, while the products of decomposition are eliminated through metabolic cycles and have no toxic effect [1]. In this case, you do not need to repeat the operation to retrieve the product. But the most relevant are developments in the field of vascular and cardiac restoration, because cardiovascular diseases are the leading cause of death in the world. Therefore, obtaining new materials and creating implants of arteries and veins is an acute medical problem, for which it is also possible to use polymers, while these substances must have different physico-mechanical, hydrodynamic properties and biodegradation time. An appropriate candidate for this role is a copolymer of lactide and glycolide - PLGA. Due to their biocompatibility and special physico-mechanical characteristics, polymers based on lactide and glycolide are used in regenerative medicine as matrices for cell culture, scaffolds, etc. [2]. To synthesize lactide and glycolide polymers with predetermined properties and biodegradation time, it is necessary to establish the relationship between the molecular structure, supramolecular organization and material properties

[3]. Thus, the aim of the research work is to obtain a polymer material from PLGA and investigate their composition, morphology and structure.

**Obtaining and Modification.** Samples of PLGA were obtained in three stages: dissolution of polymer, films casting and treatment. Copolymer 80 kDa with the ratio of lactide:glycolide = 80:20 was dissolved in excess amount of trichloromethane. Dissolution was carried out for 40 minutes at an approximate temperature of 50-60 °C. The resulting solution was poured into a Petri dish and dried 1 day in air and then placed in a vacuum desiccator with calcium chloride for 2 days at room temperature. The resulting polymer films were processed: 1) 0.1 N NaOH for 10 minutes - PLGA 2; 2) 10 N NaOH for 1 hour - PLGA 3. The obtained samples were compared with the untreated control sample - PLGA 1.

**Methods of Investigation.** The micromorphology of the surface of PLGA films was investigated by the scanning electron microscopy (SEM) method, a Hitachi TM 3000 microscope (magnification range of 1000-3000) was used with an accelerating voltage of 5 kV. IR-spectra of samples were performed using a spectrometer the Nicolet 6700 with frequencies 500-4000 cm<sup>-1</sup>. Portable roughness meter TR200 was used to study the morphology and surface roughness of the PLGA samples. The parameter characterizing the surface roughness was chosen Ra - mean arithmetic deviation of the profile.

**Results and Discussion.** Surface investigation of samples using SEM showed that the untreated surface of PLGA 1 has a lot of spherical inclusions on the surface of 1.8-2.2 μm, PLGA 2 treated with a weak solution of alkali has a surface covered with elongated formations with a width of 1.0-1.2 μm, and PLGA 3 treated with a concentrated alkali solution has a more complex morphology of the surface with large single inclusions of 8-9 μm in size.

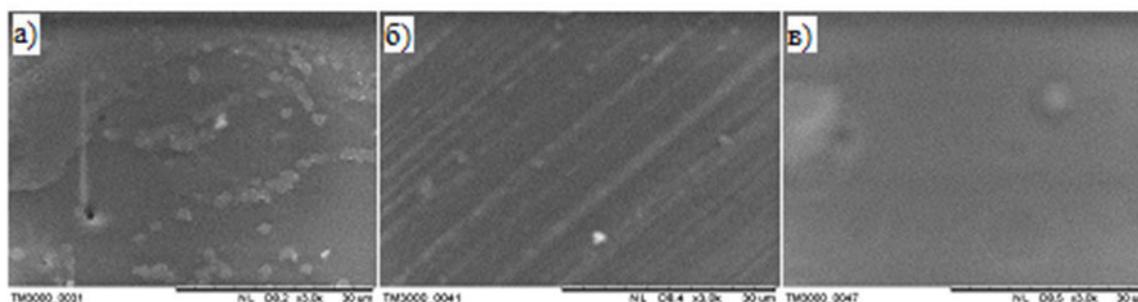


Fig. 1. SEM-microscopy of samples: a) PLGA 1; б) PLGA 2; в) PLGA 3

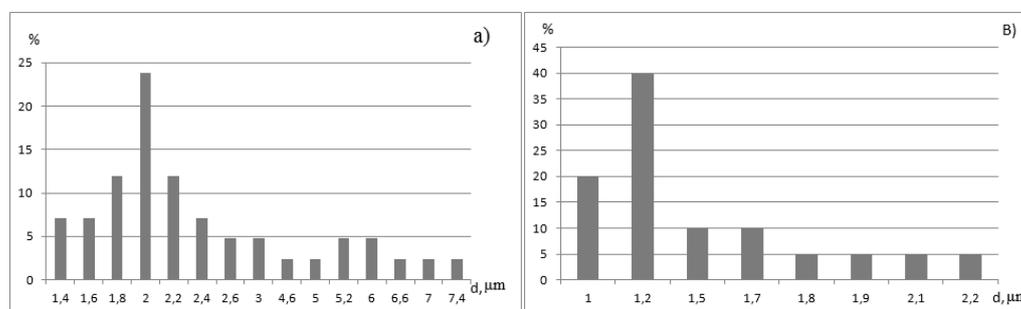


Fig. 2. Diagrams of distribution of inclusions on the surface of samples: a) PLGA 1; б) PLGA 2

Distribution of inclusions on the surface of samples was calculated. Small inclusions with a size of 2  $\mu\text{m}$  predominate on the surface of the untreated sample, smaller inclusions (1.2  $\mu\text{m}$ ) predominate on the surface of PLGA 2. Similar inclusions on the sample PLGA 3 were not detected.

IR spectra were obtained for the samples. They showed that all the valence and deformation vibrations of the groups characteristic of the initial monomers and copolymer were observed in the films: -OH at 3500  $\text{cm}^{-1}$ , antisymmetric oscillations -CH<sub>3</sub> at a wavelength of 2960  $\text{cm}^{-1}$ , vibrations of -C=O by 1750  $\text{cm}^{-1}$ , oscillations of -CH<sub>3</sub> at a wavelength of 1460  $\text{cm}^{-1}$ , and oscillations of C-O-C at a wavelength of 1250  $\text{cm}^{-1}$ . On the basis of the data of IR spectra, it can be concluded that in the alkali treatment, the samples are partially exposed to hydrolysis, since the intensity of the bands corresponding to the end groups increases.

Analysis of mean roughness values showed that the samples have a smooth surface, with no relationship between the Ra value and the surface treatment time, as well as the relationship between Ra and the alkali concentration. However, profilometric measurements allowed to establish that the values of the arithmetic mean deviation of the profile (Ra) during alkali treatment are reduced.

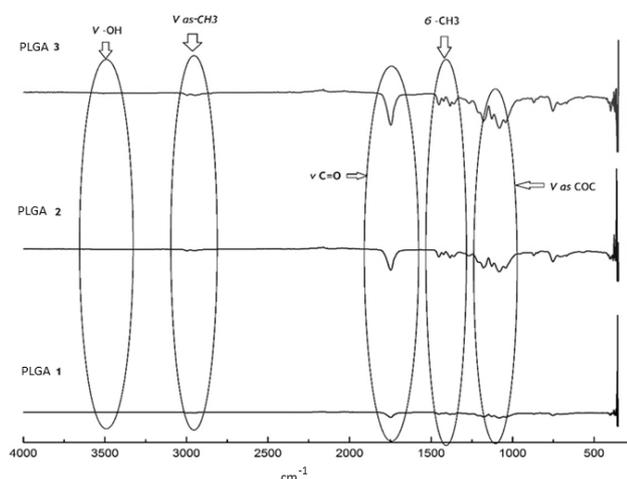


Fig. 3. IR-spectra of samples PLGA

Table 1

Mean arithmetic deviation of the profile for different samples

Sample	PLGA 1	PLGA 2	PLGA 3
R <sub>a</sub> , $\mu\text{m}$	0,5±0,2	0,14±0,04	0,21±0,06

#### REFERENCES

1. Baimark, Y., Niamsa, N., Morakot, N., Threeprom, J., Srisuwan, Y. (2007). Preparation and Morphology Study of Biodegradable Chitosan/Methoxy Poly(Ethylene Glycol)-b- Poly ( $\epsilon$ -Caprolactone) Nanocomposite Films. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2007, no. 12-6, pp. 457-467.
2. Amini, A.R., Laurencin, C.T., Nukavarapu, S.P. (2012). Bone tissue engineering: Recent advances and challenges. Crit. Rev. Biomed. Eng. 2012, no. 40, pp. 363–408.
3. Botvin, V.V., Ogneva, N.S., Pozdnyakov, M.A., Filimonoshkin, A.G. (2017). Investigation of the mechanism of formation of cyclic diesters of lactic and glycolic acids as monomers for the synthesis of biodegradable polyesters. Bulletin of Tomsk State University, Chemistry, 2017, no. 8., pp. 88-96.

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ТРИБОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ  
КОМПОЗИТОВ (Al-12Si)-Sn**

Н.А. Рединский<sup>1</sup>, А.Л. Скоренцев<sup>2</sup>

Научный руководитель: к.т.н. Н.М. Русин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050,

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН), Россия,

г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [insait.tomsk@gmail.com](mailto:insait.tomsk@gmail.com)

**EFFECT OF STRUCTURE ON TRIBOMECHANICAL PROPERTIES OF SINTERED (Al-12Si)-Sn  
COMPOSITES**

N.A. Redinskiy<sup>1</sup>, A.L. Skorentsev<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Ph. Dr. N.M. Rusin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, pr. Lenina, 36, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences (ISPMS

SB RAS), Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/4, 634055

E-mail: [insait.tomsk@gmail.com](mailto:insait.tomsk@gmail.com)

***Abstract.** The structure, mechanical and tribological properties of sintered (Al-12Si)-xSn composites were investigated in the present study. The composites were obtained by sintering of the briquettes made of aluminum (Al-12Si) and tin powders mixture. It was found that the hot densification substantially increases the strength of sintered composites and also makes much higher their wear resistance under the dry friction against a steel counterbody. The mechanical properties of the obtained materials slowly decrease with an increasing of tin content up to 40 wt. %, while their wear resistance increases.*

**Введение.** Сплавы системы Al-Si, известные как силумины, широко применяются в качестве износостойких материалов в двигателестроении. Содержащиеся в них износостойкие твёрдые частицы кремния выступают над поверхностью и в процессе трения воспринимают внешнюю нагрузку, предотвращая, таким образом, алюминиевую матрицу от непосредственного контакта с контртелом и изнашивания её схватыванием. Интенсивность изнашивания матрицы может быть понижена, если в её состав ввести дополнительно олово, способное размазываться по поверхности и предотвращать пару трения от изнашивания схватыванием [1]. При этом содержание олова в литых промышленных алюминиевых сплавах обычно ограничивают 20 вес.% по причине ослабления матрицы из-за её дезинтеграции оловянными прослойками. Получать алюминиевые сплавы с гораздо более высоким содержанием олова стало возможным при переходе на порошковую технологию, а их прочность повышалась последующей деформационной обработкой спечённых сплавов [2]. Поэтому целью настоящей работы было исследование влияния режима спекания и последующего горячего доуплотнения на структуру и трибомеханические свойства композитов (Al-12Si)-xSn.

**Материалы и методы исследования.** Образцы для спекания готовили прессованием смеси порошков олова марки ПО 2 с порошками алюминиевого сплава эвтектического состава (Al-12Si). Смесь прессовали в брикеты пористостью 10-13 % и спекали в вакуумной печи. Весовое содержание олова в брикетах составляло 10-40 %. Механические свойства композитов определяли на машине Walter+BaiAGLFM-125 путем сжатия образцов со скоростью 0,5 мм/мин. Триботехнические испытания проводили с помощью триботестера фирмы «Tribotechnic» (France) по схеме «палец – стальной диск» при скорости скольжения 0,6 м/с и давлении 1–5 МПа и при отсутствии жидкой смазки.

**Результаты и их обсуждение.** Для получения методом жидкофазного спекания беспористых материалов необходимо, чтобы частицы твёрдой фазы в процессе спекания могли перегруппировываться в более плотную конфигурацию под действием капиллярных сил. То есть, жидкая фаза должна хорошо смачивать частицы и немного их растворять для вывода из зацепления. В случае композитов Al-Sn эти условия достигаются при температурах выше 600 °С, когда матрица эвтектического состава (Al-12Si) неизбежно расплавится. Поэтому спекание прессовок из композиционной смеси вынужденно проводили при температуре ниже эвтектической 570 °С, с предварительной выдержкой их в течение часа при 550° С.

Указанная температура не обеспечивает хорошее смачивание частиц оловом, и оно не проникает на многие их контакты, которых становится больше по мере понижения концентрации олова в брикете. Отсутствие жидкости на контактах твёрдых частиц снижает их подвижность. Плохому растворению контактов способствовала также малая растворимость твёрдого алюминия в жидком олове при данной температуре. Как следствие, спечённые образцы содержали большое количество пор, а их матричный каркас из алюминиевых частиц оставался слабым (таблица 1). И только при содержании олова 40% оно образовывало развитую непрерывную сеть, в ячейках которой были зацементированы частицы силумина (рис. 1а). Образцы с такой структурой уже можно было испытывать на сжатие и износостойкость.

Таблица 1

Характеристики структуры и трибологические свойства спеченных композитов (Al-1Si)-Sn

Содержание олова, вес. %	Режим получения	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Предел прочности, МПа	Интенсивность изнашивания I <sub>h</sub> , мкм/м		
				1 МПа	3 МПа	5 МПа
10	(570 °С; 10 мин)	2,38	треснул	-	-	-
	(570 °С; 10 мин) + ГД 250°С	2,84	163	0,11	0,19	0,34
20	(570 °С; 10 мин)	2,57	треснул	-	-	-
	(570 °С; 10 мин) + ГД 250°С	3,04	153	0,1	0,16	0,21
30	(570 °С; 10 мин)	2,82	31	-	-	-
	(570 °С; 10 мин) + ГД 250°С	3,29	135	0,13	0,19	0,21
40	(570 °С; 10 мин)	3,25	62	0,26	0,53	0,74
	(570 °С; 2ч)	3,29	80	0,10	0,20	0,26
	(570 °С; 10 мин) + ГД 250 °С	3,55	119	0,10	0,14	0,18

Ввиду недостаточно быстро протекающих при данной температуре спекания диффузионных процессов растворения твёрдой фазы в жидкой, перегруппировка частиц, а с ней и усадка образцов с увеличением времени спекания развиваются слабо. В то же время, частицы на контактах свариваются между собой (рис. 1б), матричный каркас становится прочнее, а с ним и весь композит. Правда, улучшение механических свойств относительно, и значительно повысить их за разумное время спекания

не удаётся. Поэтому спеченные образцы были подвергнуты последующему горячему доуплотнению (ГД) при 250 °С. В результате такой обработки плотность образцов значительно увеличилась, поры практически исчезли (таблица 1), а макроструктура композитов стала более однородной (рис. 1в). Прочность и пластичность уплотнённых композитов (Al-12Si)-xSn также значительно выросли. Предел их прочности достиг своего теоретического аддитивного значения (табл. 1) и снижился с увеличением содержания в них мягкого олова, оставаясь при этом выше прочности самосмазывающихся сплавов марок АО с аналогичной концентрацией твёрдой смазки (ГОСТ 14113-78).

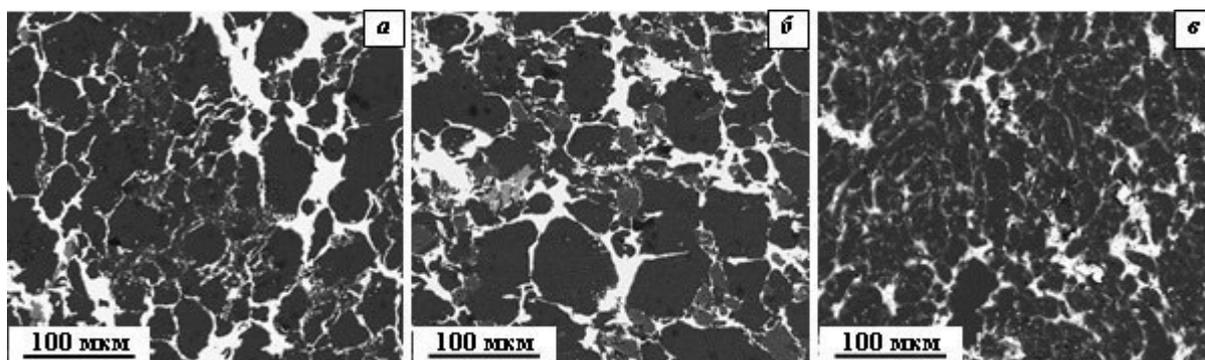


Рис. 1. Структура композита (Al-12Si)-40Sn. Температура спекания 570 °С, время выдержки 10 (а, в) и 120 (б) минут. Температура доуплотнения – 250 °С (в)

Трибологические испытания при сухом трении показали, что ГД положительно сказывается также и на износостойкости спеченных композитов (Al-12Si)-Sn, особенно при высоких давлениях. Так, при давлении 5 МПа износостойкость подвергнутого ГД композита (Al-12Si)-40Sn увеличилась практически в 4 раза по сравнению со спеченным образцом (табл. 1). Было также установлено, что, как и в случае двухфазных композитов Al-Sn [2], интенсивность изнашивания спеченных сплавов (Al-12Si)-xSn снижается с увеличением содержания в них олова. Максимальное сопротивление изнашиванию демонстрировал сплав, содержащий 40 вес.% ( $\approx 20$  об. %) олова.

**Заключение.** Из представленных результатов следует, что метод спекания брикетов из смеси распылённых порошков сплава (Al-12Si) и олова с последующим их горячим доуплотнением позволяет получать прочные износостойкие композиты на алюминиевой основе. С увеличением содержания в них олова до 40 вес. % прочность полученных материалов плавно снижается, но их износостойкость при сухом трении при этом возрастает.

Работа выполнена в рамках проекта СО РАН (программа III.23.2.4) при частичном финансировании по проектам РФФИ № 16-08-00603 и №16-38-00236.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuan G.-C., Zhang X.-M., Lou Y.-X., Li Z.-J. Tribological characteristics of new series of Al-Sn-Si alloys // Transactions of nonferrous metals society of China. – 2003. – Vol. 13. – № 4. – P. 774-780.
2. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Kolubaev E.A. Structure and tribotechnical properties of Al-Sn alloys prepared by the method of liquid-phase sintering // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 166-170.

### НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЛЮМИНОФОРА $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}$

А.С. Мешавкина, И.А. Зятиков, А.В. Родионова, В.В. Малыгин

Научные руководители: профессор, к.х.н. Т.С. Минакова<sup>1</sup>, к.х.н., зав. лаб. В. В. Бахметьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

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

Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, 190013

E-mail: [werop@sibmail.com](mailto:werop@sibmail.com)

### SOME PROPERTIES OF $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}$ LUMINOPHORE SURFACE

A.S. Meshavkina, I.A. Zyatikov, A.V. Rodionova, V.V. Malygin

Scientific Supervisors: Prof., T.S. Minakova<sup>1</sup>, Head of Laboratory V.V. Bakhmetyev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36, Lenin Avenue, 634050

<sup>2</sup>Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Russia, Saint Petersburg, 26,

Moskovskiy Prospect, 190013,

E-mail: [werop@sibmail.com](mailto:werop@sibmail.com)

**Abstract.** *There is an increased interest to the compounds of the  $\text{ABPO}_4$  type, activated by europium, where A and B are mono- and divalent cations, because of their luminescent properties. In this paper  $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphors with different europium content were synthesized by SHS method. It is shown that phosphor surface becomes less alkaline ( $\text{pH}_{\text{ис}}$  changes in the interval 10,7–9,5) with an increase in the concentration of an introduced activator (5–12%). Two bands with maxima wavelength of approximately 425 and 490 nm are observed in the luminescent spectra (the positions of maxima differ somewhat in different spectra). The relationship between acid-base and luminescent properties of the investigated phosphor samples is traced.*

**Введение.** В последние годы значительное внимание уделяется белым светоизлучающим диодам (W-LED), которые имеют многообещающие приложения в твердотельном освещении. До сих пор многие материалы были изучены с целью разработки люминофоров W-LED. Среди них интенсивно изучаются люминесцентные свойства и возможное применение в медицине люминофоров, активированных  $\text{Eu}^{2+}$ . Ортофосфаты, легированные двухвалентным европием, носят название  $\text{ABPO}_4$ . Это соединения, в которых А и В – одно- и двухвалентные катионы, Они являются важными оптическими материалами из-за превосходной термической и гидrolитической стабильности. Тетраэдрическая жесткая трехмерная решётка люминофора считается идеальной для стабилизации заряда. К указанным соединениям увеличился интерес, как к новым люминесцентным материалам [1].

В связи с вышесказанным целью данного исследования является синтез образцов Na, Ba – фосфатных люминофоров, активированных европием, и выяснение влияния процентного содержания активатора на их поверхностные и фотолюминесцентные свойства.

**Материалы и методы исследования.** В качестве объектов исследования были выбраны образцы нанолюминофора  $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  с различной концентрацией активатора, приготовленные методом

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Исходными веществами являлись дигидрофосфат натрия, оксид европия, азотная кислота, а также нитрат бария и глицин. После ряда процедур смесь упаривалась до определенной вязкости. Обеспечение оптимальных условий горения давало возможность получить белый, губчатый продукт, который подвергался измельчению, и сразу после горения помещался в корундовую лодочку и далее в водородную печь, где проводился отжиг в атмосфере водород/азот в соотношении 5%/95% при 1050 градусах в течение 2 часов (без учёта нагрева и охлаждения) для восстановления трехвалентного европия до двухвалентного состояния; после этого извлеченный из лодочки люминофор вновь измельчался.

Концентрация европия, вводимая в исходные растворы, составляла 5, 7, 8, 12%.

Синтез образцов люминофора  $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  был осуществлен на кафедре теоретических основ материаловедения Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Идентификация образцов проведена методом РФА (Рис. 1).

**Результаты.** Как видно из рисунка 1, фазовый состав почти всех образцов соответствует  $\text{NaBaPO}_4$ , и только в образце с концентрацией европия 10% присутствует примесь фазы  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ .

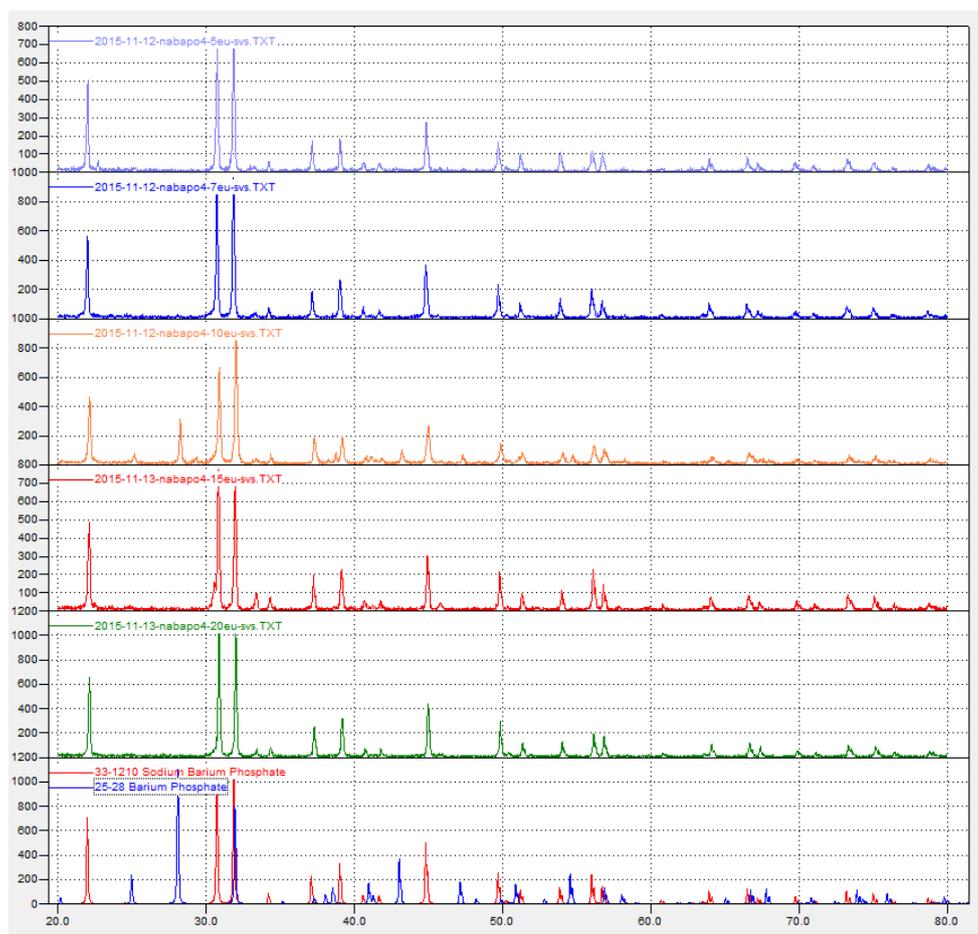


Рис. 1. РФА-спектры образцов люминофора  $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$

Для оценки меры интегральной (общей) кислотности поверхности исследуемых образцов использовался метод рН-метрии, позволяющий определить параметр  $pH_{\text{int}}$ , положение которого по шкале  $pH$  определяется уравнением:

$$pH_{\text{инт}} = \frac{1}{2} \cdot (pK_a - pK_B + pK_W),$$

где  $K_W$  - константа диссоциации воды.

Молекулы координационно-связанной воды диссоциируют на кислотных центрах Льюиса по основному механизму, а на основных центрах Льюиса – по кислотному. В этом случае в раствор должны перейти ионы  $H^+$  и  $OH^-$ . Изменение величины  $pH$  в соответствующем направлении указывает тип апротонных и протонных центров, преобладающих на поверхности [2].

На рисунке 2 представлены кинетические кривые изменения  $pH$  водных суспензий образцов люминофоров.

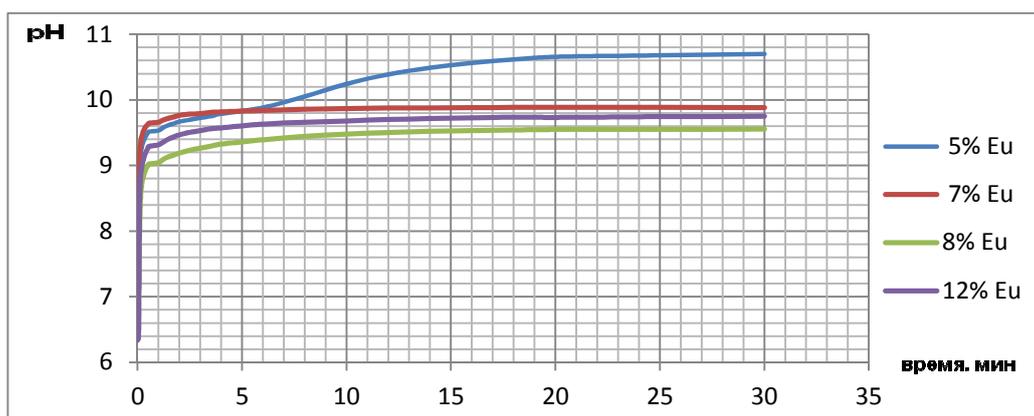


Рис. 2. Изменение  $pH$  водных суспензий Na, Ba-фосфатных люминофоров

**Закключение.** Полученные зависимости показывают, что кислотно-основное состояние поверхности люминофора с европием 5% имеет сильно основной характер (10,7ед. pH), по мере увеличения количества активатора основность поверхности образцов уменьшается [3].

В спектрах фотолюминесценции образцов, содержащих ионы двухвалентного европия, регистрируются 2 полосы, с максимумами приблизительно 425 и 490 нм (положения максимумов в разных спектрах несколько различаются). Высказывается мнение, что ионы европия связаны с разно координированными ионами бария [4].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. – М.: Высшая школа, – 2000. – 494с
2. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел.– Томск: Изд-во Том.ун-та, 2007. – 284 с.
3. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г. Модель активных кислотно-основных центров на поверхности цинк-сульфидных электролюминофоров // Журнал прикладной химии. – 2010. Т. 83. – № 11. – С. 1170–1177.
4. К.А. Огурцов, М.М. Сычев, В.В. Бахметьев, А.А. Ерузин, Т.С. Минакова, Ф.И. Высикайло, В.В. Беляев. Получение люминесцентных структур ядро/оболочка ионно-плазменным методом. //Неорганические материалы. 2015. Т. 51. – № 4. – С. 371–377.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ТЕТРАМЕТИЛОЛГЛИКОЛУРИЛА И ЭПИХЛОРИДИРИНА**

К.В. Рубцов, А.А. Сорванов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: konst.rubtsov@gmail.com

**SYNTHESIS AND ANALYSIS OF INTERACTION PRODUCTS BETWEEN  
TETRAMETHYLOLGLYCOLURIL AND EPICHLOROHYDRIN**

K.V. Rubtsov, A.A. Sorvanov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: konst.rubtsov@gmail.com

**Abstract.** A new polymer was synthesized by interaction between epichlorohydrin and tetramethylolglycoluril in the presence of trimethylamine. The process was carried out in excess of epichlorohydrin and white insoluble substance was precipitated. It was shown that repeating unit of polymer contains fragments of epichlorohydrin and tetramethylolglycoluril. This polymer was found to be soluble in water and DMSO but insoluble in other organic solvents.

**Введение.** Получение различных производных гликолурилов имеет важное практическое применение. Алкильные, метилольные производные могут использоваться при получении супрамолекул со специальными свойствами [1-3]. Эпоксипроизводные гликолурилов также являются ценными органическими соединениями, поскольку могут использоваться как исходные вещества в синтезе цитостатиков [4]. Целью работы является изучение процесса синтеза 2,3-эпоксипроизводных тетраметилолгликолурила (ТМГУ) путем его взаимодействия с эпихлоргидрином (ЭХГ) и исследование продуктов реакции. На текущий момент в литературе имеется небольшое количество сведений о процессах выделения таких соединений и их реакционной способности.

**Экспериментальная часть.** В качестве исходных материалов были использованы: эпихлоргидрин (рацемат, Sigma Aldrich, 99%), ТМГУ (синтезирован по схеме, представленной на рис. 1), триэтиламин (Sigma Aldrich, 99,5%). Для идентификации исходных веществ и продуктов использовались следующие методы: ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, ВЭЖХ.

**Синтез ТМГУ.** ТМГУ получали по реакции гликолурила с формальдегидом в щелочной среде (рис. 1) согласно методике [5]. Продукт представляет собой белый порошок, растворимый в воде и ДМСО. Идентификацию проводили методом ЯМР-спектроскопии.

**Синтез эпоксипроизводных ТМГУ.** ТМГУ в виде твердого вещества является стабильным соединением при хранении его в сухом месте, однако при растворении в воде со временем в растворе происходит отщепление формальдегида с образованием несимметричных гликолурилов различных степеней замещения. Это можно заметить при анализе методом ВЭЖХ свежеприготовленного и

хранящегося в течение нескольких часов растворов (рис. 2). При этом изменения видны уже через 10 минут после приготовления раствора, и их характер не зависит от концентрации раствора. Этот факт осложняет процесс синтеза эпоксипроизводных ТМГУ при использовании, например, межфазного катализа.

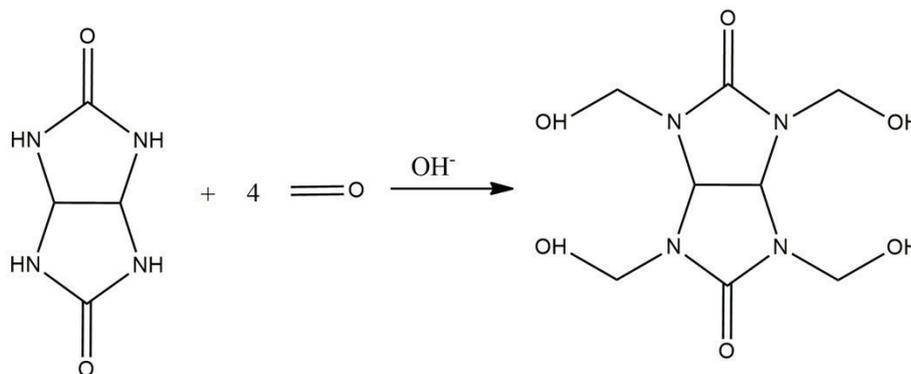


Рис. 1. Схема синтеза ТМГУ из гликолурила

При использовании водного раствора ТМГУ с большой вероятностью в продуктах реакции можно будет обнаружить ряд различных симметричных и несимметричных эпоксипроизводных.

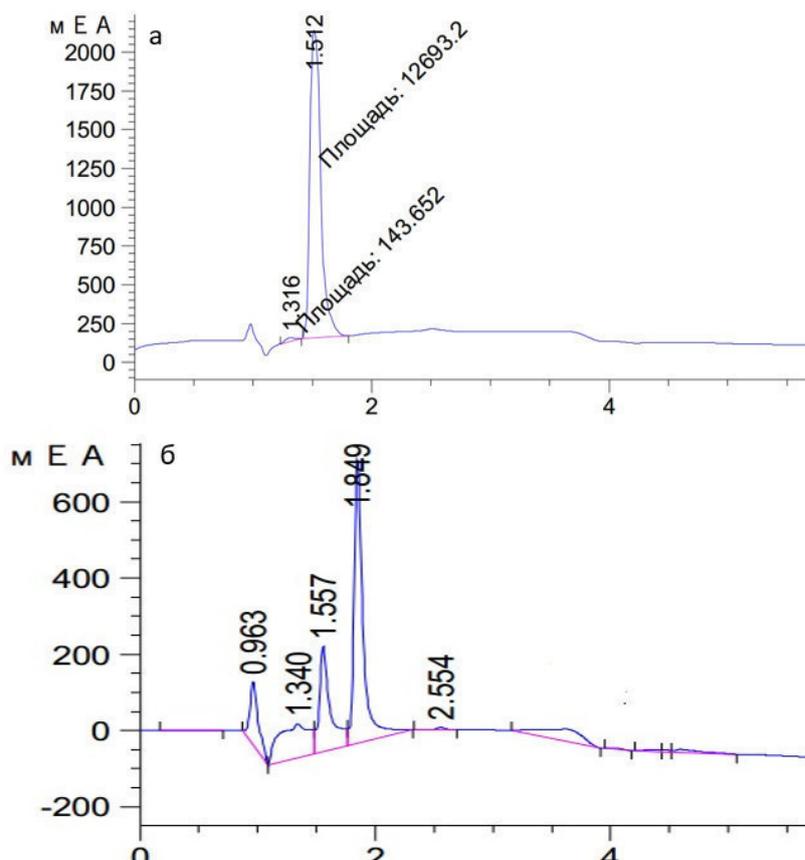


Рис. 2. Хроматограммы свежеприготовленного раствора ТМГУ (а) и через два часа после приготовления (б)

Таким образом, синтез проводили при повышенной температуре и избытке ЭХГ, используя твердый ТМГУ при сильном перемешивании в присутствии триэтиламина в качестве катализатора. При

этом наблюдали образование полимерных частиц, нерастворимых в ЭХГ. По окончании реакции продукт сушили в вакууме до постоянной массы для удаления ЭХГ и катализатора.

Полученный полимер хорошо растворим в воде и образует прочные пленки при удалении растворителя. Для анализа состава полученного полимера использовали метод ЯМР-спектроскопии (рис. 3). Повторяющееся звено содержит как фрагменты как ТМГУ, так и ЭХГ. По-видимому, наличие гидроксильных групп способствует растворению полимера в воде.

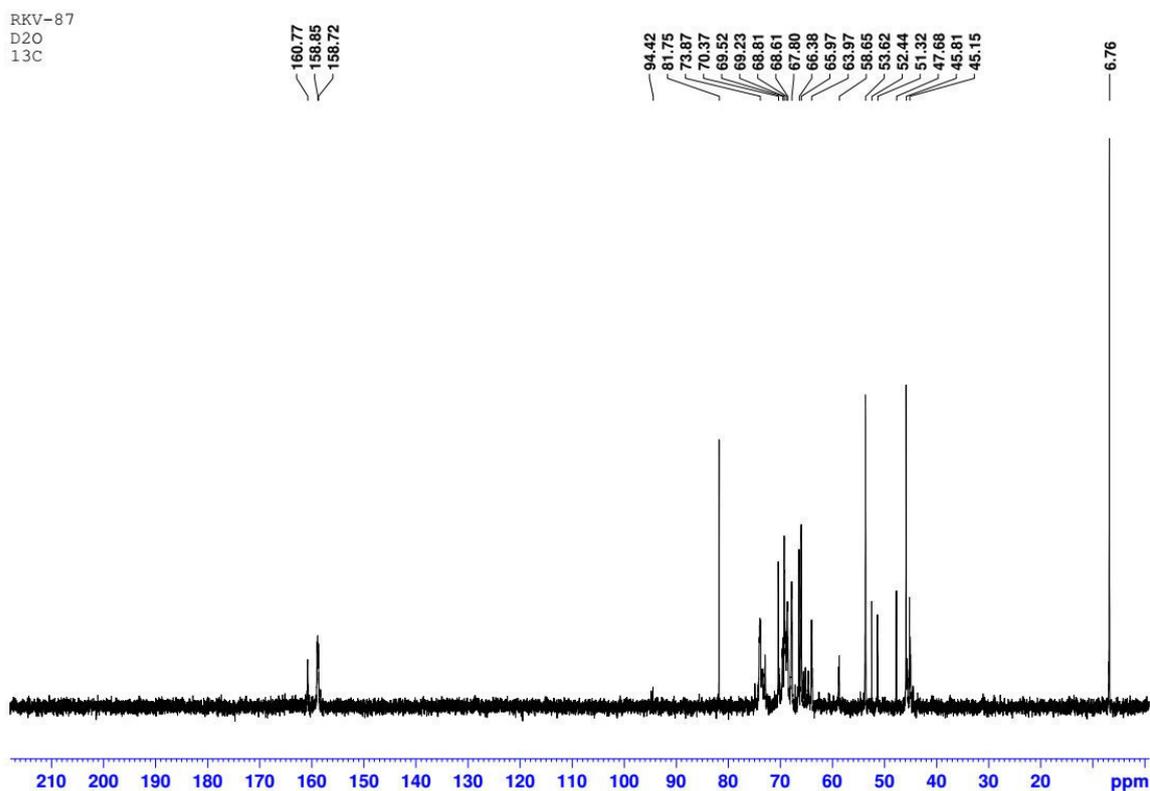


Рис. 3. ЯМР-спектр  $^{13}\text{C}$  полученного продукта в  $\text{D}_2\text{O}$

**Заключение.** Взаимодействие твердого ТМГУ с избытком ЭХГ в условиях основного катализа протекает с образованием водорастворимого полимерного продукта вместо тетразамещенного эпоксипроизводного.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Expanded Capsules with Reversibly Added Spacers / D. Ajami and J. Rebek Jr. // Journal of American Chemical Society. – 2006. – № 16. – P. 5314-5315.
2. Bambus[n]urils: a New Family of Macrocyclic Anion Receptors / Vaclav Havel, Jan Svec, Michaela Wimmerova, Michal Dusek, Michaela Pojarova, and Vladimir Sindelar // Organic Letters. – 2011. – № 15. – P. 4000-4003.
3. Dimeric molecular clips based on glycoluril / Jan Sokolov, Tomas Lizal and Vladimir Sindelar // New Journal of Chemistry. – 2017. – № 41. – P. 6105-6111.
4. Synthesis of 2,4,6-trialkyl-8-(2,3-эпохупропил)glycolurils / Angelina N. Kravchenko and Yuri A. Strelenko // Mendeleev Communications. – 2013. – № 23. – P. 104-105.
5. Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Яговкин А.Ю., Быстрицкий Е.Л. Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевины. – Томск: Аграф-Пресс, 2007. – 164

**QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATIONS ON MOLECULAR COMPLEXES  
OF P-CHLORANIL WITH PIPERIDINE, ANILINE, AND THEIR DERIVATIVES**

U. Rustambek

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. B.S. Pryalkin  
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [urmat.ru@gmail.com](mailto:urmat.ru@gmail.com)

**КВАНТО – МЕХАНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
П-ХЛОРАНИЛА С ПИПЕРИДИНОМ, АНИЛИНОМ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ**

У. Рустамбек

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Б.С. Прялкин  
Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [urmat.ru@gmail.com](mailto:urmat.ru@gmail.com)

***Аннотация.** В настоящей работе мы провели сравнение экспериментальных данных адиабатических и вертикальных потенциалов ионизации молекулярных комплексов п-хлоранила с пиперидином, анилином и их производными с результатами кванто – механических расчётов в программе Gaussian 09.*

**Introduction.** Classification of molecular complexes, which has been introduced and described by Mulliken [1], is based on types of molecular orbitals of the components. In the report [2], disadvantages of such classification are shown, which motivate us to return to the re-examination properties of molecular complexes. For this reason, there is a need to research the molecular complexes of one electron acceptor with a wide range of electron donor molecules. The present work aimed at analyzing linear relation the energies of charge-transfer bands of molecular complexes are related to ionization potentials of the donor components. All complexes conform to linear relations like involving both adiabatic and vertical ionization potentials of donor components. The development of photoelectron spectroscopy has led to the measurement of adiabatic and vertical ionization energies for thousands of molecules, which allow theirs to the present analysis of spectral properties molecular complexes.

**Materials and research methods.** We collected the information about a maximum of the charge-transfer bands of molecular complexes of p-chloranil with various donor substances and adiabatic and vertical ionization potentials from science publications [1-3]. These results were compared with calculation results. Different quantum molecular properties may be described better by different computational methods, depending on the sophistication of the computational approaches. We decided to use Density Functional Theory (DFT), because DFT takes into account a part of correlation and it has been reported to provide fairly good results for the description of various molecular properties such as the energy of the Highest Occupied Molecular Orbital, the energy of the Lowest Unoccupied Molecular orbital, electronegativity, ionization potential, etc. [4]. Calculations were done at DFT/B3LYP using the 6-31++G (d, p) basis set because of using this method in most of research works in our area [4, 5].

**Results.** There is  $\pi$ - $\pi$ -interaction between donor and acceptor only for the complexes of p-chloranil with the aniline, piperidine and their derivatives. The aromatic donor and quinone rings in these complexes are almost

parallel but are displaced with respect to each other [3]. We did not find a systematic distinction between a single methyl substituent at carbons ortho, meta, para – isomers of piperidine. Each type of methyl decreases the amine ionization potential by 0-0,03 eV. These C-methyl substituents occupy equatorial positions in the chair conformation of piperidine. Gas-phase and nonpolar solvent studies [2] indicate a 60-70% preference for an axial lone pair in piperidine. The results of experimental and calculated ionization potentials with charge – transfer bands maximum are presented in the Table 1.

Table 1

*Maxima of charge-transfer bands in the electronic absorption spectra of molecular complexes of p-chloranil and ionization potentials of N-donors*

Donors	Charge-transfer bands maximum, $\lambda_{max}$ , [nm]	Experimental		Calculated	
		IP <sub>a</sub>	IP <sub>v</sub>	IP <sub>a</sub>	IP <sub>v</sub>
Piperidine	589	8,20	8,70	7,69	8,31
o-methylpiperidine	592	8,04	8,63	7,62	8,24
m- methylpiperidine	589	8,03	8,63	7,63	8,24
p- methylpiperidine	589	8,06	8,61	7,65	8,24
N- methylpiperidine	602	7,80	8,37	7,25	7,90
Aniline	530	7,74	8,05	7,47	7,78
o-Toluidine	562	7,52	7,84	7,52	7,62
m-Toluidine	550	7,55	7,66	7,55	7,62
p-Toluidine	575	7,37	7,81	7,37	7,50
N-methyl-Aniline	590	7,34	7,65	7,34	7,41

**Conclusions.** The spectra of molecular complexes of chloranil with anilines and piperidines have been obtained in the present work and taken from available literature. These data have been examined. The obtained calculations have some difference from the experimental ones. Despite the lower values compared with the experimental data, the calculated values have a predictable difference, which can be used as a forecasting of the properties and values of certain quantum mechanical characteristics of more complex derivatives. In the future, a more detailed quantum-mechanical study of molecular complexes is planned to calculate charge-transfer bands maximum, the distance and the mutual arrangement between molecules in the molecular complexes, which will help us better understand their properties, reactivity, etc. Also within the framework of this thesis, the need for using quantum mechanical calculations to predict the change in the properties of complexes has been confirmed, but it is necessary to study the results in other basic sets.

#### REFERENCES

1. Pryalkin B. S. (2013) India quake leaves legacy of chaos thousands vie for space on trains to flee a land of fear and misery. Russian Journal of General Chemistry, no. 2, pp. 249–256.
2. Rozeboom, M. D., Houk K. N. (1982). Stereospecific alkyl group effects on amine lone-pair ionization potentials: protoelectron spectra of alkylpiperidines. Journal of the American Chemical Society, no. 104, pp. 1189–1191.

3. Pryalkin B. S., Bodagova Y. S. (2016). Molecular complexes of p-chloranil with aniline, phenol and their derivatives. *Key Engineering Materials*, no. 670, pp. 89–94.
4. Semenov S. G., Makarova M. V. (2012). Quantum-chemical calculation of the electrooptical properties of vanillin tautomers. *Russian Journal of General Chemistry*, no. 82. pp. 443–446.
5. Ebenso E. E., Kabanda M.M. (2012) Quantum chemical investigations on quinoline derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. *International Journal of Electrochemical Science*, no. 7, pp. 5643–5676.

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В ГЛЮКОНОВУЮ  
КИСЛОТУ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

М.П. Санду<sup>1</sup>, Н.В. Громов<sup>1,2</sup>, И.С. Бондарчук<sup>1</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: [Maria94@sibmail.com](mailto:Maria94@sibmail.com)

**CATALYTIC AQUEOUS-PHASE OXIDATION OF GLUCOSE TO GLUCONIC ACID IN THE  
PRESENCE OF Pd-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS**

M.P. Sandu<sup>1</sup>, N.V. Gromov<sup>1,2</sup>, I.S. Bondarchuk<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis of SB RAS, Novosibirsk, Lavrentiev Prosp., 5, 630090

E-mail: [Maria94@sibmail.com](mailto:Maria94@sibmail.com)

**Abstract.** *In the present study, we performed the catalytic oxidation of glucose to gluconic acid on PdSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd<sub>3</sub>Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The qualitative and quantitative conversion of glucose was carried out by the HPLC method. Investigation of particle size of the catalysts was carried out by the HRTEM method.*

**Введение.** Глюконовая кислота и ее соли (мировая мощность производства более 1·10<sup>5</sup> т/год) широко используются в фармацевтической, пищевой, текстильной, целлюлозно-бумажной и химической отраслях промышленности при производстве пищевых добавок, чистящих средств, лекарственных препаратов, стабилизаторов и др. [1]. В настоящее время глюконовую кислоту и ее производные получают методом ферментативной обработки глюкозы, имеющим ряд недостатков: сложность отделения продукта от ферментов (дрожжей), большой объем сточных вод, низкие скорости биотехнологического процесса, невозможность повторного использования ферментов. Перечисленные проблемы делают необходимым создание новых способов получения глюконовой кислоты, которые позволят преодолеть недостатки традиционных технологий [2]. Перспективным представляется метод переработки глюкозы в глюконовую кислоту молекулярным кислородом в присутствии твердых катализаторов [3]. Такой способ превращений обеспечит экологическую безопасность и экономическую эффективность процесса, благодаря легкости выделения целевого продукта, возможности многократного использования катализатора и значительному снижению объемов отходов. В качестве катализаторов окисления глюкозы перспективными представляются биметаллические системы высокодисперсных драгоценных металлов (Pt, Pd, Au), промотированных добавками Sn, Bi, Co, Tl, Te и др. и нанесенных на твердые носители (C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) [4, 5]. Причем именно Pd-содержащие катализаторы представляются наиболее перспективными [6, 7], а в качестве промотирующих добавок чаще всего используют Bi, Pb, также Au, Ru, Co [8, 9]. Однако, влияние добавки Sn на активность катализаторов в

рассматриваемой реакции систематически не исследовалось. Целью данной работы стало изучение именно промотирующего влияния олова на каталитические свойства катализаторов Pd, нанесенного на носитель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту.

**Экспериментальная часть.** Моно- и биметаллические катализаторы готовили методом пропитки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  растворами предшественников  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  и/или  $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ . Необходимое количество предшественника растворяли в избытке толуола и перемешивали с носителем в течение 24 ч. Затем удаляли растворитель, катализатор обрабатывали последовательно в атмосфере Ar при температуре 500 °С и  $\text{O}_2$  при температуре 350 °С в течение 2 ч, и восстанавливали в атмосфере  $\text{H}_2$  при 500 °С в течение 2 ч [10]. Размер наночастиц определяли методом ПЭМВР. Исследование поверхности катализатора проводили методом РФЭС.

Окисление глюкозы в глюконовую кислоту проводили в статическом реакторе в атмосфере  $\text{O}_2$  в течение 7 часов при pH 8,8-9,2 при мольном соотношении глюкоза : Sn+Pd = 750:1. Перед проведением испытаний катализаторы предвосстанавливали в атмосфере водорода в течение 40 мин. Выход глюконовой кислоты рассчитывали по расходу щелочи, подаваемой для нейтрализации образовавшейся кислоты и поддержания постоянного pH.

**Результаты и их обсуждение.** Приготовлено три образца катализаторов, отличающихся соотношением металлов: Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , PdSn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Pd<sub>3</sub>Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл 1). Суммарное содержание металлов на поверхности составило ~1,3% (АЭС-ИСП). Методом ПЭМВР установлено, что размер наночастиц металлов составляет 2-5 нм. Методом РФЭС показано, что значительная доля атомов металлов на поверхности находится в окисленном состоянии.

Таблица 1

Состав катализаторов

Образец	Содержание элемента, масс. %		% соотношение металлов	
	Sn	Pd	Sn	Pd
Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		1,32	0	100
PdSn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.74	0.64	54	46
Pd <sub>3</sub> Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.39	0.96	29	71

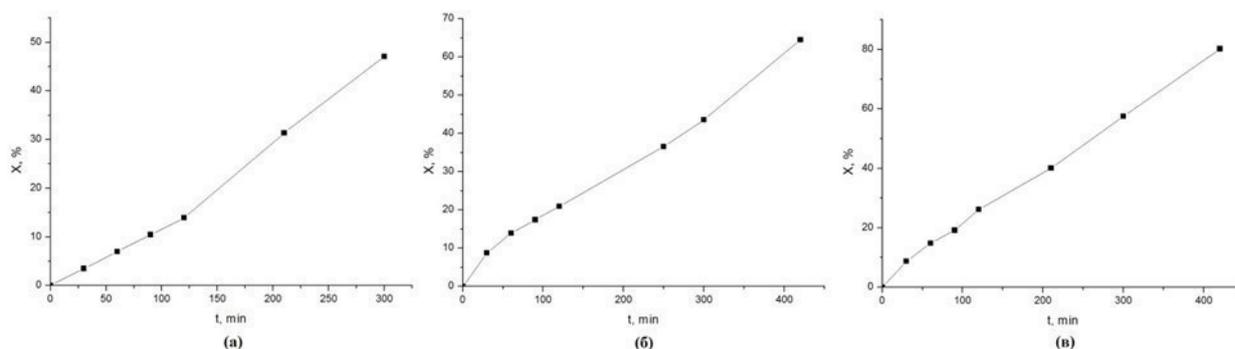


Рис. 1. Выход глюконовой кислоты в присутствии катализаторов (а) Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (б) PdSn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и (в) Pd<sub>3</sub>Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Катализаторы испытаны в окислении глюкозы в глюконовую кислоту. Кинетические кривые накопления целевого продукта, имеющие нулевой наблюдаемый порядок реакции, представлены на рис. 1.

Активность катализаторов возрастала в ряду:  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{PdSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Pd}_3\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Выходы глюконовой кислоты составили 47, 65 и 80% в присутствии катализаторов  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , соответственно. Результаты позволяют сделать предположение, что промотирование палладиевого катализатора оловом в количестве до 29% ( $\text{Pd}_3\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) способствует росту каталитической активности в  $\sim 1.7$  раза. При увеличении содержания Sn до 54% в  $\text{PdSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  активность катализатора падает, что, однако, может быть связано с увеличением доли окисленной фазы палладия на поверхности катализатора.

**Заключение.** Были приготовлены катализаторы  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PdSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 2-5 нм. Методом РФЭС обнаружено образование значительной доли оксидных фаз металлов, которые могут обуславливать уменьшение активности каталитических систем. Установлено, что промотирование палладиевого катализатора оловом в количестве до 29% ( $\text{Pd}_3\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) способствует увеличению активности катализатора в реакции окисления глюкозы по сравнению с монометаллическим  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; а увеличение доли Sn до 54% ( $\text{PdSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), наоборот, приводит к снижению активности.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henk G. J. de Wilt Oxidation of Glucose to Gluconic Acid // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1972. – V. 11. - №4. – p. 370-373.
2. Comotti M., Pina C. D., Rossi M. Mono- and bimetallic catalysts for glucose oxidation // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – № 251. – P. 89–92.
3. Witonska I., Frajtek M., Karski S. Selective oxidation of glucose to gluconic acid over Pd–Te supported catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 401. – P. 73-82.
4. Таран О.П. [и др.] Гетерогенно-каталитическое окисление воды и органических веществ в водной среде. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. – 381 с.
5. Delidovich I. V., Moroz B. L., Taran O. P., Gromov N. V. et. al. Aerobic selective oxidation of glucose to gluconate catalyzed by Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Au/C: impact of the mass-transfer processes on the overall kinetics // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 223. – P. 921–931.
6. Gallezot P. Selective oxidation with air on metal catalysts // Catalysis Today. – 1997. – V. 37. – P. 405–408.
7. Delidovich I. V., Taran O. P., Matvienko L. G., Simonov A. N., Simakova I. L., Bobrovskaya A. N., Parmon V. N. Selective oxidation of glucose over carbon-supported Pd and Pt catalysts // Catalysis Letters. – 2010. – V. 140. – N 1–2. – P. 14–21.
8. Hermans S., Devillers M. On the role of ruthenium associated with Pd and/or Bi in carbon-supported catalysts for the partial oxidation of glucose // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 235. – P. 253-264.
9. Karski S., Paryczak T., Witonska I. Selective oxidation of glucose to gluconic acid over bimetallic Pd-Me catalysts (Me = Bi, Ti, Sn, Co) // Kinetics and Catalysis. – 2003. – V. 44, N 5. – P. 678–682.
10. Бондарчук И.С. Синтез и сравнительное изучение физико-химических свойств биметаллических Pd Sn и Pd Ga частиц, нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : магистерская диссертация по направлению подготовки 04.04.01 «Химия» – Томск, 2017. – С. 33-35.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАМИ  
И БЕНЗОИЛАЦЕТОНАТАМИ РЗЭ**

О. А. Селезнева, Ж. В. Фаустова, А.А. Федорова

Научный руководитель: доцент, к. х. н., Т. Н. Матвеева

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: L.Lawlie@mail.ru

**INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL AND CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES  
OF SORBENTS, MODIFIED REE'S ACETYLACETONATE AND BENZOYLACETONATE**

O. A. Selezneva, Zh. V. Faustova

Scientific Supervisor: Ph.D., T. N. Matveeva

National Research Tomsk State University,

Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36, 634050

E-mail: L.Lawlie@mail.ru

**Abstract.** *The compositions and structure of REE's acetylacetonate and benzoylacetonate were studied. Mesoporous sorbents with applied layers of these complexes were synthesized, their surface and chromatographic polarity were investigated in comparison with the original Chromaton N-AW+SiO<sub>2</sub>. It is established that the surface modification by these complexes leads to a decrease in the specific surface with a small change in the average size and volume of pores. The General increase in the polarity of modified sorbents in comparison with the initial one is noted. It is found that acetylacetonates exhibit greater polarity, the greatest value among all presented complexes belongs to acetylacetonate Yb(III).*

**Введение.** Сорбенты применяются для разделения сложных смесей органических соединений, для сорбционного концентрирования микропримесей из газовой и жидкостной сред. Разные условия анализа требуют выбора сорбента с определенными свойствами. Химическое модифицирование сорбентов на основе силикагеля хелатами 1,3-дикарбонильных соединений позволяет получить новые сорбенты, свойства которых зависят от природы лиганда и центрального атома металла хелатного комплекса, от взаимодействия между комплексом и слоем силикагеля и от некоторых других факторов [1].

β-Дикетоны (1,3- или 2,4-дикарбонильные соединения) образуют хелаты различного строения почти со всеми элементами Периодической системы Д. И. Менделеева. Особый интерес представляют соединения β-дикетонов с редкоземельными элементами (РЗЭ), получение которых сопряжено с рядом трудностей, таких как недостаточная изученность структуры и синтеза β-дикетонатов РЗЭ, а также возможность загрязнения этих комплексов гидроксидами и солями самих РЗЭ и/или посторонними примесями [2, 3].

Целью данной работы являлось модифицирование ацетилацетонатами РЗЭ сорбента марки Хроматон N-AW с привитым слоем SiO<sub>2</sub>, а также исследование физико-химических и газохроматографических свойств полученных сорбентов.

**Материалы и методы исследования.** В данной работе в качестве подложки для комплексов РЗЭ использовался сорбент Хроматон N-AW с нанесенными слоями мезопористого оксида кремния. Модификация сорбента проводилась методом нанесения ацетилацетонатов РЗЭ из раствора путем постепенного испарения летучего растворителя ( $\text{CHCl}_3$ ) при комнатной температуре.

Площадь удельной поверхности полученных сорбентов, объем пор и распределение их по размерам исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  с помощью газоадсорбционного анализатора TriStar II (3020). Относительная погрешность метода составляет 10%.

Определение хроматографической полярности и параметров удерживания тестовых соединений проводили на газовом хроматографе МАЭСТРО 7820 (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором.

**Результаты.** Состав и строение комплексов РЗЭ (III) подтверждали методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Обнаружено, что РЗЭ (III) образуют с  $\beta$ -дикетонами гидратированные трис-хелаты состава  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1 \div 4$ ). С помощью метода термогравиметрии определено, что ацетилацетонаты РЗЭ (III) стабильны вплоть до температуры  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , что определяет температурный порог применимости данных материалов в практике хроматографического анализа.

В результате модифицирования кремнезёмов хелатами металлов согласно полученным данным (табл. 1) происходит уменьшение площади удельной поверхности, что свидетельствует об изменении пористой структуры материалов. Образцы обладают удельной поверхностью от 100 до  $117\text{ м}^2/\text{г}$  и являются мезопористыми; после модификации объем и средний размер пор изменились незначительно.

Таблица 1

*Результаты адсорбционной порометрии для исходного сорбента и модифицированного комплексами ацетилацетонатов ( $\text{Ln}(\text{AA})_3$ ) и бензоилацетонатов ( $\text{Ln}(\text{BA})_3$ ) РЗЭ (III)*

Сорбент	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
Хроматон N-AW + $\text{SiO}_2$	133	0,45	13
Хроматон N-AW + $\text{SiO}_2$ + $\text{La}(\text{AA})_3$	100	0,46	14
Хроматон N-AW + $\text{SiO}_2$ + $\text{Ce}(\text{AA})_3$	109	0,36	13
Хроматон N-AW + $\text{SiO}_2$ + $\text{Eu}(\text{AA})_3$	101	0,26	14
Хроматон N-AW + $\text{SiO}_2$ + $\text{Yb}(\text{AA})_3$	101	0,38	15
Хроматон N-AW + $\text{SiO}_2$ + $\text{La}(\text{BA})_3$	102	0,36	14
Хроматон N-AW + $\text{SiO}_2$ + $\text{Ce}(\text{BA})_3$	117	0,35	14
Хроматон N-AW + $\text{SiO}_2$ + $\text{Eu}(\text{BA})_3$	104	0,41	14
Хроматон N-AW + $\text{SiO}_2$ + $\text{Yb}(\text{BA})_3$	100	0,47	15

Оценку хроматографической полярности осуществляли по индексам удерживания Ковача и коэффициентам Роршнайдера при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  относительно Карбопака В. Анализ полученных экспериментальных данных (табл. 2) выявил общее увеличение полярности модифицированных комплексами сорбентов по сравнению с исходным. Также обнаружена большая полярность комплексов ацетилацетоната перед бензоилацетонатом в соответствующих парах для каждого из представленных РЗЭ (III).

Показано, что наблюдается увеличение вклада ориентационного взаимодействия, образования водородных связей и донорно-акцепторного комплексообразования с молекулами сорбата в суммарную

полярность сорбента, при этом вклад дисперсионного взаимодействия и  $\pi$ -комплексобразования изменяется мало. Среди модифицированных сорбентов наибольшей полярностью характеризуются сорбенты с комплексами Yb(III) и Eu(III).

Таблица 2

Индексы удерживания Ковача (I) и коэффициенты Роршайндера (x, y, z, u) относительно Карбонака В при 150 °С

Сорбент	Бензол		Этанол		Бутанон-2		Нитрометан		$\Sigma(x, y, z, u)$
	I	x	I	y	I	z	I	u	
Хроматон N-AW + SiO <sub>2</sub>	661	1,00	886	5,90	1067	5,91	1007	6,49	19,30
Хроматон N-AW + SiO <sub>2</sub> + La(ВА) <sub>3</sub>	674	1,13	810	5,14	956	4,80	933	5,75	16,82
Хроматон N-AW + SiO <sub>2</sub> + La(АА) <sub>3</sub>	682	1,21	1040	7,44	1099	6,23	1087	7,29	22,17
Хроматон N-AW + SiO <sub>2</sub> + Ce(ВА) <sub>3</sub>	669	1,08	843	5,47	1009	5,33	950	5,92	17,80
Хроматон N-AW + SiO <sub>2</sub> + Ce(АА) <sub>3</sub>	713	1,52	959	6,63	1155	6,79	1104	7,46	22,4
Хроматон N-AW + SiO <sub>2</sub> + Eu(ВА) <sub>3</sub>	636	0,75	895	5,99	1095	6,19	1094	7,36	20,29
Хроматон N-AW + SiO <sub>2</sub> + Eu(АА) <sub>3</sub>	695	1,34	1033	7,37	1213	7,37	1139	7,81	23,89
Хроматон N-AW + SiO <sub>2</sub> + Yb(ВА) <sub>3</sub>	666	0,87	1064	7,68	1196	7,20	1039	6,81	22,56
Хроматон N-AW + SiO <sub>2</sub> + Yb(АА) <sub>3</sub>	648	1,05	1227	9,31	1367	8,91	1216	8,58	27,85

**Заключение.** В ходе работы получены комплексы ацетилацетонатов и бензоилацетонатов Ce(III), Eu(III), Yb(III) и La(III), а также сорбенты, модифицированные данными комплексами. Исследована поверхность сорбентов и проведена оценка хроматографической полярности. Определен сорбент с наибольшей полярностью (Yb(АА)<sub>3</sub>), все ацетилацетонаты из представленных проявляют большую полярность по сравнению с соответствующими бензоилацетонатами. И те, и другие обладают повышенным сродством к полярным соединениям, а значит, могут использоваться при анализе неполярных и малополярных соединений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. // Под ред. докт. хим. наук Г.В. Лисичкина. - М.: Химия, 1986. – 248 с.
2. Фаустова Ж. В., Слизов Ю. Г., Гавриленко М. А. Хроматографические исследования сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами и бензоилацетонатами РЗЭ // Вестник ТГУ. Химия. – 2016. - № 2. - С. 45–53.
3. Пахнутова Е.А. Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами  $\beta$ -дикарбонильных соединений : дис. ... канд. хим. наук / Е.А. Пахнутова. - Томск, 2015. - 162 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ВАНИЛИЛМИНДАЛЬНОЙ КИСЛОТЫ КОНДЕНСАЦИЕЙ ГВАЯКОЛА И  
ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Н.Ю. Селихова, А.Э. Ухов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [selikhova.n@mail.ru](mailto:selikhova.n@mail.ru)SYNTHESIS OF VANILLYLMADELIC ACID BY CONDENSATION OF GUAIACOL AND  
GLYOXYLIC ACID

N.Yu. Selikhova, A.E. Uhov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [selikhova.n@mail.ru](mailto:selikhova.n@mail.ru)

**Abstract.** In this paper, synthesis of vanillylmandelic acid was carried out by condensation of guaiacol and glyoxylic acid in alkaline solution. The influence of temperature and ratio of initial components on the yield of the reaction product was investigated.

**Введение.** Ванилилминдальная кислота (ВМК) является конечным продуктом метаболизма катехоламинов адреналина и норадреналина, а также промежуточным продуктом в синтезе ванилина гваякольным методом. Данный метод является более экологичным по сравнению со способом получения ванилина из лигнинсодержащего сырья и позволяет получить продукт высокого качества с низкой стоимостью по сравнению с натуральным ванилином и полученным из натурального сырья.

Наиболее значимое влияние на выход конечного продукта (ванилина) в гваякольном методе оказывает именно стадия конденсации гваякола и глиоксалевого кислоты (рис. 1) поскольку в данном процессе вероятно образование ряда побочных продуктов. Это связано с тем, что водород в *орто*-положении гваякола также может быть замещен глиоксалевого кислоты с образованием 2-гидрокси-3-метоксиминдальной кислоты и продукта дизамещения. Однако исследование методом газовой хроматографии показало [1], что замещение происходит преимущественно в *пара*-положение по отношению к гидроксигруппе, поэтому примесь *орто*- и *ди*-изомера незначительна. Более существенной проблемой является тенденция глиоксалевого кислоты вступать в реакцию диспропорционирования с образованием гликолевой и щавелевой кислот.

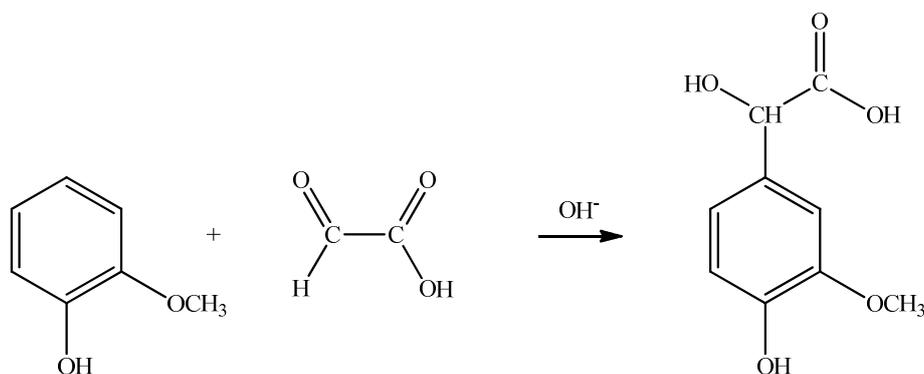


Рис. 1. Схема синтеза ванилилминдальной кислоты

Как правило, реакция конденсации между гваяколом и глиоксалевой кислотой проводится при температуре от 0 до 40 °С. Более высокая температура приводит не только к снижению выхода продукта, но и ухудшению его качества. Подробное исследование стадии конденсации [2] показало, что на выход продукта оказывают влияние такие факторы как рН реакционной смеси, соотношение исходных реагентов, температура проведения процесса.

Целью работы является исследование влияния на процесс конденсации гваякола и глиоксалевой кислоты таких параметров как температура и соотношение исходных реагентов.

**Материалы и методы исследования.** В качестве исходных веществ для получения ванилилминдальной кислоты использовали 50%-ный водный раствор глиоксалевой кислоты, полученной окислением глиоксаля азотной кислотой, и товарный гваякол (99%, *Acros Organics*). Синтезы проводили при соотношении исходных компонентов 1 – 1,5 моль гваякола на 1 моль глиоксалевой кислоты.

В реакционную емкость, снабженную магнитной или верхнеприводной лопастной мешалкой, помещали навеску гваякола, дистиллированную воду и постепенно добавляли 30%-ный раствор NaOH до получения раствора с рН = 11. При постоянной температуре в диапазоне 8 – 30°С в реакционную смесь добавляли 8%-ный раствор глиоксилата натрия, полученного из глиоксалевой кислоты, и выдерживали в течение 3 суток. Содержание в реакционной смеси гваякола, глиоксалевой кислоты и ванилилминдальной кислоты определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

**Результаты.** В результате проведения ряда экспериментов установлено, что оптимально проведение синтеза ВМК при температуре 20 – 25 °С (рис. 2). При температуре < 20°С для достижения выхода ВМК более 70% требуется значительно больше времени, а при 30 °С и более происходит ускорение побочной реакции диспропорционирования глиоксалевой кислоты, что приводит к снижению выхода ВМК несмотря на полную конверсию кислоты (рис. 3).

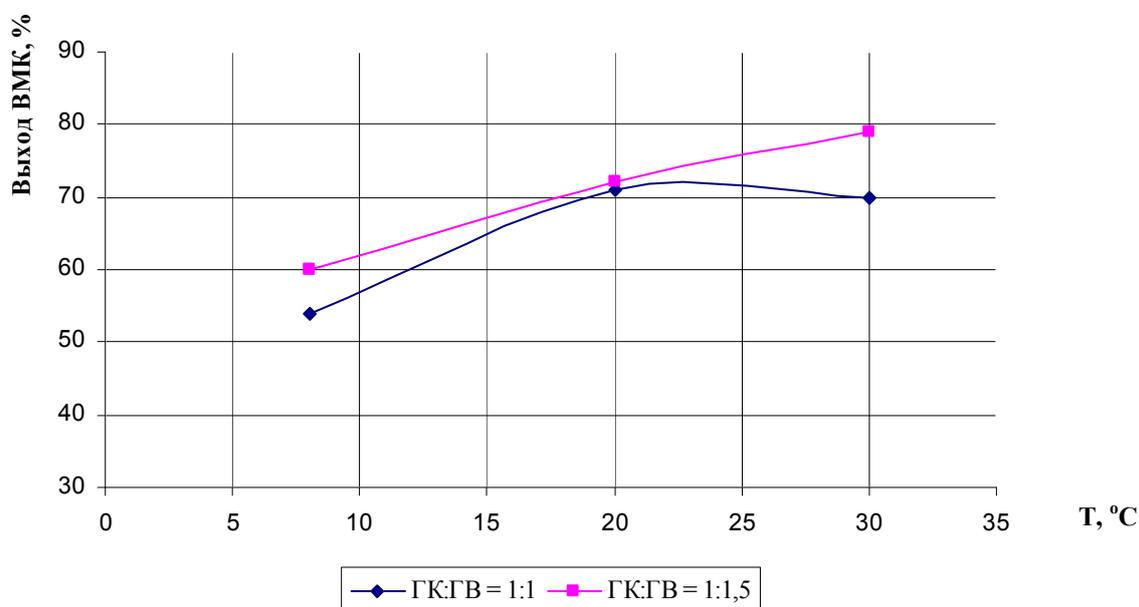


Рис. 2. Зависимость выхода ВМК от температуры

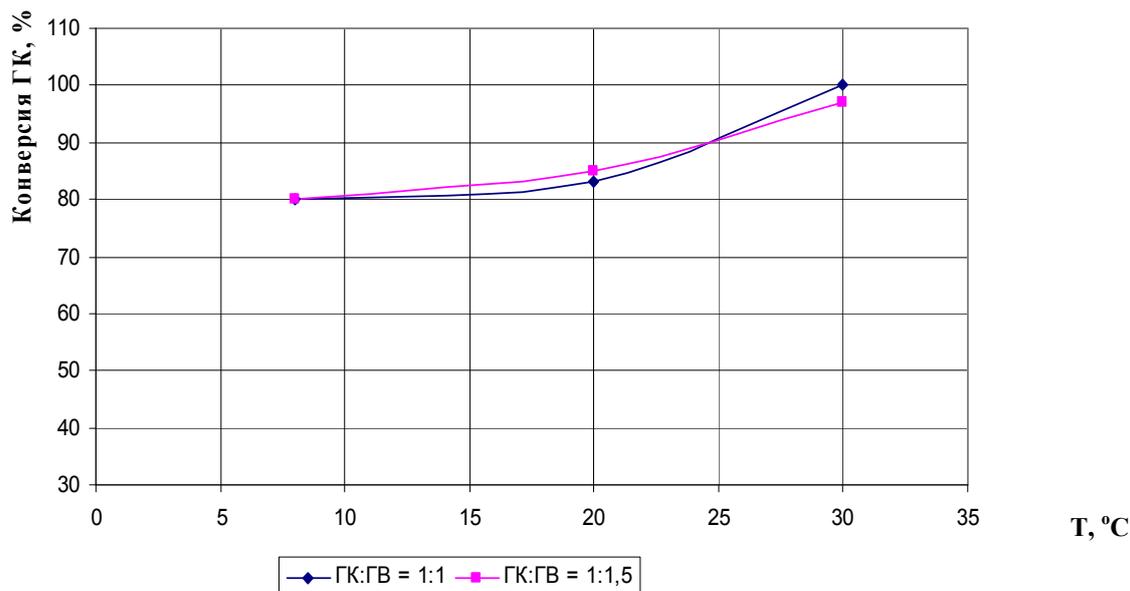


Рис. 3. Зависимость конверсии ГК от температуры

Результаты экспериментов по оценке влияния соотношения гваякола и глиоксалевого кислоты подтверждают литературные данные о том, что избыток гваякола способствует увеличению выхода ВМК, но в отдельных случаях разница не велика и дополнительные затраты реагента неоправданны.

Полученная данным методом ВМК выделена из реакционной смеси путем экстракции этилацетатом из подкисленного раствора.  $T_{пл} = 131-133^{\circ}\text{C}$  (лит.  $133^{\circ}\text{C}$ ). Структура полученной кислоты подтверждена данными ИК- и ЯМР спектроскопии. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3336 (ОН), 2971 (СН<sub>3</sub>), 2932 (СН<sub>3</sub>), 1744 (С=О), 1713 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. (DMSO-d<sub>6</sub>): с. 8,96, д. 6,96, дд. 6,78, д. 6,72, уш.с. 5,68, с. 4,89, с. 3,75.

**Заключение.** В ходе исследований проведена оценка влияния соотношения реагентов и температуры процесса конденсации гваякола и глиоксалевого кислоты и определены оптимальные условия для получения ванилилминдальной кислоты с выходом не менее 80%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы" (Соглашение № 14.575.21.0170, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0170).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalikar R.G., Deshpande R.S., Chandalia S.B. Synthesis of Vanillin and 4-Hydroxybenzaldehyde by a Reaction Scheme Involving Condensation of Phenols with Glyoxylic Acid // J. Chem. Tech. Biotechnol. – 1986. – V.36. – P. 38 – 46.
1. 2. Niu D., Li H., Zhang X. Improved synthesis of 3-methoxy-4-hydroxymandelic acid by glyoxalic acid method // Tetrahedron. – 2013. – V. 69. P. 8174 – 8177.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ОКСОЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ С ГВАЯКОЛОМ**

В.С. Сидельников, Д.А. Кургачёв

Научный руководитель: Д.В. Новиков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [vladimir.svibla.sidelnikov@gmail.com](mailto:vladimir.svibla.sidelnikov@gmail.com)

**DEVELOPMENT OF ANALYSIS OF THE PRODUCTS OF OXOACETIC ACID  
AND GUAIACOL REACTION**

V.S. Sidelnikov, D.A. Kurgachev

Scientific Supervisor: D.V. Novikov

National Research Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk, Russia 634050

E-mail: [vladimir.svibla.sidelnikov@gmail.com](mailto:vladimir.svibla.sidelnikov@gmail.com)

***Abstract.** We introduce an HPLC method of analyzing of the reaction mixture obtained during the synthesis of vanillylmandelic acid from oxoacetic acid and guaiacol. A simple and rapid method of separating and determining of guaiacol, vanillin, vanillylmandelic acid and it's positional isomers in the reaction mixture shows a good resolution between chromatographic peaks in a 17-minute experiment.*

**Введение.** Промышленный способ получения ванилина заключается в конденсации гваякола с оксоэтановой кислотой с дальнейшим окислительным декарбоксилированием полученной ванилилминдальной кислоты. Основными продуктами реакции взаимодействия гваякола и оксоэтановой кислоты являются ванилилминдальная кислота, ее *орто*-изомер и продукт присоединения двух молекул оксоэтановой кислоты к гваяколу. Кроме того, в реакционной смеси присутствует большое количество непрореагировавших исходных веществ. Для оптимизации параметров синтеза необходимо контролировать количество ванилилминдальной кислоты и гваякола в реакционной смеси. Целью работы является разработка методики количественного определения компонентов реакционной смеси синтеза ванилилминдальной кислоты из гваякола.

**Материалы и методы.** В работе использовали жидкостной хроматограф Agilent 1260 (Agilent Technologies, США) с диодно-матричным детектором, рН-метр/иономер Итан (Томьяналит, Россия), аналитические весы GR-200 (A&D Technology, Япония). Для разделения веществ применяли хроматографическую колонку Zorbax Eclipse Plus Phenyl-Hexyl 4,6 × 150 mm × 3,5 μm Rapid Resolution (Agilent Technologies, США) с предколонкой.

*Разработка условий детектирования компонентов.* Ванилилминдальная кислота имеет два максимума поглощения в УФ-диапазоне излучения (231 нм и 247 нм) и поглощает вплоть до 300 нм. Максимумы поглощения гваякола приходятся на длины волн 230 и 274 нм. Оксоэтановая кислота слабо поглощает излучение с длиной волны больше 220 нм. В связи с этим целесообразно использование спектрофотометрического детектора. Так как наиболее значимыми для анализа компонентами

реакционной смеси являются ванилилминдальная кислота и гваякол, детектирование проводили при двух длинах волн ( $\lambda_1 = 247$  нм,  $\lambda_2 = 274$  нм).

*Разработка условий хроматографического разделения.* Гваякол, ванилилминдальная кислота, а также её изомеры и большинство примесей являются близкородственными соединениями, поэтому анализ целесообразно проводить методом жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Наиболее трудноразделимыми компонентами реакционной смеси являются, по-видимому, позиционные изомеры ванилилминдальной кислоты. В качестве неподвижной фазы был выбран фенилгексил-силикагель ввиду его адсорбционной специфичности по отношению к пространственным изомерам ароматических соединений [1]. Разделения полярных компонентов анализируемой пробы возможно достичь при использовании подвижной фазы следующего состава: 20 мМ фосфатный буферный раствор (рН = 2) с добавлением ацетонитрила в объемном соотношении 95:5 (ПФ А). Для уменьшения времени анализа путем снижения удерживания гваякола и других сильно удерживаемых компонентов предложен градиентный режим элюирования (таблица 1). В качестве второго компонента подвижной фазы выбран ацетонитрил (ПФ В), обладающий высокой элюирующей силой.

Таблица 1

Последовательность градиентного элюирования

Время, мин.	Подвижная фаза А, %	Подвижная фаза В, %
0,0	100	0
2,0	100	0
10,0	10	90
13,0	10	90
13,1	100	0
17,0	100	0

В соответствии с уравнением Ван-Деемтера, выбрана объемная скорость потока 1,5 мл/мин., при которой достигается максимальная хроматографическая эффективность. Для достижения большей эффективности хроматографического пика ванилилминдальной кислоты анализ проводили при температуре колонки 40 °С.

**Результаты.** На модельных смесях было установлено, что данная хроматографическая система применима для определения не только ванилилминдальной кислоты и гваякола, но и ванилина, что позволяет использовать её для оценки последующих этапов синтеза ванилина. Количественные параметры хроматографической системы представлены в таблице 2.

Таблица 2

Основные параметры хроматографической системы

Компонент	Хроматографическая эффективность, N	Фактор удерживания, k'	Хроматографическая селективность, $\alpha$
Ванилилминдальная кислота	7 500	1,75	
Ванилин	55 000	4,5	2,6
Гваякол	70 000	5,0	1,1

Для количественного определения гваякола и ванилилминдальной кислоты в реакционной смеси найдены градуировочные зависимости концентрации данных веществ от площади хроматографического пика в диапазоне от 0,001 % до 0,26 %. При необходимости анализа смесей с большей концентрацией

компонентов, предусмотрена возможность предварительного разбавления пробы. Оценены метрологические характеристики методики. Линейность обеспечивается во всем диапазоне градуировочных зависимостей, минимальное значение  $R^2 = 0,9998$ . Прецизионность методики оценена путем последовательного хроматографирования модельных растворов, а также независимым анализом реальных проб реакционной смеси в течение двух дней. Относительное расхождение результатов измерений на всех уровнях указанного выше диапазона концентраций не превышает  $\delta_{max} = 1,4\%$ . Методика была апробирована на реальных реакционных смесях синтеза ванилилминдальной кислоты. Минимальное разрешение пары хроматографических пиков гваякола и неидентифицированной примеси составляет  $R_{Smin} = 2,3$ . Таким образом, ни один из компонентов реакционной смеси не мешает определению ванилилминдальной кислоты и гваякола (рис. 1).

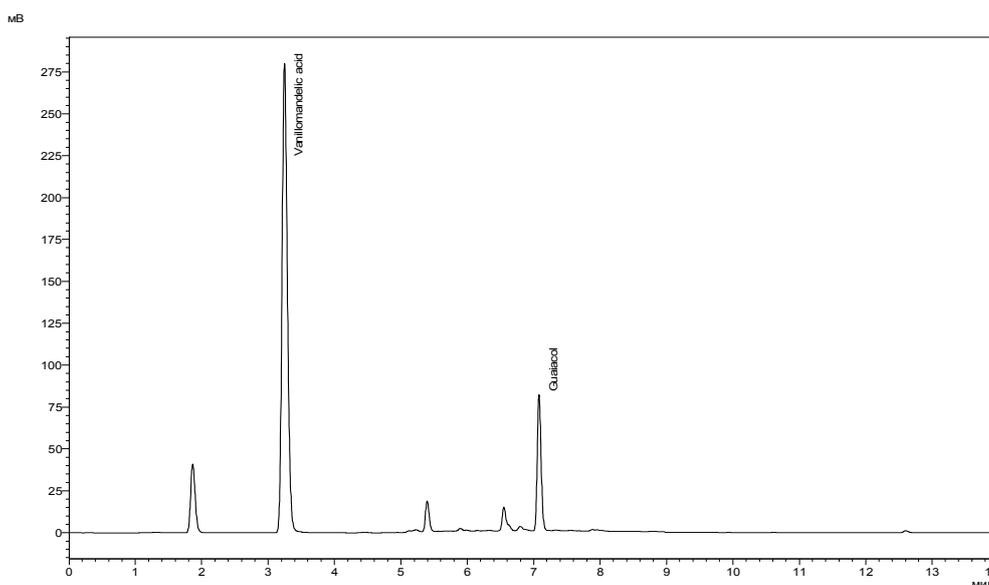


Рис. 1. Хроматограмма раствора реакционной массы

**Заключение.** Разработана методика определения состава продуктов взаимодействия оксоэтановой кислоты с гваяколом методом ВЭЖХ. Предложенная хроматографическая система обеспечивает разделение гваякола, ванилилминдальной кислоты и ванилина в составе реакционной смеси. Хроматографическая система также специфична для ванилина и может использоваться для контроля последующих этапов его синтеза. Методика позволяет проводить количественное определение гваякола и ванилилминдальной кислоты в реакционной смеси в диапазоне от 0,001 % до 0,26 % без разбавления пробы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (Соглашение № 14.575.21.0170, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0170).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Long W.J., Brooks A.E., Biazzo W. Analysis of Polar Compounds Using 100% Aqueous Mobile Phases with Agilent ZORBAX Eclipse Plus Phenyl-Hexyl and Other ZORBAX Phenyl Columns // Application Note. – 2009.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Al-Mg**

С.Д. Соколов, И.А. Жуков, Я.А. Дубкова

Научный руководитель: к.т.н. И.А. Жуков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [srezhenka.sokolik@gmail.com](mailto:srezhenka.sokolik@gmail.com)

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Al-Mg POWDER MATERIALS**

S.D. Sokolov, I.A. Zhukov, Ya.A. Dubkova

Scientific Supervisor: Ph.D. I.A. Zhukov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [srezhenka.sokolik@gmail.com](mailto:srezhenka.sokolik@gmail.com)

***Abstract.** In this paper presents the results of studies of Al-Mg alloy depending on the time of mechanical activation in a planetary mill. It is shown that the increase in mechanical activation time more than 7 hours leads to the appearance of agglomerates of powder particles.*

**Введение.** Алюминиево-магниевые материалы в соотношении 50 масс. % - 50 масс. % могут быть использованы в качестве компонентов высокоэнергетических материалов, улучшая показатели состава взрывчатых веществ, ракетных топлив, а также в качестве прекурсоров для создания соединений  $AlMgB_{14}$  [1] и многих других. Сплавы этой системы воспламеняются при гораздо более низких температурах с меньшей задержкой зажигания и более высокой скоростью горения. На сегодняшний день известно получение алюминиево-магниевого порошка (ПАМ) согласно ГОСТ 5593-78 из сплава алюминия и магния, методом распыления в герметичную камеру. В зависимости от марки (ПАМ-1 – ПАМ-6) дисперсность промышленно выпускаемых порошков составляет от 210 мкм до 5 мкм, соответственно. Альтернативным способом может быть сплавление технически чистого алюминия и магния с дальнейшим помолом и механической активацией в планетарных мельницах. Процессы измельчения широко применяются в промышленности и порошковой металлургии, в производстве катализаторов и лекарственных препаратов, во многих других отраслях промышленности. Механически активированные частицы обладают повышенной реакционной способностью, легче вступают в химические реакции, чем порошковые смеси, полученные другими методами [2].

**Цель работы:** Исследование влияния механической активации в планетарной мельнице на свойства порошков системы Al – Mg.

**Материалы и методы исследования.** В качестве исходных материалов использовался технически чистый алюминий марки А0 и технически чистый магний марки Mg95. Получение сплава осуществлялось использованием метода литья в шамотно-графитовый тигель. Технически чистый алюминий загружался в тигель и помещался в печь. При достижении температуры плавления 700 °С, его извлекали из печи и в расплав добавляли магний, плавка проводилась в среде аргона.

Измельчение полученного слитка производилось в несколько этапов. Сначала слиток измельчали от крупных осколков до фрагментов средних размеров, а после – в планетарной мельнице. Порошок

загружался в емкость с мелющими телами, которая заполнялась аргоном. В качестве мелющих тел использовались шары из стали 40ХС диаметром 9,5 мм. Коэффициент соотношения массы шаров к массе порошка составлял 3:1. Частота вращения мельницы ( $\nu$ ) составляла 14 Гц. Механическая активация проводилась в течение 9 часов.

**Результаты.** На рис. 1 представлены РЭМ-изображения структуры порошков алюминиево-магниевого сплава. По полученным изображениям методом случайных секущих [3] был рассчитан средний размер частиц порошков.

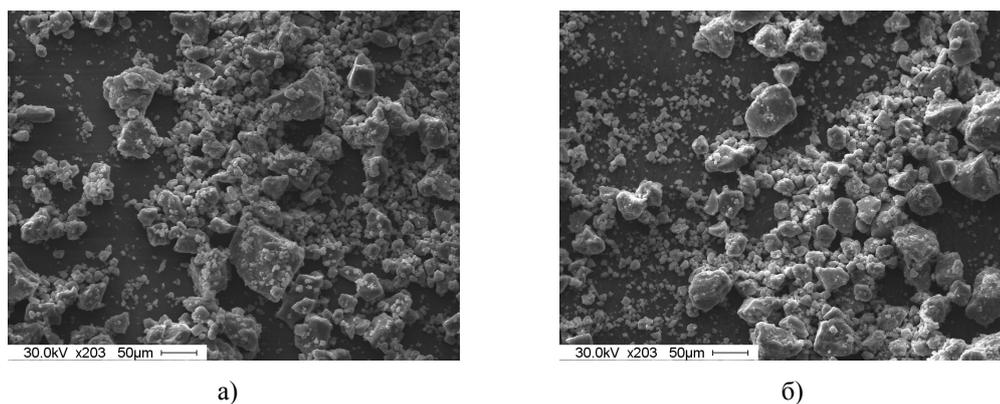


Рис. 1. РЭМ-изображение порошка Al-Mg после: 7 часов обработки (а), 8-9 часов обработки (б)

На рис. 2 приведены гистограммы распределения частиц по размерам. Из полученных данных можно сделать вывод, что механическая активация в течение 8 – 9 часов приводит к измельчению частиц порошков и дает более узкое распределение частиц по размерам.

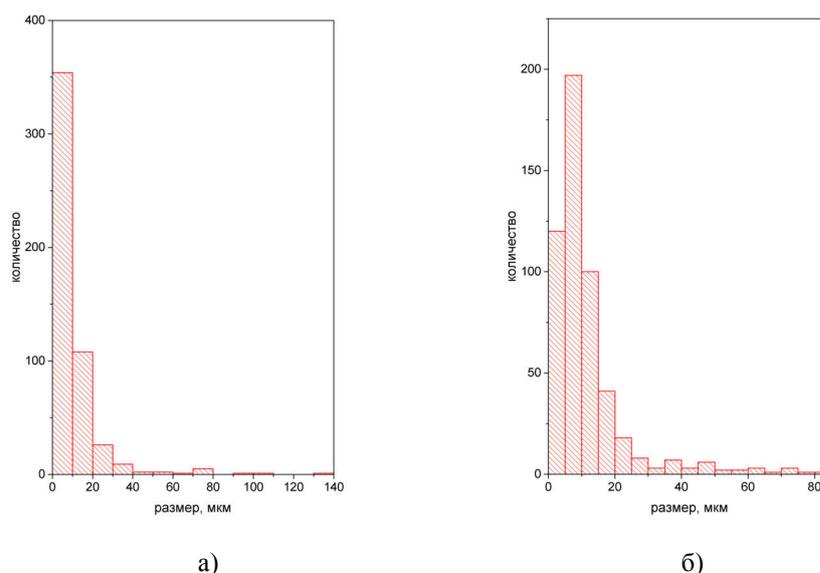


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц по размерам: 7 часов обработки (а), 8-9 часов обработки (б)

На основе экспериментальных данных был построен график зависимости среднего размера частиц порошка Al – Mg от времени измельчения в планетарной мельнице (Рис. 3).

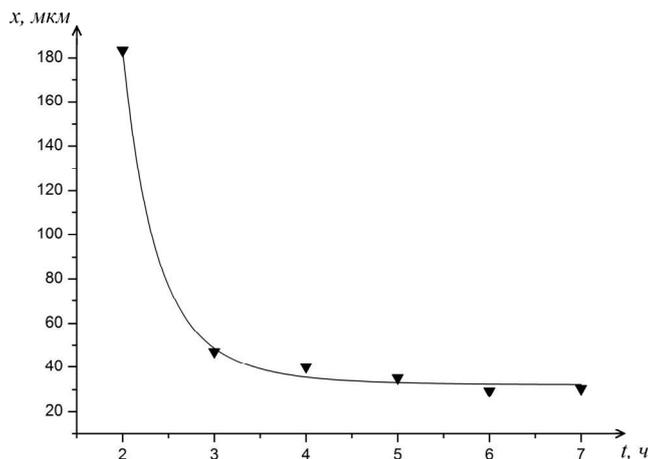


Рис.3. Зависимость среднего размера частиц от времени обработки в планетарной мельнице

Из полученной зависимости видно, что после второго часа механической активации порошковой смеси в планетарной мельнице средний размер частиц значительно уменьшается от 180 мкм до 30 мкм.

Проведен термоанализ синтезированных порошковых материалов. Получены ТГ/ДСК кривые для синтезируемых порошков в зависимости от продолжительности механической активации. Полученные данные были сравнены с промышленно получаемым порошком ПАМ.

Также проведены эксперименты по исследованию скорости горения и теплоты сгорания высокоэнергетических материалов, полученных с использованием синтезированных порошков системы Al-Mg.

**Выводы.** Получены зависимости размера частиц порошков системы Al- Mg от продолжительности механической активации в планетарной мельнице. Установлено, что обработка материалов более двух часов приводит к значительному уменьшению размера частиц. Установлено, что более узкое распределение частиц по размерам соответствует порошкам после 8 и 9 часов механической активации.

Исследования, связанные с синтезом порошков системы Al-Mg выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-10272).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook B. A. et al. A new class of ultra-hard materials based on AlMgB14 //Scripta materialia. – 2000. – Т. 42. – №. 6. – С. 597-602.
2. Черник Г. и др. Измельчение и механическое легирование в планетарных мельницах //Наноиндустрия. – 2007. – №. 5. – С. 32-35.
3. Реков А. М., Корниенко В. Т., Корниенко Э. О. Определение параметров прецизионных малобазных делительных сеток по их изображениям. – 2010. – С.131-138.

**EQUILIBRIUM AND DYNAMICS OF WATER ADSORPTION ON A METAL-ORGANIC  
FRAMEWORK MOF-801**

M.V. Solovyeva

Scientific Supervisor: Dr. L.G. Gordeeva

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Ac. Lavrentiev av. 5, 630090

Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova str. 2, 630090

E-mail: [solovyeva@catalysis.ru](mailto:solovyeva@catalysis.ru)

**РАВНОВЕСИЕ И ДИНАМИКА АДсорбЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ  
КАРКАСЕ MOF-801**

М.В. Соловьева

Научный руководитель: д-р хим. наук Л.Г. Гордеева

Институт катализа им. Г.К. Борескова

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, 630090

E-mail: [solovyeva@catalysis.ru](mailto:solovyeva@catalysis.ru)

***Аннотация.** В работе представлены результаты исследования равновесия и динамики адсорбции паров воды на металлоорганическом каркасе MOF-801 с целью оценки потенциала его применения в системах адсорбционного охлаждения. Показано, что адсорбция воды на MOF-801 характеризуется S-образными изобарами IV типа по классификации ИЮПАК. В условиях типичного рабочего цикла адсорбционного холодильника (AX) MOF-801 обменивает 0,21 г/г и может быть регенерирован при 80-85°C, что позволяет использовать источники низкотемпературной теплоты (солнечная энергия). Динамика адсорбции на гранулах MOF-801 в условиях рабочего цикла AX происходит в режиме, при котором скорость процесса определяется отношением  $S/m$  площади поверхности теплопереноса  $S$  к массе адсорбента  $m$ . Эффективность и удельная мощность AX с использованием пары «MOF-801–вода» достигают 0,67 и 2 кВт/кг соответственно, что представляет большой практический интерес.*

**Introduction.** Metal-organic frameworks (MOFs) are inorganic–organic hybrid compounds where the metal-oxygen units are bonded through organic linkers forming porous structure. Due to their high porosity, the extensive surface, and structural and chemical variability, MOFs present broad prospects for various applications, particularly for Adsorption Cooling (AC) [1]. The AC allows efficient utilization of renewable or waste thermal energy sources and can significantly minimize primary energy consumption and greenhouse gas emissions. Further implementation of AC significantly relates to developing the new efficient adsorbents. For this reason, MOFs have recently attracted research interest as the adsorbents for AC [3].

This work is aimed at the study of metal-organic framework MOF-801 as an adsorbent for AC. MOF-801 is microcrystalline porous compound whose structure consist of basic units of  $Zr_6O_4(OH)_4(\text{fumarate})_6$  [3]. Water adsorption equilibrium on MOF-801 is characterized by the step-wise isotherms, which are beneficial for АНТ [2]. We present the results on the equilibrium and dynamics of water vapor adsorption on MOF-801 under

operating conditions of a typical AC cycle. Based on the data obtained, the efficiency and the specific power of the chilling cycle employing the "MOF-801-water" working pair are evaluated.

**Materials and methods.** The sample of MOF-801 was synthesized by a solvothermal method following the procedure described in the literature [3].

**Results and discussion.** The structural characteristics of the MOF-801, determined by low temperature nitrogen adsorption, show that sample possess extensive surface with a specific area reaching  $S_{sp} = 900 \pm 20$  m<sup>2</sup>/g. Water vapor adsorption isobars for MOF-801, explored by thermogravimetric method, are step-wise curves showing a small water uptake at high temperature, followed by the abrupt water sorption in a narrow temperature range that depends on the vapor pressure (Fig. 1). The water uptake gradually increases to 0.4 g/g with a further decrease in temperature.

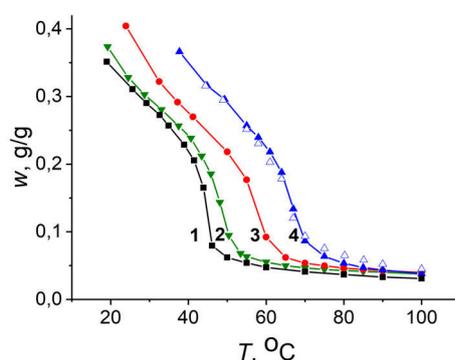


Fig. 1. Isobars of water adsorption (solid symbols) and desorption (open symbols) on MOF-801 at vapor pressure  $P = 0.9$  (1),  $1.2$  (2),  $2.4$  (3) and  $4.3$  (4) kPa

The data on adsorption equilibrium allows the amount of water  $\Delta w$  exchanged in the adsorption chilling cycle to be determined. At temperatures of evaporation  $T_{ev} = 5^\circ\text{C}$ , adsorption  $T_{ads} = 30^\circ\text{C}$  and regeneration  $T_{des} = 80\text{--}85^\circ\text{C}$ ,  $\Delta w = 0.20\text{--}0.21$  g/g that exceeds the appropriate value for other adsorbents suggested for AHT (Fig.2).

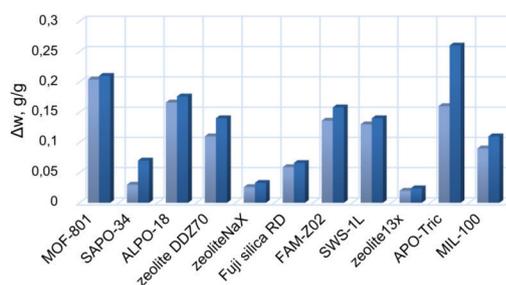


Fig. 2. The amount  $\Delta w$  of water exchanged in the chilling cycles at  $T_{des} = 80$  (light) and  $85$  (dark) °C

The dynamics of water adsorption on the loose grains of MOF-801 was studied by the Large Temperature Jump method [4] that imitates the operating conditions of the isobaric stages of the AC cycle. The initial parts of the dynamic curves of water adsorption and desorption match well with the exponential equations

$\frac{\Delta w(t)}{\Delta w_{t \rightarrow \infty}} = 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{ads}}}$  (Fig. 3), where  $\Delta w_{t \rightarrow \infty}$  is the final uptake variation and  $\tau$  is the characteristic time. The effects

of the adsorption/desorption temperatures, adsorbent grain size  $d_{gr}$ , and number  $N$  of the grain layers are explored. The growth of the uptake variation  $\Delta w_{t \rightarrow \infty}$  from  $0.18 \pm 0.02$  to  $0.26 \pm 0.02$  g/g at adsorption temperature decreasing from 35 to 20 °C is observed. The increase in both grain size  $d_{gr}$  at fixed  $N$  and the layers number  $N$  at fixed grain size  $d_{gr}$  results in the deceleration of water ad-/desorption (Fig. 3). Water adsorption dynamics on loose grains of MOF-801 was shown to occur under so-called "grain size insensitive" mode when the adsorption rate is proportional to the  $S/m$ -ratio of the heat transfer surface  $S$  to the adsorbent mass  $m$ . This indicates that the heat transfer between the adsorbent bed and the metal support is a factor which mainly dominates the sorption rate.

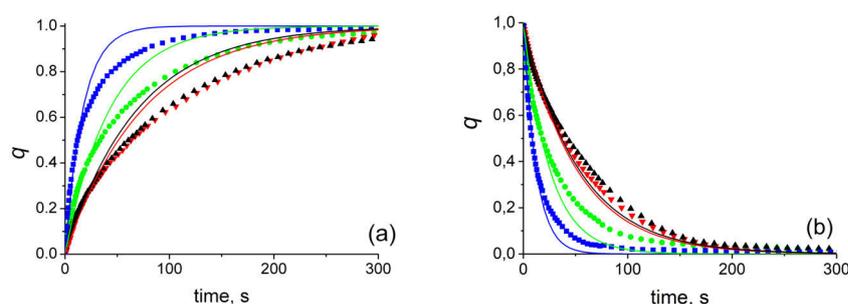


Fig. 3. The kinetic curves of water adsorption (a) at  $T_{ads} = 30$  °C and desorption (b) at  $T_{ads} = 85$  °C. The grain size  $d_{gr} = 0.2 - 0.25$  (■),  $0.4 - 0.5$  (●),  $0.4 - 0.5$  (▲) and  $0.8 - 0.9$  (▼) mm,  $N = 1$  (■, ●, ▼) and  $2$  (▲)

Based on the data obtained, the Coefficient of Performance (COP) of the chilling cycle using the working pair "MOF-801-water" was evaluated as 0.67 at the desorption temperature  $T_{des} = 85$  °C. The Specific Cooling Power SCP is estimated as 1-2 kW/kg at  $S/m = 2.6 - 6$  m<sup>2</sup>/kg typical for advanced heat exchangers.

**Conclusion.** Taking into account the large amount of water exchanged on MOF-801 in the AC cycle, low desorption temperature and its good dynamic performance, "MOF-801 – water" working pair demonstrates a high potential for AC systems.

This work was partially supported by the Russian Foundation of Basic Researches (№ 16-03-00089).

## REFERENCES

1. Lange de, M., Verouden, K., Vlugt, T., Gascon, J., Kapteijn, F. (2015). Adsorption driven heat pumps - The potential of Metal Organic Frameworks. *Journal of Chemical Reviews*, no. 115, pp. 12205–12250.
2. Aristov, Yu. I. (2014). Concept of adsorbent optimal for adsorptive cooling/heating. *Journal of Applied Thermal Engineering*, no. 72, pp. 166-175.
3. Furukawa, H., Gándara, F., Zhang, Y., Jiang, J., Queen, W.L., Hudson, M.R., Yaghi, O.M. (2014). Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials. *Journal of the American Chemical Society*, no. 136, pp. 4369–4381.
4. Aristov, Yu.I., Dawoud, B., Glaznev, I.S., Elyas, A. (2008). A new methodology of studying the dynamics of water sorption/desorption under real operating conditions of adsorption heat pumps: experiment. *Journal of Heat and Mass Transfer*, no. 51, pp. 4966-4972.

## A DFT STUDY OF CONFORMATIONS AND ELECTRONIC STRUCTURE OF N-METHYLUREA

A. A. Sorvanov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

E-mail: [wellitson@gmail.com](mailto:wellitson@gmail.com)ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ N-МЕТИЛМОЧЕВИНЫ  
МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

А.А. Сорванов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [wellitson@gmail.com](mailto:wellitson@gmail.com)

**Аннотация.** В настоящей работе методами DFT и HF с использованием пакета программ для квантово-химических расчетов Gaussian проведен конформационный анализ N-метилмочевины в растворе ДМСО. Окружение молекулы учитывалось в рамках модели непрерывной поляризуемой среды РСМ. Выполнено исследование стереоэлектронных взаимодействий методом NBO, произведен расчет энергий граничных орбиталей.

**Introduction.** Urea related systems is an important class of organic compounds that finds various application in fundamental and applied science. Large number of urea derivatives find application as agrochemicals, dyes for cellulose fibers, gasoline antioxidants, etc. Urea derivatives also have displayed a wide spectrum of biological activity. Moreover, urea and its alkyl-substituted derivatives exhibit second-harmonic generation nonlinearity, which makes it a subject of a great interest for physicist. Knowledge of the shapes and energetics of urea molecules is essential for understanding rich chemistry of this functional group. Quantum chemical methods are important to obtain information about molecular structure and electrochemical behavior. However, electronic structure calculations dedicated to urea derivatives are few in number.

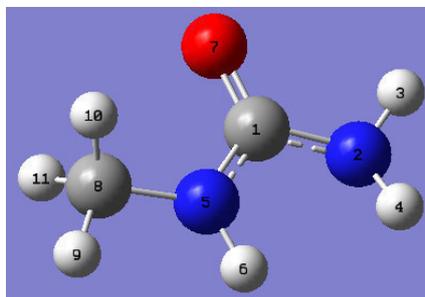


Fig.1. N- methylurea molecular structure

**Materials and methods.** In this work, we have report conformational analysis for N-methylurea performed with density-functional theory (DFT), Hartree-Fock (HF) and second order Moller-Plesser perturbation theory. All minima and maxima obtained from rotation around N-C bond have been considered and

fully optimized. The Natural Bond Orbitals (NBO) analysis also have been performed for these structures in order to understand differences in stability of N-methylurea conformers by observing various second-order interactions between the filled orbitals and vacant orbitals.

**Results and discussion.** Prior studies have identified two nonplanar minima of N-methylurea – cis and trans – that are interconverted by rotation around C<sub>a</sub>-N. Figure 2 illustrates the potential electronic surface (PES) for the rotation of the methyl group in N-methylurea at three different level of theory: B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2-FC/6-311+G(d,p) and HF/6-311++G(2d,p). Each curve has approximately the same shape with a little difference in energy values. However, MP2 and HF methods are exhibit a small energy barrier around 180 degrees, while scrupulous DFT analysis shows no evidence of transition states in this area.

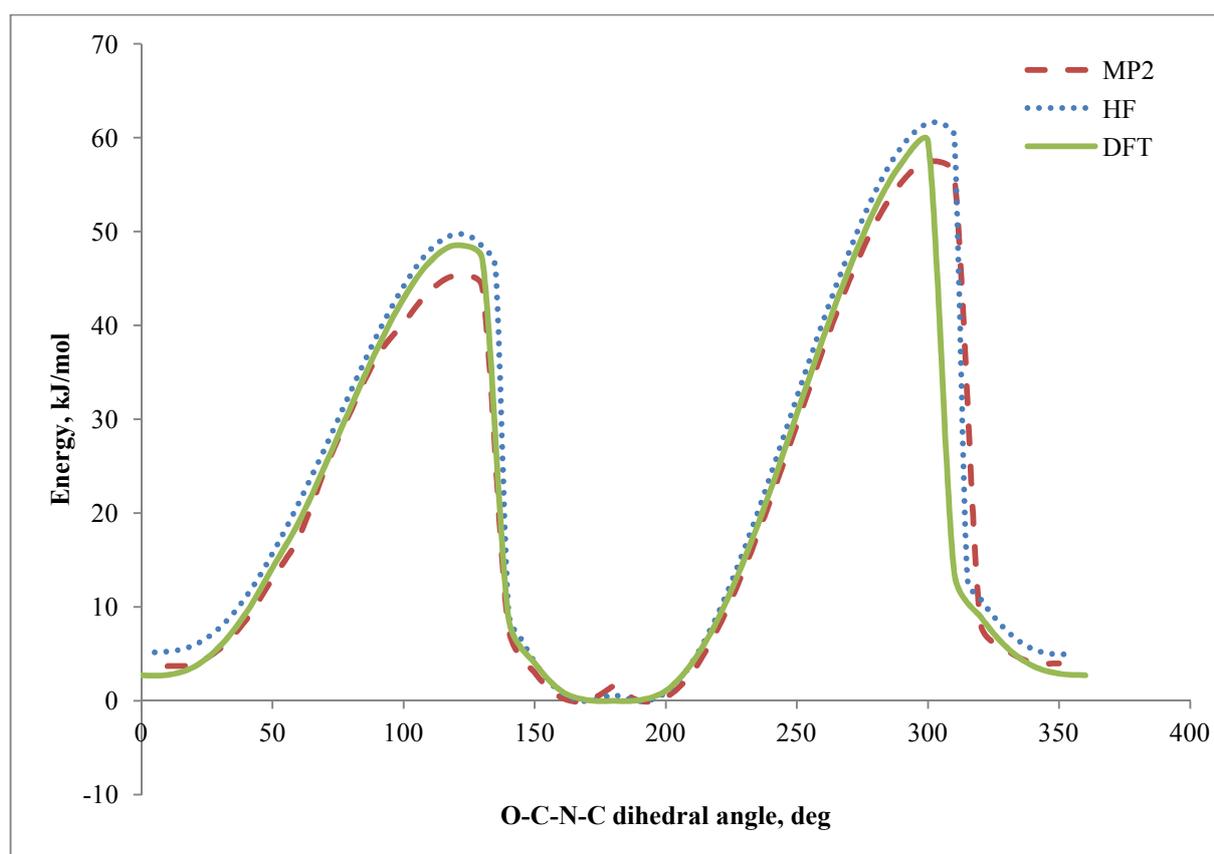


Fig.2. PES for N-C bond rotation in N-methylurea at various level of theory

Relative energies and optimized geometric parameters of conformers are summarized in Table 1. The energy of the two important frontier molecular orbitals such as the highest occupied molecular orbitals (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO) have been calculated using B3LYP/6-311++G(d,p) level. The energy gap of HOMO-LUMO explains the eventual charge transfer interaction within the molecule, which influences the biological activity of the molecule. The values of energy of the LUMO and the HOMO and HOMO-LUMO energy gap (E<sub>g</sub>) of conformers 1-6 are also presented in Table 1. NBO analysis is a common method for investigation of stereoelectronic effects and gives information about energy of the interactions between filled Lewis type NBOs and empty non-Lewis type NBOs. These intra-molecular interactions between orbitals can strengthen and weaken bonds in the molecular system. In this study NBO calculations were performed by the UB3LYP level of theory with 6-311++G(2d,p) basis in order to investigate the intramolecular

bonding interactions influence on stability of certain N-methylurea conformers. The second order perturbation energy values  $E(2)$  are collected in Table 2.

Table 1

Geometric parameters and calculated energies of conformers 1-6

Feature	I	TS1	II	TS2	Experiment [1]
Bond Length					
C=O	1.234	1.222	1.238	1.225	1.233 ± 0.011
C1-N2	1.381	1.351	1.374	1.345	1.373 ± 0.036
C1-N5	1.362	1.441	1.360	1.445	1.337 ± 0.011
N5-C8	1.454	1.474	1.455	1.478	1.442 ± 0.014
Bond Angles					
N2-C1-O7	121.7	122.5	121.6	123.6	121.2 ± 2.0
N2-C1-N5	115.6	116.4	116.5	112.4	116.0 ± 1.5
C1-N5-C8	121.3	115.2	126.1	112	121.7 ± 1.0
Dihedral Angles					
O-C1-N5-C8	0	121	187	300	0 ± 2.4 (0-8.6)
O-C1-N5-H6	-158.8	-115.0	-5.3	57.9	180 ± 5.8 (155-180)
$E_{total}$ , kJ/mol	0	59.05	2.22	48.05	
E(LUMO), eV	-0.28	-0.37	-0.28	-0.34	
E(HOMO), eV	-7.15	-7.07	-7.15	-6.71	
$E \Delta E$ , eV	6.87	6.7	6.87	6.37	

Interactions LP O7→BD\* (C1-N2), LP O7→BD\* (C1-N5) are common for all urea-based molecules and have close values for all observed conformers.

Table 2

Significant donor-acceptor interactions and second order perturbation energies of 1-4

Donor	Acceptor	$E(2)$ , kcal/mol			
		I	TS1	II	TS2
BD C1-N5	BD*(2) C1 - N5	28.03	-	-	-
BD C1-N5	BD*(1) C1 - O7	43.86	-	-	-
BD C1-N5	BD*(2) C1 - O7	36.24	-	-	-
BD C1-O7	BD*(2) C1 - N5	90.10	-	-	-
BD C1-O7	BD*(1) C1 - O7	18.69	-	-	-
BD C1-O7	BD*(2) C1 - O7	70.16	-	-	-
BD C1-O7	BD*(2) C1 - N5	81.77	-	-	-
BD C1-O7	BD*(1) C1 - O7	75.73	-	-	-
BD C1-O7	BD*(2) C1 - O7	13.23	-	-	-
BD C1-O7	LP*(1) C1	-	-	38.75	-
LP N2	BD*(2) C1 - O7	-	35.82	-	29.67
LP N5	LP*(1) C1	-	-	61.24	-
LP O7	BD*(1) C1 - N2	11.38	11.51	11.33	11.49
LP O7	BD*(1) C1 - N5	11.04	12.24	10.61	12.51
LP O7	LP*(1) C1	-	-	111.26	-
BD*(2) C1 - N5	RY*(1) C1	12.88	-	-	-
BD*(1) C1 - O7	BD*(2) C1 - N5	394.16	-	-	-
BD*(2) C1 - O7	BD*(2) C1 - N5	271.09	-	-	-
BD*(2) C1 - O7	BD*(1) C1 - O7	389.64	-	-	-

## REFERENCES

- Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P. and Ward S. C. (2016) The Cambridge Structural Database [Electronic Version] Acta Cryst., B72, pp. 171-179.

**РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА ПЕНОСТЕКЛА С ДОБАВЛЕНИЕМ АРСЕНИДА  
ГАЛЛИЯ**

В.И.Стебенева, К.В.Дорожкин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.В.Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [stebeneva\\_valeriya@mail.ru](mailto:stebeneva_valeriya@mail.ru)

**RADAR-ABSORBENT PROPERTIES OF A FOAM GLASS WITH GALLIUM ARSENIDE ADDITION**

V.I.Stebeneva, K.V.Dorozhkin

Scientific Supervisor: Prof., Dr.Tech.Sc. O.V. Kazmina

National Research Tomsk Polytechnic University

Russian, Tomsk, Lenin Avenue, 30, 634050

E-mail: [stebeneva\\_valeriya@mail.ru](mailto:stebeneva_valeriya@mail.ru)

**Abstract.** *The principal possibility of using wastes of semiconductor devices production containing gallium arsenide as a component of radio-absorbing material was established. The composition formulation including perlite, liquid glass, complex blowing agent and waste is developed. It is shown that with increase the waste amount in the composition from 10 to 30 wt. % the absorption coefficient increases from 80 to 98%, the transmission coefficient decreases to zero. The obtained results indicate a high absorbing capacity of composite in the frequency range of 120 - 260 GHz that refers to ultrasonic waves.*

**Введение:** Арсенид галлия занимает третье место в полупроводниковой промышленности по объемам потребления. Технологический процесс производства полупроводников приборов включает ряд технологических операций с образованием отходов, содержащих GaAs. С учетом высокой стоимости исходного сырья и опасности GaAs, вопрос рециклинга получаемых отходов весьма актуален. Также согласно современным исследованиям [1], перспективным направлением является введение в состав материалов, используемых в качестве радиопоглотителей, полупроводников.

Основное назначение радиопоглощающих материалов – защита от вредного или нежелательного электромагнитного влияния в широком спектре частотного диапазона. Существуют нормативные информационные базы (МЭК, СИСПР) в области учета и контроля электромагнитной совместимости (ЭМС) [2]. Согласно которым, в зависимости от практического применения и специфики излучения вид радиопоглощающих конструкций варьируется. На данный момент производство композиционных материалов с радиопоглощающими свойствами является не только научно-востребованным, но и соответствует стратегическому направлению развития страны [3].

**Целью работы** – установить возможность использования отходов арсенида галлия в качестве компонента неорганического композиционного радиопоглощающего материала.

**Материалы и методы исследования.** Для получения композиционного материала использован вспученный перлит, отход производства полупроводниковых приборов GaAs и связующее в виде жидкого стекла, характеристики которых приведены в табл. 1. Образцы синтезировали по разработанной технологии,

исключающей высокотемпературную обработку. Измерения электрофизических характеристик полученных образцов проводились на базе «Центра радиоизмерений» ТГУ. Для исследуемого диапазона частот 120 - 260 ГГц измерительным прибором выбран радиоспектроскоп типа E8363B.

Каждый компонент, используемый для получения композита, выполняет определённую функцию. Вспученный перлит понижает вес и теплопроводность готового изделия. Жидкая фаза выступает в качестве смачивателя и с добавлением комплексного газообразователя формирует пористую структуру готового материала. Учитывая растворимость щелочных силикатов в композицию введены добавки, переводящий силикаты натрия в нерастворимые соединения, что в конечном итоге сказывается на химической устойчивости радиопоглотителя.

Таблица 1

Физические характеристики основных компонентов композиции

Показатель	Значение, ед. измерения	Показатель	Значение, ед. измерения
Перлит		Натриевое жидкое стекло	
насыпная плотность	930 – 1100 кг/м <sup>3</sup>	плотность	1.485 г/см <sup>3</sup>
истинная плотность	2,36 кг/м <sup>3</sup>	pH	11,83
содержание воды	20 – 30 %	силикатный модуль	2,67

Технология приготовления композиционного материала представляет собой отдельное смешение сухих и жидких материалов, с последующим введением на последней стадии отхода арсенида галлия в виде суспензии и полного перемешивания всех композиции. Полученная пастообразная масса заливается в формы и высушивается при комнатной температуре до твердого пористого состояния. Содержание отходов в композите изменяли от 10 до 30 мас. %. Более высокое количество отхода приводит к снижению «холодного» вспенивания и формированию мало пористой структуры, что утяжеляет готовый материал.

**Результаты.** Измерения проводились на образцах в виде плоских шайб со средней толщиной  $14 \pm 0,5$  мм в диапазоне частот 120 - 260 ГГц, который на данный момент мало изучен с точки зрения радиопоглощающих материалов. Полученные результаты представлены на рисунке 1 в виде зависимостей коэффициентов поглощения, отражения и пропускания от частоты излучения.

Исследования показали, что коэффициент отражения для всех образцов одинаков и близок к нулю, в то время как для коэффициентов поглощения и прохождения наблюдается корреляция от содержания в композите отхода. С увеличением количества отхода с 10 до 30 мас. %, коэффициент поглощения увеличивается с 0,8 до 0,98 от. ед., коэффициент прохождения снижается с 0,2 до 0 от. ед. Наблюдается также зависимость коэффициентов электромагнитного отклика от излучаемой частоты. При увеличении частоты с 120 до 260 ГГц и содержания в композите отхода можно отметить спад экспоненциальной зависимости коэффициента прохождения. Полученные результаты свидетельствуют о высокой поглощающей способности композита в рассматриваемом диапазоне частот.

В ходе эксперимента проведены измерения величины действительной и мнимой диэлектрической проницаемости образцов. Установлено, что при переходе от образца, не содержащего отход, к образцу с максимальным содержанием добавки (30 мас. %) значение мнимой диэлектрической проницаемости снижается с 0,1 отн. ед. до нуля, значение действительной составляющей уменьшается с 2 отн. ед. до 1,4 отн. ед.

Следовательно, введение в состав композиции отхода арсенида галлия снижает уровень поляризуемости материала, так как арсенид галлия проявляет свойства полупроводников. При этом поведение композита, полученного с отходом, позволяет рассматривать его в качестве эффективного поглотителя электромагнитного излучения на высоких частотах.

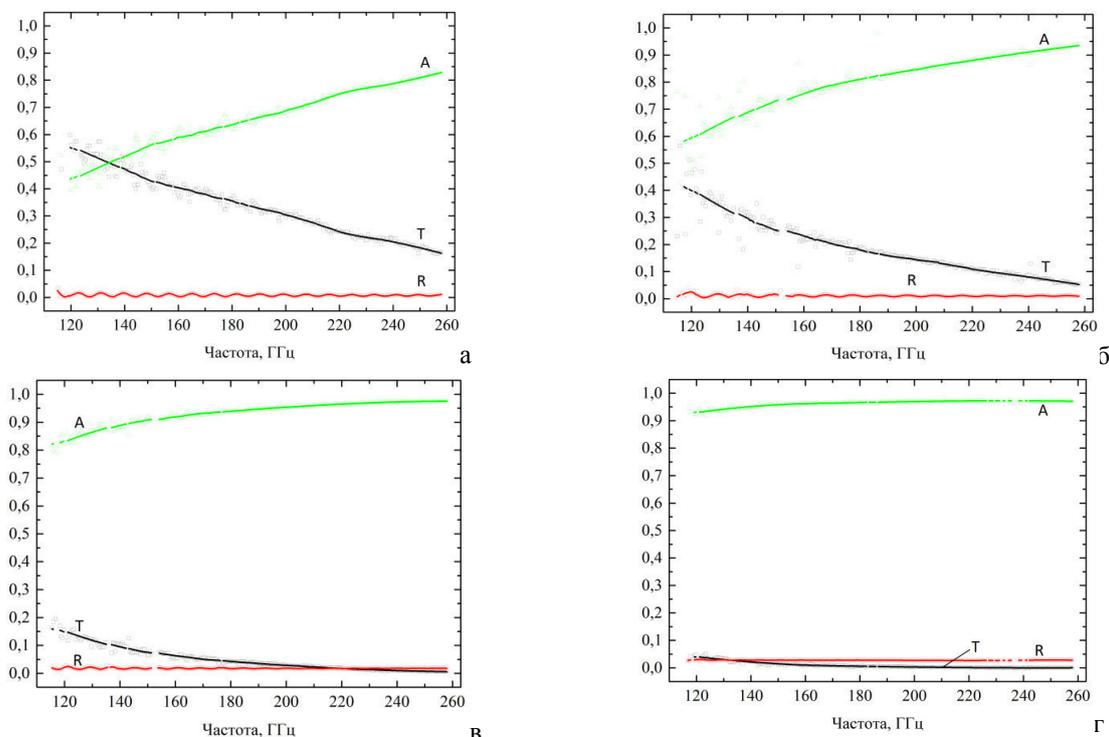


Рис. 1. Параметры электромагнитного отклика композита, содержащего отход: а) 0 %; б) 10 %; в) 20 %; г) 30 %. Коэффициенты, отн. ед.: Т – прохождения; R – отражения; А – поглощения

**Закключение.** Установлена принципиальная возможность использования отходов арсенида галлия, образующихся на производстве полупроводниковых приборов, в качестве компонента композиции для получения радиопоглощающего материала, эффективно работающего в диапазоне частот 120 – 260 ГГц. Дальнейшие исследования будут направлены на измерения материала в других частотных диапазонах электромагнитного излучения и установление безопасности полученного композита за счет процесса остекловывания отхода GaAs с целью его рекомендации в качестве эффективного, безопасного материала для устройства безэховых камер.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Латыпова А.Ф. , Калинин Ю.Е. Анализ перспективных радиопоглощающих материалов // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012. – Т. 8. – № 6. – С. 70–76.
2. International Electrotechnical Commission [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.iec.ch/>. – 20.02.18.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. –2012. –№5. С. 7–17.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

Сюэ Мэн, А.Э. Илела

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Лямина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [syuemen@tpu.ru](mailto:syuemen@tpu.ru)

## PREPARATION OF ALUMINUM OXIDE NANOPARTICLES WITH DIFFERENT MORPHOLOGIES

Xue Meng, A.E. Ilela

Scientific Supervisor: G.V. Lyamina, PhD

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 30, 634050

E-mail: [syuemen@tpu.ru](mailto:syuemen@tpu.ru)

**Abstract.** *Nanoparticles  $Al_2O_3$  plays a crucial role in application for drug delivery systems. This study are shown that nanospray method offers significant benefits to produce nanopowder from nitrate aluminum and sulfate aluminum with unique characteristic such as size, morphology and properties for using as drug carriers. Nanopowder from nitrate with a temperature velocity 3 K/min have specific surface area  $8.96 \pm 0.03 \text{ m}^2/\text{gr}$  and  $24.04 \pm 0.14 \text{ m}^2/\text{gr}$  for velocity 6 K/min. Particles size of these materials between 100 nm to 1  $\mu\text{m}$ .*

**Введение.** Важнейшим направлением современной фармакологии является адресная доставка лекарственных препаратов. Она реализуется в том числе при помощи носителей, имеющих, как правило, размеры в десятки или сотни нанометров. Имобилизация лекарств на наноносителях позволяет повысить их биодоступность, снизить влияние на организм, направленно воздействуя на поврежденную область. Требования, предъявляемые к таким носителям следующие: отсутствие цитотоксичности, относительно большая удельная поверхность, наличие активных центров на поверхности, на которых можно закрепить лекарственный препарат и пр. [1, 2]. Оксид алюминия является одним из перспективных материалов, который может быть использован в качестве носителя. Основная причина использования  $Al_2O_3$  в медицине заключается в том, что он не токсичен. [3, 4], имеет пористую структуру, где поры позволяют поглощать лекарство и высвобождать его более воспроизводимым и предсказуемым образом [5].

Данная работа посвящена изучению возможности использования аппарата нанораспылительной сушки для получения наночастиц оксида алюминия различной морфологии в качестве носителей лекарственных препаратов методом распылительной сушки (Nano Spray Dryer B-90) [6].

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

1. Выделить порошки из суспензий с различным анионом ( $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) методом распылительной сушки.
2. Изучить процессы кристаллизации порошка при отжиге.
3. Оценить фазовый состав и морфологию порошков, полученных при различных температурах и скорости нагрева.

**Экспериментальная часть.** В ходе эксперимента были приготовлены суспензии с использованием сульфата алюминия и нитрата алюминия. Суспензии получали методом обратного

осаждения путем добавления солей алюминия в раствор аммиака. Затем образовавшиеся суспензии провали дистиллированной водой для удаления побочных продуктов (аммиак). Параметры для сушки: скорость газового потока 140 л/мин, относительная интенсивность распыления – 50 - 70%,  $T = 60 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 120\text{ Па}$ , время работы установки 30-50 минут [7]. Размер частиц регулируется с помощью распылительных колпачков с различными размерами отверстий (размер сопла: 4.0, 5.5 и 7.0 мкм).

Для проведения термического анализа (ТГ/ДСК – анализ) использовали анализатор NETZSCH STA 409 C Jupiter. Скорость изменения температуры 10 К/мин, диапазон температур от 25 до 1400  $^{\circ}\text{C}$ . Измерение удельной поверхности проводили по 4-х точечному методу БЭТ на специальной установке «БЭТ-анализатор МЕТА СОРБИ–М». В качестве газа-адсорбата использовали азот. В качестве газа-носителя – гелий.

Для установления фазового состава и определения размера частиц порошки исследовали методом рентгенофазового анализа (SHIMADZU XRD – 7000 X – RAY). Для получения данных о морфологии порошков использовали растровую электронную микроскопию (JEOL JSM-7500FA).

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1, показан результаты термического анализа (ТГ, ДСК-кривые) для порошков предварительно выдержанных при 100  $^{\circ}\text{C}$ . Порошок, полученный из нитрата алюминия при отжиге имеет три пика. Во-первых, это эндотермический эффект из-за испарения физически связанной воды при 83,7  $^{\circ}\text{C}$ , во-вторых, эффект удаления кристаллизационной воды при 279,6

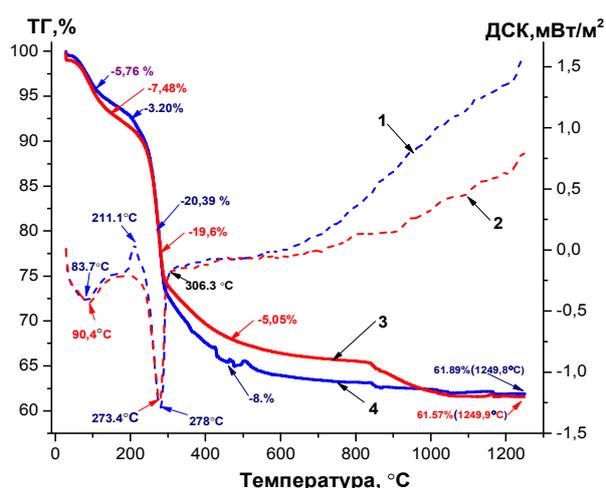


Рис. 1. ТГ/ДСК анализ нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,4) –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ; (2,3) –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Далее следует большой диффузный экзотермический пик, связанный с кристаллизацией оксида алюминия. Порошок из сульфата алюминия имеет один эндотермический сигнал, что связано с его меньшей гигроскопичностью. По результатам ТГ, остаточная масса составила 61,89 % для порошка из нитрата алюминия и 61,57% для порошка из сульфата алюминия при температуре 1249  $^{\circ}\text{C}$ . На рис. 2, показан результат СЭМ для порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  полученных из суспензий нитрата алюминия при отжиге 1250 $^{\circ}\text{C}$  со скоростью нагрева 3 и 6 К/мин. Видно, что они имеют одинаковые средние размеры частиц, при этом, порошок, полученный при меньшей скорости отжига имеет более узкое распределение по размерам. Это также соответствует результатам БЭТ (Таб.1): удельная поверхность частиц, полученных со скоростью нагрева 6 К/мин больше, чем для порошка отожжённого со скоростью нагрева 3 К/мин. Согласно результатам РФА при температуре 1250 $^{\circ}\text{C}$  получается фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . ОКР для порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  полученных из суспензий нитрата алюминия около 65-67 нм.

Таблица 1

Фазовый состав и удельная поверхность порошков оксида алюминия

Порошок	Температура	Скорость нагрева	Фазовый состав	ОКР, нм	$S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ )	$T = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$	$V=3\text{ К/мин}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(100\%)$	66,98	$8.95 \pm 0.11\text{ м}^2/\text{г}$
		$V=6\text{ К/мин}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(100\%)$	66,43	$24.04 \pm 0.14\text{ м}^2/\text{г}$

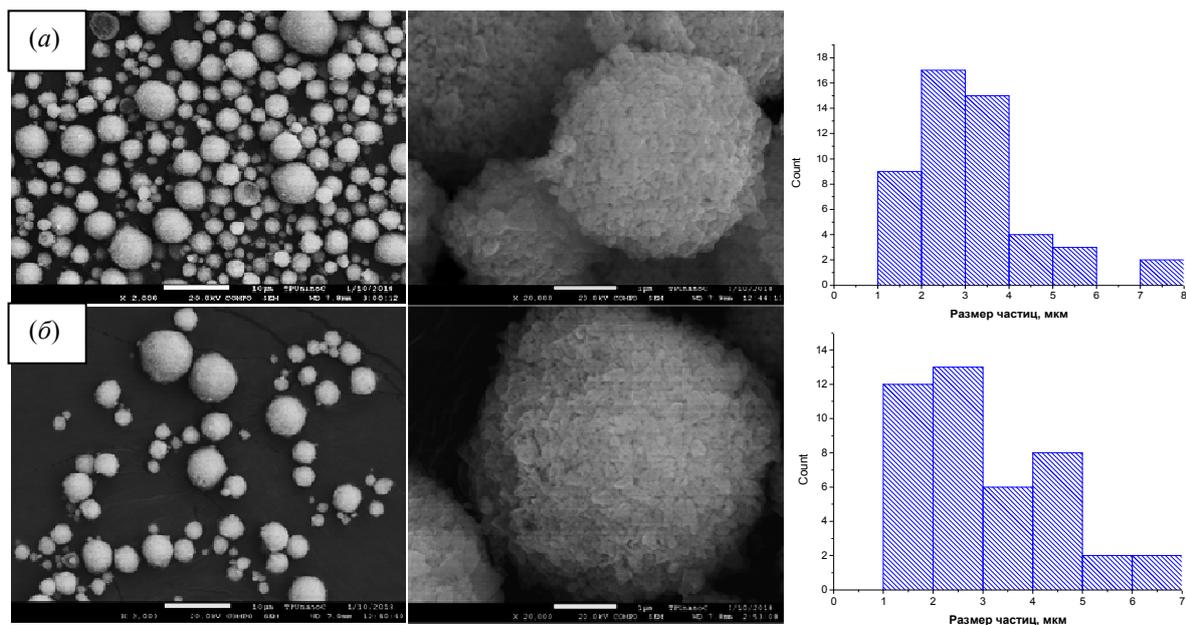


Рис. 2. СЭМ-изображения порошков  $Al_2O_3$ , полученных при отжиге  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  со скорости нагрева 3(а) и 6 (б) К/мин

**Заключение.** В результате проделанной работы была разработана методика синтеза наноразмерных порошков оксидов алюминия методом распылительной сушки. Показано, что большая скорость нагрева порошков обеспечивает большую удельную поверхность: 6 К/мин –  $24.04 \pm 0.14\text{ м}^2/\text{г}$ ; 3 К/мин –  $8.96 \pm 0.03\text{ м}^2/\text{г}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koren E., Torchilin V.P. Drug carriers for vascular drug delivery // Life. –2011. –Vol. 63(8). – P. 586-595.
2. Gong R., Chen G. Preparation and application of functionalized nano drug carriers // Saudi Pharmaceutical Journal. – 2016. – Vol. 24(3). – P. 254–257.
3. Koroleva M., Gorbachevski O., Yurtov E. Preparation and characterization of lipid coated with  $SiO_2Al_2O_3$  core-shell nanoparticles as carriers for lipophilic drug delivery // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – Vol. 202. – P. 1–6.
4. Marti A. Inert bioceramics ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ) for medical application // Injury. – 2000. – Vol. 31(4). – P. 33–36.
5. Ahuja G., Pathak K. Porous carriers for controlled modulated drug delivery // Indian Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2009. – Vol. 71(6). – P. 599–607.
6. Manual Book Nano Spray Dryer B-90 Version A / Buchi Switzerland. – 2011. – 100 p.
7. Илела А. Э., Лямина Г. В., Качаев А. А., Амантай Д., Колосов П. В., Чепрасова М. Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. – 2013. –Т. 33. – №. 2. – С.119–124.

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЧВЫ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ КРУПНОГО  
НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ГОРОДА ТОБОЛЬСКА**

А.Ю. Токарева, Е.И. Попова

Научный руководитель: к.б.н. Е.И. Попова

Тобольская комплексная научная станция УрО РАН,  
Россия, г. Тобольск, ул. Академика Ю. С. Осипова, 15, 626152

E-mail: popova-3456@mail.ru

**CHEMICAL COMPOSITION OF SOIL AND VEGETATION  
OF LARGE PETROCHEMICAL COMPLEX OF TOBOLSK**

A.Y.Tokareva, E.I. Popova

Scientific Supervisor: Ph.D. E.I. Popova

Tobolsk Complex Scientific Station UD RAS,  
Russia, Tobolsk, imeni Akademika Yuriya Osipova street, 15, 626152,

E-mail:popova-3456@mail.ru

***Abstract.** For the study, sites were selected that were located in the immediate vicinity of the construction site of a large petrochemical complex. The chemical composition of the total phytomass of monitoring sites was determined. The accumulation range, the most accumulated heavy metals and trace elements, varied within the limits: Zn (0,88-5,45); Cd (0.10-0.13); Co (0.20-0.18); Pb (0.42-0.52); Cr (0.14-1.48); Ni (1.72-5.19) mg / kg. The biogenic and salt compositions of the soil were studied. It was revealed that the soils of the plots are non-saline, slightly acidic, biogenic elements are concentrated in the upper horizons.*

**Введение.** В настоящее время главным разрушающим фактором фитоценозов является антропогенный. В результате воздействия данного фактора происходят существенные изменения в растениях. Очень многие фитоценозы испытывают значительную антропогенную нагрузку, в основном вблизи дорог и в зоне влияния промышленных предприятий.

Для определения степени антропогенного воздействия были подобраны мониторинговые участки с разной техногенной нагрузкой. Подбор мониторинговых площадок, расположенных в непосредственной близости от площадки строительства комплекса «ЗапСибНефтехим», осуществлялся с северной и восточной стороны в пределах санитарно-защитной зоны, с учетом распространенных на них экосистем. В результате проведенных исследований были подобраны 3 участка, каждый имеет форму квадрата со стороной 20 м, площадью 400 м<sup>2</sup>.

**Материалы и методы исследования.** Отбор проб образцов почв и пробоподготовка для количественного химического анализа проведены в соответствии с [1-5]. Подготовка проб общей фитомассы осуществлялась с использованием системы микроволнового разложения speedwave MWS-2 фирмы PerkinElmer (США).

Количественный химический анализ накопления микроэлементов и тяжелых металлов Zn, Cd, Co, Pb, Cr, Ni в общей фитомассе определяли методом индуктивно-связанной плазмы на атомно-эмиссионном спектрометре OPTIMA-7000DV фирмы PerkinElmer (США). Для градуировки

использовали стандартные растворы фирмы PerkinElmer (США).

**Результаты.** Северный мониторинговый участок (СМУ) ( $58^{\circ}16.563'С$ ;  $68^{\circ}28.446'В$ ). Смешанный осиново-березовый лес крупнотравно-осочковый.

Восточный мониторинговый участок (ВМУ) ( $58^{\circ}15.905'С$ ;  $68^{\circ}29.737'В$ ). Осинник снытево-разнотравный.

Контрольный участок (КУ) ( $58^{\circ}19.662'С$ ;  $68^{\circ}32.961'В$ ). Смешанный осиново-березовый лес крупнотравный.

Почва как депонирующий компонент среды отражает длительность и интенсивность поступления и накопления загрязняющих веществ. Из биогенных элементов в исследуемых пробах почвы определены следующие показатели: нитраты, подвижные соединения фосфора, аммоний обменный. Содержание нитратов на СМУ, ВМУ, КУ не превышает 0,1 мг/кг. Концентрация обменного аммония СМУ в 1,7 раза выше, чем на КУ и достигает 12,8 мг/кг. На ВМУ содержание аммония обменного не превышает 7,6 мг/кг почвы. Таким образом, изменение концентрации обменного аммония можно расположить следующим образом:  $КУ < ВМУ < СМУ$ . Обеспеченность почв подвижными формами фосфора СМУ, ВМУ и КУ находится в диапазоне от 43 до 83 мг/кг. Степень обеспеченности доступными фосфатами является низкой по классификации для вытяжек из почв, полученных по методу Кирсанова (таблица 1).

Таблица 1

Содержание биогенных элементов – нитратов, аммония обменного, фосфора (подвижная форма)

Участки	Нитраты, мг/кг	Аммоний обменный, мг/кг	Фосфор (подвижная форма), мг/кг
СМУ	0,1±0	12,8±1,3	43±9
ВМУ	0,1±0	7,6±1,1	83±17
КУ	0,1±0	7,5±1,1	34±7

Анализ водной вытяжки позволил определить в исследуемых образцах проб почв содержание следующих ионов: карбонат – ионов  $CO_3^{2-}$ , бикарбонат – ионов  $HCO_3^-$ , хлорид – ионов  $Cl^-$ , сульфат – ионов  $SO_4^{2-}$ , ионов кальция  $Ca^{2+}$ , магния  $Mg^{2+}$ . Карбонат-ионы  $CO_3^{2-}$  в исследуемых образцах проб почвы не выявлены.

Исходя из содержания токсичных ионов, в исследуемых образцах проб почвы определены степень и тип засоления. В целом, почва на всех участках относится к незасоленным почвам (таблица 2).

Таблица 2

Анализ водной вытяжки, суммарный эффект (СЭ) токсичных ионов и степень засоления почвы

Участки	Концентрация, мг·экв/100 г почвы						СЭ, мг·экв	Степень засоления почв (по Н.И. Базилевич, Е.И. Панковой)
	$HCO_3^-$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$			
СМУ	0,03	0,05	0,10	0,25	0,25	0,050	незасоленные	
ВМУ	0,08	0,05	0,20	0,13	0,13	0,050	незасоленные	
КУ	0,08	0,05	0,13	0,13	0,13	0,066	незасоленные	

По соотношению анионов и катионов определяется тип засоления почв. Согласно полученным нами результатам, тип засоления почв на всех исследуемых площадках в пределах ключевых участков – хлоридно-сульфатный. Специфические характеристики обмена у различных видов растений обуславливают их избирательную способность к накоплению одного или нескольких элементов.

Тяжелые металлы занимают особое положение среди других техногенных загрязняющих веществ, поскольку, не подвергаясь физико-химической или биологической деградации, накапливаются в поверхностном слое почв и изменяют их свойства, в течение длительного времени остаются доступными для корневого поглощения растениями и активно включаются в процессы миграции по трофическим цепям. Для выявления антропогенной нагрузки определяли микроэлементный состав общей фитомассы изучаемых мониторинговых участков.

**Выводы.** Диапазон накопления, наиболее аккумулируемых тяжелых металлов и микроэлементов, варьировал в пределах: Zn (0,88-5,45); Cd (0,10-0,13); Co (0,20-0,18); Pb (0,42-0,52); Cr (0,14-1,48); Ni (1,72-5,19) мг/кг. Наибольшие концентрации наблюдались на СМУ.

На основании результатов анализа общей фитомассы наблюдательные участки выстраиваются в следующий ряд по мере усиления антропогенных нагрузок, в том числе, по содержанию тяжелых металлов: КУ → ВМУ → СМУ.

По накоплению в естественной травянистой растительности металлы выстраиваются в следующий ряд: Zn > Ni > Cr > Pb > Co > Cd.

Почвам, по степени засоления, относятся к незасоленным. Реакция среды солевой вытяжки слабокислая. Биогенные элементы, определенные в ходе исследования, концентрируются в большей степени в верхних горизонтах почвы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеенко В. А., Алещукин Л. В., Беспалько Л. Е. Цинк и кадмий в окружающей среде. – М.: Наука, 1992. – 199 с.
2. Аринушкина, Е.В. Руководство по химическому анализу почв.– М.: Изд-во Московского университета. 1961. – 465 с.
3. ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб». Охрана природы. Почвы: Сб. ГОСТов. – М.: Стандартинформ, 2008. – 4 с.
4. ГОСТ 17.4.4.02-84 «Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа». Охрана природы. Почвы: Сб. ГОСТов. – М.: Стандартинформ, 2008. – 8 с.
5. ГОСТ 26483-85 «Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее рН по методу ЦИНАО». Охрана природы. Почвы: Сб. ГОСТов. – М.: Стандартинформ, 2008. – 6 с.

**ГИДРОЛИЗ-ГИДРОГЕНОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ И ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ  
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО  
Ru И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ**

Д.В. Толстикова<sup>1,2</sup>, Т.Б. Медведева<sup>1</sup>, Н.В. Громов<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.П. Таран<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г.Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, 630073

E-mail – [daradasha@mail.ru](mailto:daradasha@mail.ru)

**CELLULOSE HYDROLYSIS-HYDROGENOLYSIS TO ETHYLENEGLYCOL  
AND PROPYLENEGLYCOL OVER Ru AND HETEROPOLYACID CATALYSTS**

D.V. Tolstikhina<sup>1,2</sup>, T.B. Medvedeva<sup>1</sup>, N.V. Gromov<sup>1,2</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.P. Taran<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Ac. Lavrentiev av., 5, 630090

<sup>2</sup>Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, Karl Marx av., 20, 630073

E-mail– [daradasha@mail.ru](mailto:daradasha@mail.ru)

**Abstract.** Ethylene and propylene glycols (EG and PG) are widely used in industry to produce cooling systems and other valuable chemical products. But PG is non-toxic, therefore it is used in industries where EG can not be used: pharmaceutical, food, etc. This polyols produced by "one-pot" method, which is one of the promising and effective methods for producing alcohols from cellulose under harsh conditions.

The purpose of this study was to determine the optimal composition of the solid bifunctional catalyst and the conditions of its preparation for the hydrolysis-hydrogenolysis of cellulose. Catalysts are Ru-HPA/ZrO<sub>2</sub>, Ru-HPA/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ru/CsHPK.

As a result of the study, the most promising catalyst system is 1%Ru/Cs<sub>3.5</sub>H<sub>0.5</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. In the presence of 1%Ru/CsHPA, the yield of 25% EG and 11% PG was detected (EG and PG selectivity is 60 and 27%). The activity of the catalysts was studied in the presence of Ca(OH)<sub>2</sub>.

**Введение.** Многоатомные спирты этилен- и пропиленгликоли (ЭГ и ПГ) широко применяются в промышленности как компоненты автомобильных антифризов и тормозных жидкостей, в производстве полимеров [1]. Основным источником получения ЭГ и ПГ выступают ископаемые источники сырья, постепенное истощение которых делает необходимым поиск альтернативных способов производства гликолей. В данной работе ЭГ и ПГ предлагается получать из целлюлозы – основного компонента возобновляемого экологически чистого растительного сырья – одностадийным «one-pot» методом, который является одним из перспективных и эффективных способов получения спиртов из целлюлозы. Каталитическое превращение целлюлозы в ЭГ и ПГ состоит из двух последовательных стадий: 1) гидролиза полисахарида в глюкозу и 2) гидрогенолиза глюкозы в ЭГ и ПГ, осуществление которых требует применения бифункциональных катализаторов. Гетерополикислоты в виде твердых цезиевых

солей и систем (CsГПК), нанесенных на оксиды (ГПК/ $ZrO_2$  и ГПК/ $Nb_2O_5$ ), представляются перспективными кислотными катализаторами «зеленой химии», а высокодисперсный металлический рутений – перспективный катализатор восстановления [2]. Цель данного исследования заключалась в определении оптимального состава твердого бифункционального катализатора для процесса гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы в ЭГ и ПГ на основе высокодисперсного рутения, нанесенного на твердые кислые оксидные носители, несущие гетерополиоксометаллаты: Ru-ГПК/ $ZrO_2$  и Ru-ГПК/ $Nb_2O_5$ , а так же на основе рутения, нанесенного на цезиевые соли гетерополикислоты: Ru/CsГПК.

**Материалы и методы исследования.** Приготовление кислотных носителей каталитических систем состава ГПК/ $ZrO_2$  и ГПК/ $Nb_2O_5$  проводилось путем пропитки оксидов циркония и ниобия ( $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ) фосфорновольфрамовой гетерополикислотой  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ . Далее носители прокаливали при  $550^\circ C$  в течение 3ч. Из водного раствора  $RuCl_3$  методом осаждения наносили 3%Ru, и далее в токе водорода восстанавливали при температуре  $250^\circ C$ . Для приготовления цезийсодержащих носителей добавляли стехиометрическое количество CsCl к кремнийвольфрамовой кислоте  $H_4SiW_{12}O_{40}$ . Далее методом пропитки по влагежности был нанесен рутений. Для подтверждения состава и строения полученных каталитических систем применялись физико-химические методы анализа катализаторов (ИК, адсорбция  $N_2$ , ПЭМ, АЭС).

Процесс гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы проводили в автоклаве из нержавеющей стали в гидротермальных условиях при температуре  $245^\circ C$ , под давлением газа водорода  $H_2$  - 50 атм (суммарное давление – 100 атм), с добавлением 0.013 М  $Ca(OH)_2$  (для увеличения выхода искомым продуктам). Продолжительность реакции составляла 150 минут. Из автоклава отбирались пробы реакционной смеси в 0, 20, 40, 60, 100 и 150 мин реакции для проведения анализа методами ВЭЖХ и ООУ.

**Результаты.** Методом низкотемпературной адсорбции  $N_2$  (таблица 1) определены текстурные характеристики кислотных носителей (ГПК/ $ZrO_2$ , ГПК/ $Nb_2O_5$  и CsГПК) и каталитических систем на основе рутения (3%Ru-ГПК/ $ZrO_2$ , 3%Ru-ГПК/ $Nb_2O_5$  и 1 и 3%Ru/CsГПК). Согласно полученным данным нанесение рутения на CsГПК приводит к снижению удельной поверхности со 180 до 121-122  $m^2/g$  и к уменьшению суммарного объема пор (с 0.113 до 0.082-0.083  $cm^3/g$ ), что указывает на адсорбцию частиц рутения. Катализаторы 3%Ru-ГПК/ $ZrO_2$  и 3%Ru-ГПК/ $Nb_2O_5$  представляют собой макропористые системы с незначительным объемом микропор. Для катализаторов на основе оксидов циркония наблюдается уменьшение удельной поверхности и увеличение суммарного объема пор. При нанесении ГПК и металлического рутения на  $Nb_2O_5$  происходит увеличение этих двух показателей.

При нанесении рутения на поверхность цезиевых солей ГПК полосы поглощения ИК-спектров не изменяются, что указывает на сохранение структуры гетерополианиона (ГПА) в ходе приготовления бифункционального катализатора. В ИК-спектрах при нанесении ГПК на  $ZrO_2$  и  $Nb_2O_5$  так же происходит незначительный распад ГПА, однако при последующем прокаливании носителей полосы, относящиеся к Кеггинской структуре, исчезают, что свидетельствует о ее разрушении, и появлении оксидов вольфрама. Образование фазы  $WO_3$  дополнительно подтверждено методом РФА. При нанесении рутения изменения состояния носителя не обнаружены.

Согласно результатам анализа ПЭМ металл находится в высокодисперсном состоянии. Размеры наночастиц Ru на поверхности ГПК-содержащих носителей оказались равны 1.14 и 1.20 нм для

катализаторов 1%Ru/CsГПК и 3%Ru/CsГПК, соответственно. Средний размер наночастиц рутения на поверхности ГПК/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и ГПК/ZrO<sub>2</sub> составляет 1.14 и 1.46 нм соответственно.

Аликвоты, содержащие образцы реакционных смесей, были исследованы методом ВЭЖХ, который установил, что основными продуктами реакции являются ЭГ и ПГ. Основной побочный продукт реакции – сорбитол. Среди испытанных катализаторов гидролиза-гидрогенолиза системы на основе рутения, нанесенного на цезиевые соли ГПК, оказались наиболее активными.

Таблица 1

*Текстульные характеристики образцов, размер наночастиц Ru, выходы продуктов реакции, время наилучшего выхода и селективность их образования в процессе гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы*

Катализатор	S <sub>Σ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>пор</sub> , нм	D <sub>Ru</sub> , нм	ЭГ			ПГ			Сорбитол		
					t, мин	S, %	Y, %	t, мин	S, %	Y, %	t, мин	S, %	Y, %
Cs <sub>3.5</sub> H <sub>0.5</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	180	0.113	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1%Ru/CsГПК	122	0.082	–	1.14	150	72	26	150	20	11	80	2.6	2.8
3%Ru/CsГПК	121	0.083	–	1.20	150	69	21	150	19	8.7	80	2.4	2.2
ZrO <sub>2</sub>	148	0.118	32	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3%Ru-ГПК/ZrO <sub>2</sub>	50	0.144	115	1.14	80	–	2	100	–	0.8	–	–	–
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22	0.022	40	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3%Ru-ГПК/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26	0.071	109	1.46	150	–	1.5	150	–	0.7	–	–	–

S<sub>Σ</sub> – удельная поверхность катализатора; V<sub>Σ</sub> – суммарный объем пор; D<sub>пор</sub> – диаметр пор; D<sub>Ru</sub> – размер частиц Ru; S – селективность образования продукта; Y – выход продукта, (мин) – время наилучшего выхода.

**Заключение.** Для процесса гидролиза-гидрогенолиза впервые применены катализаторы на основе 1) цезиевых ГПК Ru/CsГПК и 2) систем Ru-ГПК, закрепленные на поверхности оксидов, Ru-ГПК/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ru-ГПК/ZrO<sub>2</sub>. В присутствии 1%Ru/CsГПК обнаружен выход 25% ЭГ и 11% ПГ, (селективность образования ЭГ и ПГ 60 и 27%, соответственно). Меньшую активность показывает катализатор 3%Ru/CsГПК по сравнению с 1%Ru/CsГПК (выходы ЭГ и ПГ 20 и 9%, соответственно), что связано с уменьшением количества брэнстедовских кислотных центров на поверхности носителя. Системы на основе Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и ZrO<sub>2</sub> оказались не активными в процессе гидролиза-гидрогенолиза. В результате исследования наиболее перспективной каталитической системой является 1%Ru/Cs<sub>3.5</sub>H<sub>0.5</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-03-01142) и Программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН (V.46.4.4).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Besson M., Gallezot P., Pinel C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts // Chemical reviews. – 2013. – Т. 114. – №. 3. – С. 1827-1870.
2. Fukuoka A., Dhepe P. L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – V. 45. – P. 5161 –5163.

## РАЗРАБОТКА БИОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ 3Д-ПЕЧАТИ ИМПЛАНТАТОВ

Н.Е. Торопков, Н.С. Антонкин

Научный руководитель: профессор, д.т.н., Т.С. Петровская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [zerogooff@gmail.com](mailto:zerogooff@gmail.com)

## DEVELOPMENT OF BIOCOSMOSITES FOR 3D-PRINT OF IMPLANTS

N.E. Toropkov, N.S. Antonkin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. T. S. Petrovskaya

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [zerogooff@gmail.com](mailto:zerogooff@gmail.com)

***Abstract.** In many medical applications, there is a strong demand for biocompatible bone implants with complex shape. This demand can be satisfied by considering the opportunity of using additive manufacturing for printing bone implants from material based on polylactide (PLA) and hydroxyapatite (HAP). Such composites with HAP mass ratio of 5-10% are known to possess very promising characteristics. In present work, the composite mixtures with HAP mass ration varying from 5% to 30% are successfully produced for the first time, and the parameters of filament extrusion and implant printing are determined for each obtained compound. The experimental investigation of the mechanical properties of the printed samples shows their high quality with strength values being on the level of the human sponge bones. At last, the considered material demonstrates a good wettability by body liquids and, thus, is potentially suitable for utilization in bone implants.*

**Введение.** Обширные дефекты костей (например, при онкологии) требуют использования имплантатов со сложной геометрией, что остается труднорешаемой задачей. С этой точки зрения наиболее подходящими материалами для формирования сложных объектов являются термопластичные полимеры карбоновых кислот, благодаря чему они широко применяются в восстановительной медицине для лечения переломов, в том числе заменяя металлические штифты [1-3]. Ослабление отрицательного влияния полимера может быть достигнуто путем сочетания в одном композите биополимера и кальций-фосфатной керамики. Поэтому увеличение доли кальциево-фосфатного керамического компонента в композите должно нормализовать pH прикостных жидкостей и уменьшать влияние растворения полимера, в перспективе с образованием новой кости.

**Целью** данного исследования являлась разработка композиционных материалов для 3д-печати (3D-FDM) биоизделий, обладающих физико-химическими свойствами, сопоставимыми со свойствами естественной кости.

**Материалы и методы.** Для определения прочности на сжатие и циклов нагружения до полного разрушения материала печатались кубики размером 10×10×10 мм (10 шт.), для определения прочности на изгиб и ударную вязкость по Шарпи – балочки размером 10x10x55 мм (20 шт.). Механические

испытания на сжатие и изгиб определялись на аппарате Instron 5985. Ударная вязкость определялась на Instron CEAST 9340. Instron 8801 использовался для определения циклов нагружения.

Для прогноза поведения материала в организме изучали смачиваемость композита изотоническим раствором (9% NaCl) на приборе KRUSS DSA30. Измерение краевого угла смачивания производилось на дисках диаметром 25 мм и высотой 1 мм.

**Результаты и обсуждение.** Исследуемые композиты на основе ПЛА содержат ГАП в диапазоне от 5 до 30%, и добавки пластификатора от 1 до 4%. Известно, что ГАП сравнительно легко распределяется в растворе ПЛА при введении в количестве до 10% [3, 4]. В результате образуется однородный полидисперсный раствор. Увеличение содержания ГАП до 30% оказывает влияние на эволюцию дисперсной системы, при этом имеет место агрегация частиц ГАП. Формирование агрегатов со средним размером более 50 мкм приводит к их седиментации, которая тем более активна, чем большее количество ГАП вводится в полимер.

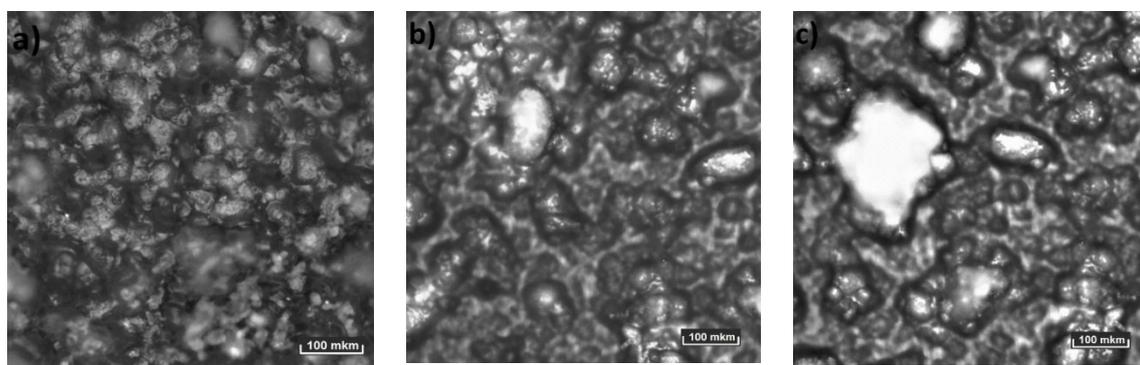


Рис. 1. Микрофотографии пленок композитов, содержащие ГАП: а) – 5%, б) – 15%, в) – 30%

На рисунке 1 приведены микрофотографии композитов исследуемых составов. Агрегация наиболее выражена в составе с содержанием 30%. Введение пластификатора в количестве до 4% позволяет исключить седиментацию и обеспечить однородность композитов, что является важным условием качественной печати.

На рисунке 2 приведены прочностные характеристики образцов, полученных при установленных параметрах печати. Прочность образцов из композита при сжатии и изгибе увеличивается от  $64,5 \pm 1,5$  до  $73 \pm 2$  МПа (на 10-18%) при увеличении содержания ГАП от 5 до 30%. Ударная вязкость по Шарпи, характеризующая прочность при ударе, увеличивается на 80% в этом ряду составов и изменяется от  $3900 \pm 50$  до  $5100 \pm 50$  кДж/м<sup>2</sup>. Важной характеристикой имплантата является усталостная прочность, определяемая в циклах нагружения, поскольку она является индикатором надежности при длительном применении. В ряду исследованных составов число циклов нагружения увеличивается соответственно от  $4200 \pm 100$  до  $4800 \pm 100$ .

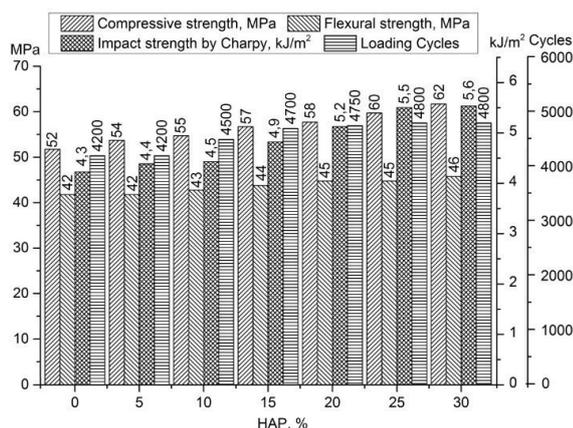


Рис. 2. Механические характеристики исследуемых композитов, содержащих ГАП от 5 до 30%, в сравнении с чистым ПЛА

Механические характеристики композитов разработанных составов (рис.6) соответствуют и превосходят показатели естественной кости: прочность на сжатие губчатой кости – 60-90 МПа, прочность на изгиб – 32-49 МПа, энергия разрушения 2-3 кДж/м<sup>2</sup> [3], а также ПЛА (прочность на сжатие – 52 МПа, прочность на изгиб – 42 МПа, энергия разрушения 3,9 кДж/м<sup>2</sup>, циклы нагружения - 4200), и значительно превосходят показатели кальций фосфатной керамики (прочность на сжатие губчатой кости – 60-90 МПа, прочность на изгиб – 32-49 МПа) [1].

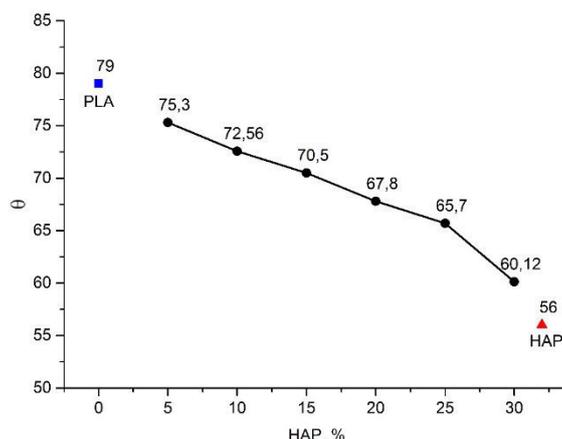


Рис. 3. Контактный угол смачивания композитов изотоническим раствором

На рисунке 3 приведена характеристика угла смачивания для исследуемых композитов в сравнении с ПЛА и керамикой на основе НАР. Известна плохая смачиваемость чистого ПЛА (82-85°) [5] физиологическими жидкостями, что, как правило, приводит к воспалительным процессам и вызывает необходимость их подавления. Введение ГАП в ПЛА, как видно из рисунка 3, приводит к уменьшению краевого угла смачивания до 60°.

**Заключение.** Полученные данные показывают, что сочетание ГАП и ПЛА в одном материале, обеспечивают синергию физико-химических свойств исходных материалов и, обеспечивают синергию физико-химических свойств, открывая перспективу их использования в восстановительной медицине. Проведенные механические испытания показывают перспективность использования исследуемых композитов для использования в объемных структурах, несущих нагрузку. Каждый из разработанных

составов способен конкурировать по комплексу свойств с применяемыми в восстановительной медицине материалами и поэтому может быть взят за основу для изготовления имплантатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. – 2nd edition / Eds. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004. - 851 pp.
2. Petrovskaya T.S., Vereschagin V.I. Effectiveness of the technologies of titanium implants covering. // Key Engineering Materials. – 2015. – Vol. 670. – pp. 183-188.
3. Volova T.G. Polyhydroxyalkanoates – Plastic materials of the 21st century: production, properties, application. –Nova Science Publisher, 2004. – 282 pp.
4. Kurniawan D., Kim B.S., Lee H.Y., Lim J.Y. Towards improving mechanical properties of basalt fiber/polylactic acid composites by fiber surface treatments. //Composite Interfaces. – 2015. – Vol. 22. – Iss. 7. – pp. 553-562
5. Krishnan S., Pandey P., Mohanty S., Nayak S. K. Toughening of polylactic acid: an overview of research progress pages. //Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2015. – Vol. 55. – Iss.15. – pp. 1623-1652

**СИНТЕЗ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ВОДОНЕРАСТВОРИМОГО  
ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ**

А.Е.Тулупов<sup>1</sup>, Л.Е.Каличкина<sup>2</sup>, Я.О. Кириченко<sup>2</sup>

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Е.М. Князева

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: chemisawsome@yandex.ru

**SYNTHESIS OF FIRE-RETARDANT ADDITIVE BASED ON WATER-INSOLUBLE AMMONIUM  
POLYPHOSPHATE**

A.E. Tulupov<sup>1</sup>, L.E. Kalichkina<sup>2</sup>, I.O. Kirichenko<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Senior Researcher, Ph.D. E.M. Knyazeva

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 30, 634050

<sup>2</sup>National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: chemisawsome@yandex.ru

**Abstract.** *Water-insoluble ammonium polyphosphate was obtained by sintering of ammonium hydrogen orthophosphate and guanidine carbonate at 250-270 °C. APP was characterized by FTIR, Raman spectroscopy, DSC and NMR 31P. The structure of APP is net cross-linked with melamine formed by guanidine carbonate decomposition. APP decomposition temperature is over 300 °C and solubility is less than 0.2 g/100 g H<sub>2</sub>O.*

**Введение.** Фосфорсодержащие антипирены используются во многих отраслях промышленности ввиду многообразия их химических свойств. Одним из самых распространённых фосфорсодержащих антипиренов является полифосфат аммония, имеющий шесть кристаллических форм, из которых наиболее используемые — форма I (APP-I) с растворимостью в воде 1-50 % и степенью полимеризации 5-1000 и форма II (APP-II) с растворимостью менее 1 г в 100 г воды и степенью полимеризации выше 1000. За счет своей низкой растворимости область и объёмы применения APP-Шире, чем APP-I. Известные способы получения водонерастворимого полифосфата аммония осуществляются в интервале температур 250-330 °C. Один из способов, требующий специального оборудования и времязатратный—нейтрализация полифосфорных кислот при атмосферном давлении и в атмосфере аммиака. Второй способ — дегидратация фосфатов аммония, протекающая в присутствии P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Третий, наиболее перспективный способ — взаимодействие фосфатов аммония с азотсодержащими компонентами (карбамид, меламин) [1]. Использование меламина и карбамида приводит к вспучиванию реакционной массы и выделение большого количества газов. Поэтому получить продукт с низкой растворимостью без глубокого вакуума не удастся. Целью данной работы является получение водонерастворимого полифосфата аммония с использованием карбоната гуанидина, в качестве азотсодержащего компонента в более «мягких», по сравнению с литературными данными, условиях.

**Экспериментальная часть.** Синтез водонерастворимого полифосфата аммония вели из двузамещённого фосфата аммония (ДАФ) ч.д.а. и карбоната гуанидина (КГ) х.ч. в интервале температур 250-270 °C в сушильном шкафу, при мольном соотношении компонентов ДАФ:КГ 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5 и

времени синтеза от 1 до 5 часов. Определение степени полимеризации и исследование структуры образцов проводилось на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE 400 III HD. Регистрировались одномерные спектры на ядре  $^{31}\text{P}$  (частота 161,98 МГц), в качестве растворителя использовали  $\text{D}_2\text{O}$ . Термические характеристики образцов исследовались на приборе STA 449 F1 (Netzsch) совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos (Netzsch). В температурном диапазоне 30–400 °С, материал тигля — Al, атмосфера — воздух, скорость нагрева 10 град./мин, поток рабочего газа 50 мл/мин, поток защитного газа 20 мл/мин. Перед проведением измерений проводилась коррекция базовой линии. Идентификацию образцов проводили с помощью ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения на Фурье-спектрометре Nicolet 6700 (ThermoScientific, USA) в основной области поглощения (4000 до 400  $\text{cm}^{-1}$ ), а также КР-спектроскопии на приборе RamanNiHR320 (Horiba) Nirlaser 785 нм 400nW, в основной области поглощения (3500 до 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Определение растворимости продукта проводили в соответствии с методикой, описанной в [2].

**Результаты.** Известно, что процесс получения полифосфата аммония взаимодействием ДАФ с азотсодержащими компонентами, является сложным и многостадийным, и сопровождается разложением продуктов взаимодействия и их одновременной поликонденсацией. По результатам термогравиметрии механической смеси ДАФ и КГ (рис. 1), эндо-пик с началом разложения в интервале 139–190 °С сопровождающийся изменением массы и выделением газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), соответствует разложению ДАФ с образованием пирофосфорной кислоты [3], а также началу разложения КГ с выделением оксида углерода и аммиака. Два эндо-пика в области от 200–210 °С с активным выделением  $\text{CO}_2$ , соответствуют продолжению разложения КГ с образованием меламина [4]. В области от 250–300 °С наблюдается эндо-пик, соответствующий разложению меламина, образовавшегося на предыдущей стадии.

При увеличении температуры синтеза в интервале 250–270 °С, а также увеличении времени синтеза от 1 до 5 часов, с использованием мольных соотношений ДАФ:КГ 1:2; 1:3; 1:4; 1:5 наблюдается уменьшение растворимости образцов от 8 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  до 0,2 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . При мольном соотношении 1:1 при увеличении температуры реакции растворимость образцов понижалась с 8 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  до 4 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  и при увеличении времени синтеза более 5 часов остается неизменной, при этом вместо сухого остатка наблюдается пластическая масса с низким рН. Вероятно, в данном случае происходит образование полифосфорной кислоты из-за дефицита аммиака.

Наилучший результат с растворимостью 0,2/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  получен при мольном соотношении 1:3. ИК-спектр данного образца представлен на рисунке 2(б).

В полученном образце присутствуют п.п. в области 3400–2800  $\text{cm}^{-1}$  и 1430–1390  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным и деформационным колебаниям  $\text{NH}_4^+$ -группы, соответственно. Полосы поглощения в области 1241–1075  $\text{cm}^{-1}$ , а так же 769–676  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствуют о наличии в структуре связей Р-О, а именно 769  $\text{cm}^{-1}$  (О-Р=О), 676  $\text{cm}^{-1}$  (-ОН). В образце также присутствуют полосы поглощения в области 1500  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям группы С=О [5] в непрореагировавшем карбонате гуанидина.

В ряду уменьшения растворимости не наблюдается увеличение степени полимеризации по ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии. Площадь пика, соответствующая полифосфату аммония со значением химического сдвига от –21 до –23 м.д. уменьшается, а площадь, соответствующая химическому сдвигу –0,06 м.д. и фосфору в структуре Р-О-Р увеличивается. Также присутствуют химические сдвиги, относящиеся к циклическим структурам фосфора. Таким образом, растворимость, полученного образца обусловлена структурой, сшитой между собой в сетку низкополимерных цепей полифосфата аммония. Сшивка

предположительно происходит за счёт меламина, образовавшегося на стадии разложения карбоната гуанидина. Подтверждение наличия меламина в структуре наблюдали на КР-спектре образца, по наличию характеристической интенсивной полосы в области  $680\text{ см}^{-1}$ .

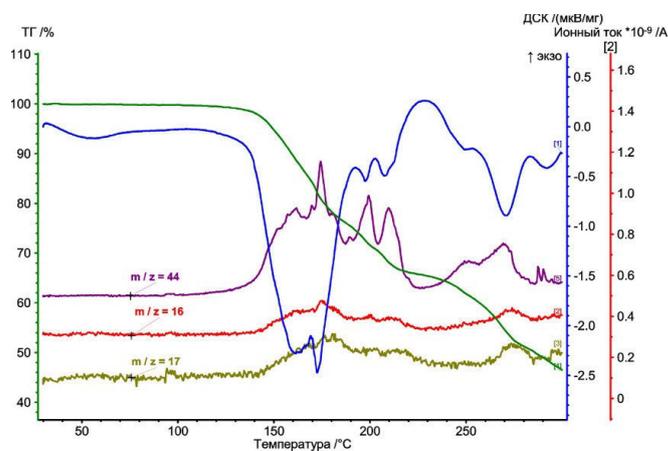


Рис.1 Термогравиметрия механической смеси ДАФ и КГ с масс-спектрометрией

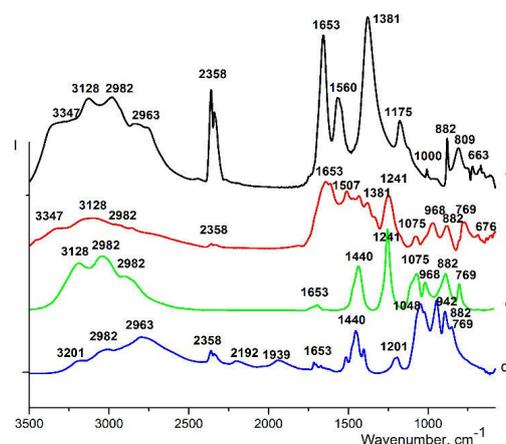


Рис.2 ИК-спектры а – ГК; б – APP\_G; с – образец импортного APP-II; д – ДАФ

**Выводы.** Получен образец водонерастворимого полифосфата аммония, при температуре  $270\text{ °C}$  и мольном соотношении 1:3 не уступающий по своим термическим характеристикам зарубежные аналоги.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu G, Chen W., Yu J. A Novel Process to Prepare Ammonium Polyphosphate with Crystalline Form II and its Comparison with Melamine Polyphosphate Ind. Eng. Chem. Res. –2010, – Т.49, . –С. 12148–12155
2. Li T.Y., Wang X.H., Wang C.Z., and He S.J Study on synthetic technology of high efficiency flame retardant ammonium polyphosphate //Inorganic chemicals industry.– 2012. – Т. 44. – № 1. – С. 26–29.
3. Набиев М.Н., Саибова М.Т., Борухов И.А., Парпиев Н.В. Термографический анализ фосфатов аммония // ЖПХ. –1969. –Т.14. – № 11. – С. 2950-2953.
4. Pyrolysis of urea and guanidinium salts to be used as ammonia precursors for selective catalytic reduction of NOx// Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.-2015.- №113.
5. Deepa B., Philominathan P. Optical, mechanical and thermal behaviour of Guanidinium Carbonatesingle crystal //Optik.–2016. –Т.127. – С. 1507-1510.

**DYNAMICS OF HEAVY METALS CONTENT IN RAW MATERIALS FOR OBTAINING HEART  
GLYCOSIDES ON THE EXAMPLE OF CONVALLARIA MAJALIS L**

E. V. Turusova, E. S. Illarionova, V. V. Davydova

Scientific adviser, Professor O. E. Nasakin

FGBOE HE "Chuvash State University named after I. N. Ulyanov", Russia,

Cheboksary, Moscow Ave, 15, 428003

E-mail: [ecopan21@inbox.ru](mailto:ecopan21@inbox.ru)

**ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
СЕРДЕЧНЫХ ГЛИКОЗИДОВ НА ПРИМЕРЕ CONVALLARIA MAJALIS L**

Е. В. Турусова, Е. С. Илларионова, В. В. Давыдова

Научный руководитель, профессор О. Е. Насакин

ФГБОУ ВО "Чувашский Государственный Университет им. И. Н. Ульянова", Россия, Чебоксары,

Московский пр., 15, 428003

E-mail: [ecopan21@inbox.ru](mailto:ecopan21@inbox.ru)

***Аннотация.** Для подтверждения нашей гипотезы о связи географии онкологических заболеваний с содержанием на территориях тяжелых металлов, мы начали изучать их содержание в лекарственных растениях, в частности, в CONVALLARIA MAJALIS L.*

**Introduction.** It is known that heavy metals have a toxic effect on human health. Microelements, being a part of enzymes, hormones, vitamins, biologically active substances as complexing agents or activators, participate in metabolism, reproduction processes, tissue respiration, neutralization of toxic substances. Microelements actively affect the process of hematopoiesis, oxidation, recovery, permeability of vessels and tissues. The mechanism of toxic effects of heavy metals, arsenic and antimony depends on the nature of the compound and the body under consideration. Copper, for example, binds to the cell surface where can be observed caused by damage, mercury gets inside cells by binding with sulfhydryl groups, inactivating vital molecules – enzymes. A special role of arsenic and antimony is that they play the role of antimetabolites, form stable precipitation, chelates with important metabolites, or catalyze the disintegration of metabolites, structurally replace important elements in violation of cellular function and, most importantly, in the literature, many indications that these elements accumulate, cause cancer.

The toxic effect of antimony is similar to arsenic. Large amounts of antimony cause vomiting, in chronic poisoning by antimony, there comes a disorder of the digestive tract followed by vomiting and low temperatures. Arsenic in nature is present in the form of sulfates. Its content in lead-zinc concentrates is about 1%. Due to volatility, it easily enters the atmosphere.

The strongest sources of pollution by this metal are herbicides (chemicals for fight against weed plants), fungicides (substances for fight against mushroom diseases of plants) and insecticides (substances for fight against harmful insects).

On toxic properties of arsenic refers to the accumulating poisons. In terms of toxicity should distinguish between elemental arsenic and its compounds. Elementary arsenic is relatively little toxic, but has terenie properties

Arsenic compounds are slowly absorbed through the skin, rapidly absorbed through the lungs and gastrointestinal tract. The lethal dose for humans is 0.15-0.3 g. Chronic poisoning causes nervous diseases, weakness, numbness of limbs, itching, darkening of the skin, atrophy of the bone marrow. Arsenic compounds are carcinogenic to humans, belong to the II class of danger:

The study of the causes of the geography of cancer diseases in our area is an extremely urgent task, today it is difficult to unexplained. According to the statistics in the republics of the Volga they are not geographically associated with the harmful chemical production. We have proposed a hypothesis about the connection of foci of cancer with high content of heavy metals (TM) – especially arsenic and antimony in the studied sources of water supply. In addition, the purpose of our work is to study the elemental composition of some plants for the accumulation of these elements and identify areas of contamination with these trace elements. In particular, the dynamics of accumulation of a number of heavy metals (TM) in widely spread Lily of the valley plants (*Convallaria majalis* L - LM) was studied. LM, can be used in the future as the objects of analysis on TM. For centuries, they have been used in folk medicine to treat the cardiovascular system. Despite the fact that Lily of the valley is a poisonous plant, its cardiac glycosides are characterized by high cardiotoxic and biological activity. We believe that the soil composition of LM growth affects the elemental composition of this plant material, and therefore the processes of metabolism and synthesis of biologically active substances (BAS) [1, 2]. All samples of plants we took not less than 200 meters from the roads, as known the possibility of soil contamination by road and rail.

**Materials and methods of research.** Herbal drugs were collected in the area adjacent to the lake, and Luxer tract Yeon Zhah Zvenigovsky district of the Mari El Republic. Harvesting of raw materials was carried out during the formation of the first pair of leaves (early June) and the budding and flowering phase (July) according to generally accepted rules. The average sample was prepared by quartering in accordance with GOST 24.027.0-80. The elemental composition of *Convallaria majalis* L. herb was determined by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization [2, 3] and photochemical determination [4]. The contents of As, Sb, Pb, Cd, Hg, Cu, Zn, Mn, Ni, Co, Fe, Cr were analyzed. It is known that Lily is able to concentrate Cd, Zn, Pb, as it turned out, and

**Results.** According to the obtained results found that grass of Lily of the valley largely accumulates metals-biofile - Fe ((of 26.81-24,40) mg/kg), Mn (161,23-192,65), Cu ((9,51-10,27) mg/kg), Zn ((43,73-48,88) mg/kg), Cr (0,71-0,95). A similar situation can be linked with their participation in the vital biochemical processes [5] and the lack of a physiological barrier in plants. The content of copper and zinc is close to the lower limit of the range of normal concentrations for growth, which is more likely due to the low availability of the studied soil samples with their mobile forms [6, 7]. In addition, it should be noted a fairly high content of Lily of the valley Ni ((0.40-0.45) mg/kg), Co (0.28-0.35) mg/kg, As ((0.12-0.16) mg/kg) and a clear decrease the content of Cu (3.26 and 2.43 %), Fe (4.05 and 6.52 %), Cr (7.53 and 23.66 %) in the flowering phase for raw materials. During budding and flowering Lily of the valley in the grass observed an increase in the content of heavy metals (TM) and arsenic – Ni ((0.40-0.45) mg/kg), Co ((0.28-0.35) mg/kg), As ((0.12-0.16) mg/kg) and a decrease in the number of metals-biofilms Cu (3.26 and 2.43 %) and Cr (7.53 and 23.66 %).

**Summary.** Observed in LM redistribution of trace elements can be associated with an increase in the number of mobile forms of TM and arsenic in the soil and the rapid consumption of biofilms in the metabolism of the plant. The method is applicable to the determination of heavy metals in soils.

Studies to clarify the impact of TM and, especially, arsenic on the safety and biological activity of plant raw materials and risks of oncological diseases will be continued.

#### REFERENCES

1. Dontsov, A. A., Dolbilin, E. V., Aleshkin, V. A. (2013). Determination of heavy metals content in medicinal plant raw materials of Artinskaya district of Sverdlovsk region. Modern tendencies and prospects of development of pharmaceutical education and science in Russia and abroad. Proceedings of the international scientific-practical conference, Perm, 2013, pp. 61-63.
2. GOST R 55447-2013. (2014). Feed, feed, feed raw materials. Determination of cadmium, lead, arsenic, mercury, chromium, tin content by atomic absorption spectroscopy, Moscow, Standartinform. 2014, 18 p.
3. GOST 32343-2013. (2014). Feed, compound feed. Determination of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, sodium and zinc by atomic absorption spectrometry (corrected), Moscow, Standartinform. 2014, 14 p.
4. Pat. 2591827 R. F. MPK G 01 N 31/16, G 01 N 33/00, G 01 n 27/26. Receiving and transmitting device / N. B. Shalunova N. B. Stated 15. 05.2015; Publ. 20.07.2016, Byul, no. 20, 2 p.
5. Lapin, A. A., Borisenkov, M. F., Karmanov, A. P. (2007). Antioxidant properties of plant products // Chemistry of vegetable raw materials. 2007, no. 2, pp. 79–83.
6. Sibgatullina, M. S., Aleksandrova, A. B., Ivanov, D. V. (2014). The Assessment of the biogeochemical status of herbaceous plants and soils of the Volga-Kama nature reserve. Scientific notes of Kazan University. Series: natural Sciences. Vol. 156, no. 2, 2014, pp. 87-102.
7. Elchaninov, O. A., Rozhdestvenskaya T. A., Chernykh E. J. (2008). Trace elements-biophily and heavy metals in medicinal plants of the North Altai. Biodiversity, problems of ecology of Mountain Altai and neighboring territories: the present, past and future. Proceedings of the international conference. Gorno-Altaysk, 2008, pp. 51-56.

**ПОЛУЧЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НА  
ОСНОВЕ МЕТОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ  $\beta$  - ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ**

С. Уркасым кызы, Е.В. Коротаев, С.Ю. Зайцев

Научный руководитель: старший научный сотрудник, к.х.н. В.В. Крисюк

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

Россия, г.Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева 3,630090

E-mail: [urkasymkyzy@niic.nsc.ru](mailto:urkasymkyzy@niic.nsc.ru)

**SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF HETEROMETALLIC COMPLEXES ON THE  
BASIS OF METAL METHOXY  $\beta$  – DIKETONATES**

S. Urkasym kyzy, E.V. Korotaev, S.Yu. Zaitsev

Scientific Supervisor: Dr. V.V. Krisyuk

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Acad. Lavrentiev Ave. 3, Russia,Novosibirsk, 630090

E-mail: [urkasymkyzy@niic.nsc.ru](mailto:urkasymkyzy@niic.nsc.ru)

**Abstract.** *New heterometallic complexes of the composition  $[Pb(zif)_2M_2(hfa)_4]$ , where  $M=Co$  (1),  $Ni$  (2);  $zif=1,1,1$ -trifluoro-5-methoxy-5-methylhexane-2,4-dionato,  $hfa$ -1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionato; and  $[(Ln(F1)_2dpm)_2Cu(dpm)_2]$ , where  $Ln=La$  (3),  $Pr$  (4),  $Sm$  (5),  $Gd$  (6),  $F1=1,1,1$ -trifluoro-5,5-dimethoxy-pentane-2,4-dionato,  $dpm=2,2,6,6$ -tetramethylheptane-3,5-dionato, were synthesized by co-crystallization of the corresponding monometallic metal  $\beta$ -diketonates from organic solvents. The crystal structure of the complexes have been determined. The magnetic properties of the obtained complexes were studied by the Faraday method. The Curie-Weiss law was established for 1–4, 6, but for 5 a nonlinear dependence of  $1/\chi$  on  $T(K)$  was observed.*

**Введение.** Известны молекулярные магнетики на основе гетерометаллических комплексов 3d и 4f металлов с органическими лигандами [1-2]. Было показано, что использование  $\beta$ -дикетонатных лигандов усиливает молекулярно-магнитные свойства комплексов, поскольку они обеспечивают хорошую магнитную изоляцию молекулы. Метокси-замещенные  $\beta$ -дикетонатные лиганды показали себя как эффективные структурные единицы для создания гетерометаллических комплексов [3,4].

В этой работе мы обсуждаем синтез, кристаллическую структуру, термические и магнитные свойства гетерометаллических комплексов:  $[Pb(zif)_2M_2(hfa)_4]$ , где  $M=Co$  (1),  $Ni$  (2);  $zif=1,1,1$ -трифтор-5-метокси-5-метилгексан-2,4-дионато,  $hfa=1,1,1,5,5,5$ -гексафторпентан-2,4-дионато; и  $[(Ln(F1)_2dpm)_2Cu(dpm)_2]$ , где  $Ln=La$  (3),  $Pr$ (4),  $Sm$ (5),  $Gd$ (6);  $F1=1,1,1$ -трифтор-5,5-диметоксипентан-2,4-дионато,  $dpm=2,2,6,6$ -тетрамтилгептан-3,5-дионато (дипивалоилметанат).

**Материалы и методы исследования.** Гетерометаллические комплексы 1–6 получали сокристаллизацией соответствующих монометаллических  $\beta$ -дикетонатов в органическом растворителе. РСА монокристаллов полученных соединений был проведен на автоматическом дифрактометре BRUKERX8 APEXCCD ( $MoK_{\alpha}$  – излучение, графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$ -сканирование). Расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97. Термический анализ (ТГ-ДТА) был проведен с использованием термовесов TG 209 F1 Iris(NETZSCH). Магнитные свойства были исследованы на установке для измерения магнитной восприимчивости типа «Весы Фарадея».

**Результаты и их обсуждение.** Кристаллическая структура изоструктурных комплексов **1** и **2** молекулярная (рис.1). Основные длины связей даны в Табл.1. В молекуле гетерокомплекса атомы металлов соединены через мостиковые связи с помощью атомов кислорода как и хелатных, так и OCH<sub>3</sub>- групп β-дикетонатных лигандов. Комплексы **1** (T<sub>субл</sub>~ 150°C) и **2** (T<sub>субл</sub>~ 160°C) можно пересублимировать в вакууме с сохранением состава и структуры.

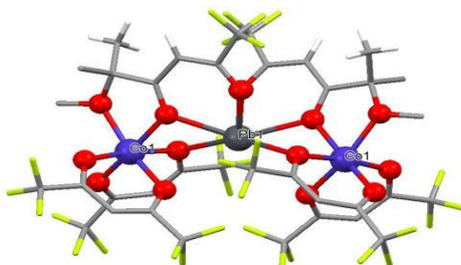


Рис.1. Структура комплексов  $[Pb(zif)_2M_2(hfa)_4]$  на примере **1**

Таблица 1

Средние длины связей металл-кислород (Å) и хелатные углы (°) для комплексов **1** и **2**

	Pb-O <sub>х</sub>	Pb-O <sub>хм</sub>	M-O <sub>х</sub>	M-O <sub>хм</sub>	M-O*	Pb...M	O-Pb-O	O-M-O
<b>1</b>	2.365(5)	2.667(1)	2.032(2)	2.062(3)	2.111(4)	3.506	71	88
<b>2</b>	2.366 (7)	2.688(7)	2.016(3)	2.023(3)	2.077(4)	3.543	71	89

Связи: х – хелатная; хм – хелатно-мостиковая; \*- мостиковая (-OCH<sub>3</sub>).

В результате сокристаллизации в Ln(dpm)<sub>3</sub> с Cu(F1)<sub>2</sub>, образуются две серии изоструктурных комплексов. Для систем с легкими лантаноидами (Ln= La-Gd) наблюдается образование гетерометаллических комплексов состава [(Ln(F1)<sub>2</sub>dpm)<sub>2</sub>Cu(dpm)<sub>2</sub>], а для тяжелых лантаноидов (Ln= Tb-Lu) образуется двухфазный продукт, состоящий из кристаллов Cu(dpm)<sub>2</sub> и маслообразного гетеролигандного лантанидного комплекса. Основные длины связей и углы для **3**, **4** приведены в Табл.2. Основной структурный мотив комплексов **3–6** представляет собой 1D координационный полимер из чередующихся моноядерных комплексов меди и биядерных гетеролептических комплексов лантаноидов (рис. 2), связанных слабыми донорно-акцепторными взаимодействиями между атомами кислорода OCH<sub>3</sub>- групп и атомами меди. В результате КЧ(Cu)=6, КЧ(Ln)=10. Комплексы **3–6** нелетучие и разлагаются при нагревании на воздухе, с образованием композита из CuO и LnF<sub>3</sub>.

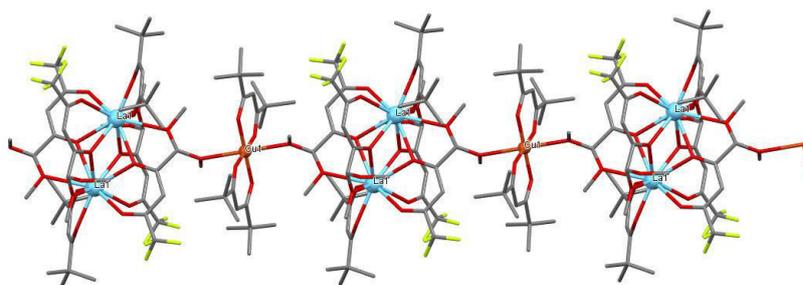


Рис.2. Фрагмент координационного полимера  $[(Ln(F1)_2dpm)_2Cu(dpm)_2]$  на примере **3**

Таблица 2.

Средние длины связей металл-кислород ( $\text{\AA}$ ) и хелатные углы ( $^\circ$ ) для комплексов **3** и **4**

	Ln-O <sub>x</sub>	Ln-O <sub>хм</sub>	Ln-O*	Ln...Ln	Cu-O <sub>x</sub>	Cu-O*	O-Ln-O	O-Cu-O
<b>3</b>	2.465(3)	2.638(2)	2.761(2)	3.854	1.928(9)	2.604(2)	67	92
<b>4</b>	2.426(5)	2.604(5)	2.745	3.793	1.928(1)	2.601(2)	61	92

Связи: x – хелатная; хм – хелатно-мостиковая; \* - мостиковая (-OCH<sub>3</sub>).

**Заключение.** Для гетерометаллических комплексов **1–4, 6** наблюдаются линейные температурные зависимости  $1/\chi_p(T)$ . Проведены аппроксимации экспериментальных зависимостей в форме закона Кюри-Вейса. Найденные значения магнитных характеристик приведены в Табл.3. Отрицательные значения константы Вейса для **1** (при нагревании) и для **2, 4, 6** указывают на антиферромагнитное взаимодействие. Для самариевого производного **5** наблюдается нелинейная характеристика.

Таблица 3.

Магнитные характеристики гетерометаллических комплексов **1–6**

Комплекс	$\chi_d \cdot 10^6$ , см <sup>3</sup> /моль	C, см <sup>3</sup> К/моль	$\Theta$ , К	$\mu_{эфф}$ , М.Б.	$\mu_{эфф}^{3d}$ , М.Б.
<b>1</b> ,охл нагр	- 384.6	4.34(9) 5.39	7(4) -1(2)	5.9(3) 6.6(1)	4.2(2) 4.7(1)
<b>2</b>	-552.6	2.80(2)	-23(2)	4.73(3)	3.35(2)
<b>3</b>	-478.2	0.343(7)	5(5)	1.66(4)	
<b>4</b>	-478.2	3.62(3)	-27(3)	5.37(3)	
<b>5</b>	-479.2				
<b>6</b>	-478.2	17.7(2)	-25(3)	11.89(7)	

Авторы признательны за помощь в выполнении работы, к.х.н. А.Е.Тургамбаевой, к.х.н. И.А. Байдиной(ИНХ СО РАН), к.х.н. Т.В.Рыбаловой (НИОХ СО РАН), к.х.н. Д.Л. Чижову (ИОС УрО РАН)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00848а)

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Layfield, R. A. Organometallic Single-Molecule Magnets // Organometallics. – 2014. – V. 33.– P. 1084–1099.
2. Escobar, L. B. L., Guedes, G. P., Soriano S., Cassaro, R. A. A., Marbey J., Hill, S., Novak, M. A., Andruh, M. and Vaz, M. G. F. Synthesis, Crystal Structures, and EPR Studies of First Mn<sup>III</sup>Ln<sup>III</sup> Hetero-binuclear Complexes // Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 57. – N. 1. – P. 326–334.
3. Krisyuk, V. V., Baidina, I. A., Turgambaeva, A. E. Nadolinny, V.A., Kozlova, S.G., Duguet, T., Vahlas, C., Igumenov, I.K. // Chempluschem. – 2015. – V. 80. – N. 9. – P. 1457–1464.
4. Krisyuk, V. V., Tkachev, S. V., Baidina, I. A., Korolkov, I. V., Turgambaeva, A. E. and Igumenov, I. K. Volatile Pd–Pb and Cu–Pb heterometallic complexes: structure, properties, and trans-to-cis isomerization under cocrystallization of Pd and Cu  $\beta$ -diketonates with Pb hexafluoroacetylacetonate // Journal of Coordination Chemistry. – 2015. – V. 68. – N. 11. – P. 1890–1902.

**ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ**

Р.Т. Усманов, А.А. Коноваленко

Научный руководитель: к.х.н. А.Н. Чеснокова

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, 664074

E-mail: [ursa\\_55@mail.ru](mailto:ursa_55@mail.ru)

**ION EXCHANGE MEMBRANES BASED ON ZEOLITES**

R.T. Usmanov, A.A. Konovalenko

Scientific Supervisor: Ph.D. A.N. Chesnokova

Irkutsk National Research Technical University, Russia, Irkutsk, Lermontov str., 83, 664074

E-mail: [ursa\\_55@mail.ru](mailto:ursa_55@mail.ru)

***Abstract.** In this research work methods of synthesis of ion-exchange membranes based on zeolites, their chemical composition, as well as their most important physicochemical properties were investigated.*

**Введение.** Ввиду бурно развивающегося производства полимерных и композиционных материалов, крепко устоявшихся в нашем быту и промышленности, а также на фоне острых энергетических и экологических проблем актуальной задачей является новых ионообменных мембран на основе цеолитов.

Полимерные композиты, сформированные в результате различного комбинирования основных компонентов с разной химической природой, представляют собой класс новых композиционных материалов. Главным отличием и преимуществом природных цеолитов является их изначально естественное образование в биосфере, а значит, материалы на их основе не нарушают естественный круговорот веществ в природе. Это особенно важно при использовании таких композитов в топливных элементах, на установках для очистки водорода, да и во многих других современных мембранных аппаратах промышленных масштабов. Именно поэтому актуальной задачей наших научных исследований является создание новых протонообменных мембран на основе цеолитов и исследование их физико-химических свойств.

**Материалы и методы исследования.** Для формирования подобных композиционных материалов необходимы следующие составляющие – пленкообразователь, вещество выступающие в роли источника ионогенных групп и сшивающий агент [1, 2].

В качестве пленкообразователя для получения устойчивых к различным механическим воздействиям мембран был выбран промышленно выпускаемый полимер поливиниловый спирт (ПВС) [3-4].

Источником ионогенных групп в ходе синтеза являлись цеолиты типа: SAPO-34, BEA, ZSM-5 (Рис.1).

ПВС – водорастворимый полимер. Поскольку при работе топливного элемента непрерывно выделяется вода, мембрана быть нерастворимой как в воде, так и в других растворителях [3-4]. Этого добиваются благодаря введению сшивающего агента, который превращает линейные молекулы полимера в твердые и малорастворимые сетчатые структуры. В ходе синтеза в роли сшивающего вещества нами была использована янтарная кислота (ЯК).

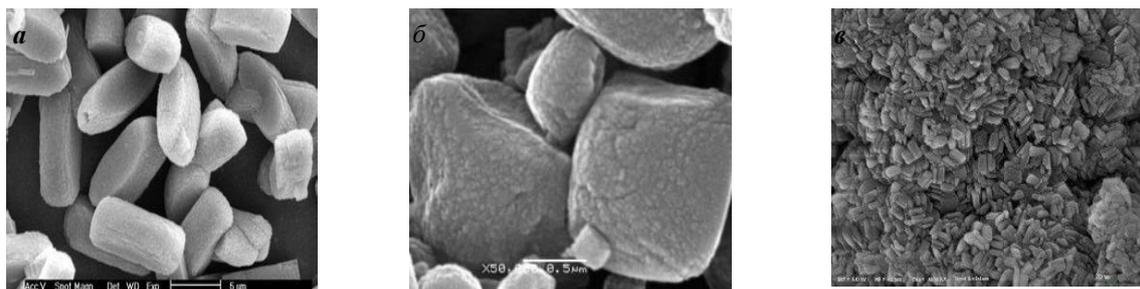


Рис. 1. СЭМ изображения морфологии цеолитов SAPO-34 (а), BEA (б), ZSM-5 (в)

Непосредственно само формирование мембран проводилось следующим способом. Предварительно подготовленные растворы всех исходных компонентов смешивали при определенной температуре и методом полива наносили готовый образовавшийся раствор на специально подготовленную подложку. Сушку осуществляли при комнатной температуре в течении 48 часов. Затем, образцы сшивали при температуре 130 °С в течении 1 часа [6].

Далее для исследования характеристик синтезированных мембран проводили испытания на механическую прочность [5], изучали морфологию поверхности мембран, определяли протонную проводимость. Состав мембран исследовали методом ИК-спектроскопии.

Таблица 1

Протонная проводимость пленок

Шифр пленки	Состав мембран	$\sigma$ , См/см
К-27	ПВС-ЯК-цеолит BEA	$1,4 \cdot 10^{-3}$
К-28	ПВС-ЯК-цеолит ZSM-5	$5,0 \cdot 10^{-4}$
К-29	ПВС-ЯК-цеолит SAPO-34	$2,8 \cdot 10^{-4}$

**Выводы.** Синтезированы новые ионообменные мембраны на основе поливинилового спирта, янтарной кислоты (ЯК) и цеолитов (SAPO-34, BEA, ZSM-5). По ИК-спектрам мембран был охарактеризован состав каждой мембраны. Мембраны характеризуются протонной проводимостью порядка  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  См/см.

Преимуществами полученных мембран являются экологическая безопасность и низкая себестоимость по сравнению с дорогостоящим коммерческим мембранам.

Авторы выражают благодарность к.х.н., доценту ИРНИТУ С.А. Скорниковой за предоставление образцов цеолитов, использованных в данной работе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров / Ю.А. Добровольский, А.В. Писарева, Л.С. Леонова, А.И. Карелин // Альтернативная энергетика и экология. - 2004. – Т.20, №12. – С.36-41.

2. Иванчев С.С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства. / С.С. Иванчев, С.В. Мякин // Успехи химии. - 2010. – Т.79, №2. – С.117-134.
3. Русанов А.Л. Электролитические протонпроводящие мембраны на основе ароматических конденсационных полимеров / А.Л.Русанов, Д.Ю. Лихачев, К.Мюллен //Успехи химии. – 2002. – Т.71,№9 – С.862-877.
4. Нанокompозитные протонпроводящие мембраны для топливных элементов /В.В. Старков, Ю.А. Добровольский, Н.В. Лысков, Г.Л. Клименко // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. - №6(50) – С.24-30.
5. ГОСТ №50111-92.Мембраныполимерные. Метод определения прочностных свойств плоских мембран. – Введ. 01.07.93. – М.: Госстандарт России, 1992. -7с.
6. ГОСТ 12423-66. Условия кондиционирования и испытания образцов. – Введ. 01.07.67. – М.:Стандартинформ, 2006.-7с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ  
КОНВЕРСИИ МЕТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ**

В.Е.Федорова

Научный руководитель: к.х.н. М.Н.Симонов

Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул.Пирогова, 2, 630090

E-mail: [lerynchik1995@mail.ru](mailto:lerynchik1995@mail.ru)

**INVESTIGATION OF THE KINETIC REGULARITIES OF THE REACTION OF DRY REFORMING  
OF METHANE USING NICKEL-CONTAINING CATALYSTS BASED ON CERIUM-ZIRCONIUM  
OXIDES**

V.E.Fedorova

Scientific Supervisor: Dr. M.N.Simonov

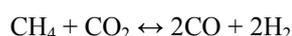
Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogov str., 2, 630090

E-mail: [lerynchik1995@mail.ru](mailto:lerynchik1995@mail.ru)

***Abstract.** In this study, we performed an investigation of the kinetics of the reaction of dry reforming of methane (DRM). For this work we used nickel-containing cerium-zirconium oxides. The catalysts were prepared in supercritical iso-propanol and characterized by means of XRD, TEM, XPS. It was found that the rate of DRM reaction becomes first order in methane and zero order in carbon dioxide. The dependences of the conversions of the reactants and product yields were obtained as a function of the contact time and the concentration of the initial mixture. In addition, the effective activation energy was calculated. It was shown that the most active and stable catalyst is 5wt% Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>.*

**Введение.** Для создания альтернативных способов получения возобновляемой энергии необходима разработка новых технологий. Единственным методом многотоннажной переработки метана является паровая конверсия в синтез-газ на Ni-содержащих катализаторах. Причины низких масштабов использования метана в качестве сырья для химической промышленности обусловлены недостатками современных процессов его химической переработки: большими энергозатратами, необходимыми для протекания эндотермических превращений метана, технологической сложностью [1].

Однако, интерес представляют альтернативные способы переработки метана, в частности, получение синтез-газа с помощью процесса углекислотной конверсии метана (УКМ), благодаря которой происходит утилизация выбросов CO<sub>2</sub> по реакции:



Синтез-газ может использоваться как источник водорода для топливных элементов, так и в качестве сырья для синтеза ценных химических продуктов. Как известно, Ni-катализаторы являются дешевыми по стоимости, однако они быстро дезактивируются из-за закоксовывания. Решение проблемы – нанесение Ni на оксидную матрицу с высокой подвижностью кислорода, такой как CeZrO<sub>2</sub> со структурой флюорита, для газификации предшественников кокса. Благодаря эффектам сильного

взаимодействия металл-носитель обеспечивается высокая дисперсность металлического Ni на поверхности носителя, поэтому происходит рост активности и стабильности такого катализатора [2].

Целью данной работы являлось изучение каталитических свойств наноматериалов на основе Ni-содержащих оксидов церия-циркония в реакции УКМ.

Стоит отметить, что приготовление катализаторов на основе оксидов церия-циркония можно осуществить рядом способов, одним из которых является синтез в сверхкритических спиртах [3]. Он происходит при температурах 300-400 °С и небольших временах контакта (несколько секунд), в результате которого образуются катализаторы с высокой степени кристалличности без дальнейшей термической обработки. Такой синтез включает в себя такие преимущества как обеспечение пространственной однородности распределения элементов и легкость масштабирования процесса, тем самым являясь привлекательной технологией получения наноматериалов с контролируемыми объемными и поверхностными свойствами.

**Экспериментальная часть.** В работе были проведены каталитические эксперименты по изучению реакции УКМ на катализаторах 5% Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (Ni), 2,5%Ni-2,5%Co/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (Ni-Co) и 2,5%Ni-2,5%Cu/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (Ni-Cu). Полученные катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов, включая РФА, ПЭМ.

В первую очередь нами была оценена стабильность работы катализаторов в реакции УКМ в течение 3 часов при времени контакта 7,5 мс и температуре 700°С (рисунок 1-3).

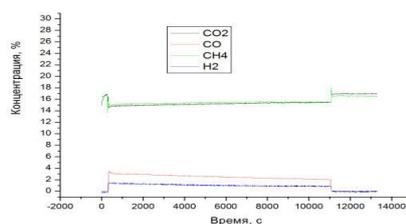


Рис. 1. Стабильность катализатора 2.5 вес%Ni-2.5 вес.%Cu/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> в течение 3 часов работы.

Условия:  $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=7,5\text{ мс}$

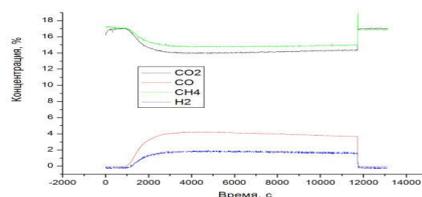


Рис. 2. Стабильность катализатора 2.5 вес%Ni-2.5 вес.%Co/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> в течение 3 часов работы.

Условия:  $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=7,5\text{ мс}$

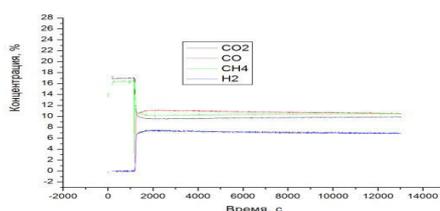


Рис. 3. Стабильность катализатора 5 вес%Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> в течение 3 часов работы.

Условия:  $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=7,5\text{ мс}$

**Результаты.** Анализируя данные рисунков 1-3, можно прийти к выводу, что активность и селективность Ni-Co и Ni-Cu образцов в УКМ заметно уступали аналогичным показателям, полученным для Ni катализатора. При этом, несмотря на низкую начальную активность образца Ni-Co, скорость снижения конверсии метана на нем была сопоставима с той, которая наблюдалась для Ni-образца, в то время как для наименее активного образца Ni-Cu скорость дезактивации была выше. Результаты ПЭМ показали наличие углеродных включений разной морфологии на образце Ni-Cu. Помимо образования кокса на образце Ni-Cu после реакции были обнаружены крупные скопления частиц нанесенной фазы, свидетельствующие о спекании. Таким образом, коксообразование и спекание нанесенной фазы, по-видимому, являются причинами низкой начальной активности и стабильности Ni-Cu образца. Что является причиной низкой активности Ni-Co катализатора на данный момент сказать затруднительно, установление причин требует проведения дополнительных исследований.

Подробное исследование каталитических свойств наиболее активного образца 5% Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> проводили в установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре 550 – 800 °С, времени контакта от 5 до 15 мс. В работе были получены данные о конверсиях CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, выходах H<sub>2</sub> и CO в зависимости от температуры, времени контакта и состава исходной реакционной смеси. Рассчитанные порядки реакции по метану и по CO<sub>2</sub> составили 1 и 0, соответственно, эффективная энергия активации реакции находится в области около 100 кДж/моль. Показано, что избыток CO<sub>2</sub> влияет на активность катализатора вследствие окисления никеля, при этом неактивное окисленное состояние активируется с ростом концентрации метана, восстанавливающего никель до металлического состояния.

Дезактивация катализатора 5% Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> при относительно низкой температуре 650 °С связана с коксообразованием на его поверхности. Регенерация в токе 10% O<sub>2</sub> в He при температуре 700°С приводит к увеличению каталитической активности до начального уровня.

**Выводы.** При проведении оценки стабильности работы катализаторов и их испытаний было показано, что наиболее активным и стабильным образцом является катализатор 5 вес.% Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y.H Hu CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>// *Advances in Catalysis*.- 2004.- V.48.- P. 297-298.
2. V.A Sadykov, T.G. Kuznetsova, G.M. Alikina, Y.V. Frolova, A.I. Lukashevich, Y.V. Potapova, V.S. Muzykantov, V.A. Rogov, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubei, D.I. Zyuzin, V.I. Zaikovskii, V.N Kolomiichuk, E.A Paukshtis, E.B Burgina, V.V Zyryanov, S Neophytides, E Kemnitz Ceria-based fluorite-like oxides solutions as catalysts of methane selective oxidation into syngas by the lattice oxygen: synthesis, characterization and performance // *Catalysis Today*. - 2004.- V.93-95.- P.45-53.
3. C. Slostowski, S.Marre, J.Bassat, C. Aymonier Synthesis of cerium oxide-based nanostructures in near- and supercritical fluids // *Journal of Supercritical Fluids*.- 2013.-V.84.-P.89-97.

**ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРОДУКТА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ В  
КИСЛОРОДНОЙ АТМОСФЕРЕ КАМЕРЫ-РЕАКТОРА**

А.И. Циммерман, Ю.Л. Шаненкова, М.И. Гуков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [alexsimmer@yandex.ru](mailto:alexsimmer@yandex.ru)

**PLASMODYNAMIC SYNTHESIS OF PRODUCT BASED ON ALUMINUM IN THE OXYGEN  
ATMOSPHERE OF A REACTOR-CHAMBER**

A.I. Tsimmerman, Yu.L. Shanenkova, M.I. Gukov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [alexsimmer@yandex.ru](mailto:alexsimmer@yandex.ru)

***Abstract.** In this paper, the possibility is shown to synthesize oxide aluminum using a high-speed electro discharge plasma jet. The synthesized products were characterized by X-Ray diffractometry and transmission electron microscopy.*

**Введение.** В последние годы интерес к наноматериалам увеличивается из-за их широкого диапазона областей применения. Перспективы использования таких материалов связаны с их уникальными свойствами в ультрадисперсном состоянии. Например, таким материалом является оксид алюминия, область применения которого включает медицину, оптику, лазерную технику и др. Применение  $Al_2O_3$  в данных областях объясняется набором таких свойств, как высокая механическая прочность, износостойкость, высокое электросопротивление, а также химическая стойкость [1]. В настоящее время соединения на основе системы алюминий-кислород получают различными методами, например, методом электрического взрыва проводников, лазерным или газофазным методами [2, 3]. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки, к главным недостаткам относятся сложность процесса и его многостадийность.

**Экспериментальная часть.** Метод плазмодинамического синтеза на основе импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозионного типа (рисунок 1а) является альтернативным для получения продукта на основе алюминия. Основными преимуществами данного метода являются: быстроедействие, простота получения и экологичность технологии. Простота метода заключается в использовании в качестве ствола трубы из алюминиевого сплава, в составе которой около 5% магния, и при закачке в камеру-реактор газообразного прекурсора – кислорода, возможно получение уникальных фаз оксида алюминия. Синтез  $Al_2O_3$  осуществлялся за счет эрозии Al ствола. При протекании дуги по ускорительному каналу происходит наработка основного материала – алюминия, после чего он выносится в камеру, где вступает в плазмохимическую реакцию с кислородом, образуя требуемый продукт. В работе [4] определены оптимальные процентные содержания кислорода и аргона – поэтому в данной работе использовалось соотношение газов рабочей среды O:Ar как 80:20 % соответственно. Синтезированный таким образом продукт анализировался следующими методами:

методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр Shimadzu XRD 7000S) и методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп Philips CM 12).

**Результаты.** На рисунке 1б представлены типичные осциллограммы напряжения, тока мощности и накопленной энергии, полученные при  $C = 14,4$  мФ,  $U_{3AP} = 2,1$  кВ, накопленная энергия  $W_c = 31,752$  кДж, атмосферное давление в камере-реакторе  $p = 1$  атм. Из осциллограмм видно, что процесс длится примерно 500 мкс, амплитудные значения тока  $I_m = 113$  кА, действующее значение напряжения –  $U_d = 0,73$  кВ. Электрическая мощность, развиваемая ускорителем, находится из выражения:  $P(t) = U(t) \cdot i(t)$ , таким образом, максимальная мощность ускорителя составляет 84 МВт, а выделившаяся энергия составила 19,2 кДж.

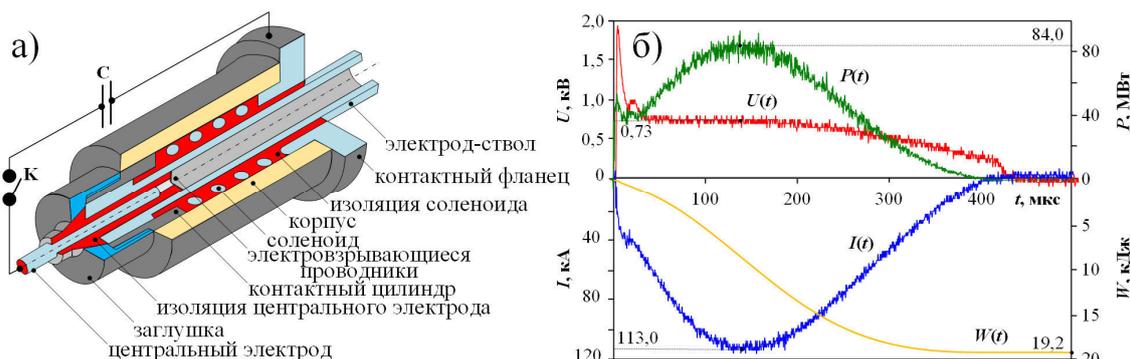


Рис. 1. а) Схема коаксиального магнетоплазменного ускорителя; б) Типичные осциллограммы напряжения  $U(t)$ , тока  $I(t)$ , мощности  $P(t)$  и накопленной энергии  $W(t)$

Расшифровка XRD-картины (рисунок 2) проведена с помощью программы Search-Match и базы структурных данных PDF2. В результате расшифровки были идентифицированы следующие фазы: нестехиометричный оксид алюминия  $Al_{2,667}O_4$  (номер карточки: №80–1385; модификация: cubic; пространственная группа: Fd–3m (no. 227); параметры решетки:  $a=7,94$  Å), шпинель  $MgAl_2O_4$  (номер карточки: №72–6955; модификация: cubic; пространственная группа: Fd–3m (no. 227); параметры решетки:  $a=7,96$  Å) и алюминий Al (номер карточки: №85–1327; модификация: cubic; пространственная группа: Fm–3m (no. 225); параметры решетки:  $a=4,04940$  Å). Результаты показали, что удалось получить материал, состоящий на 70% из оксида алюминия и на 28% из шпинели, а отражения фазы алюминия можно отметить на уровне следов – 2%. Образование шпинели в данной системе обусловлено, наличием магния в фазовом составе трубы, используемой в опытах. Однако этот факт не является недостатком, ввиду того, что присутствие  $MgAl_2O_4$  положительно влияет на создание керамики на основе оксида алюминия [1].

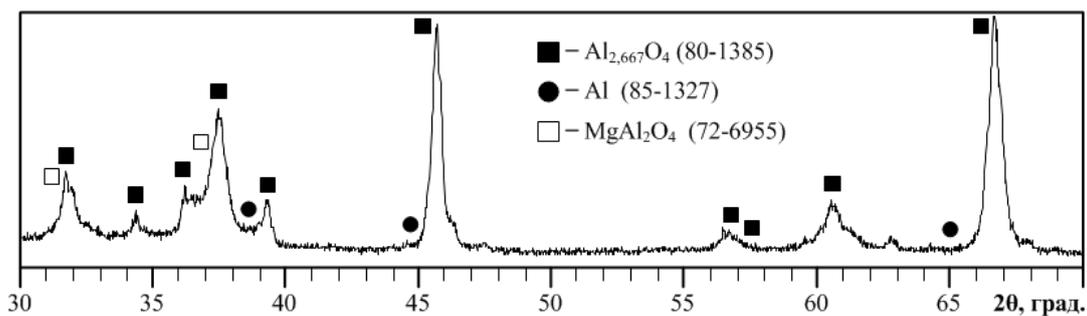


Рис.2. Рентгеновская дифрактограмма полученного продукта плазгодинамического синтеза

Результаты рентгеноструктурного анализа полученного материала подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 3 представлены светлопольный и темнопольные снимки, а также электронная микродифракция с представленного скопления. Большая часть продукта имеет сферическую форму, однако при более детальном рассмотрении частиц в светлом поле, а также в соответствующих темных полях, стоит заметить вполне различимую ограненность. Средний размер частиц в продукте варьируется от 50 нм до 200 нм. Электронная дифракция с выделенной области имеет точно-кольцевой характер, и ее расшифровка позволяет подтвердить синтез указанных выше фаз.

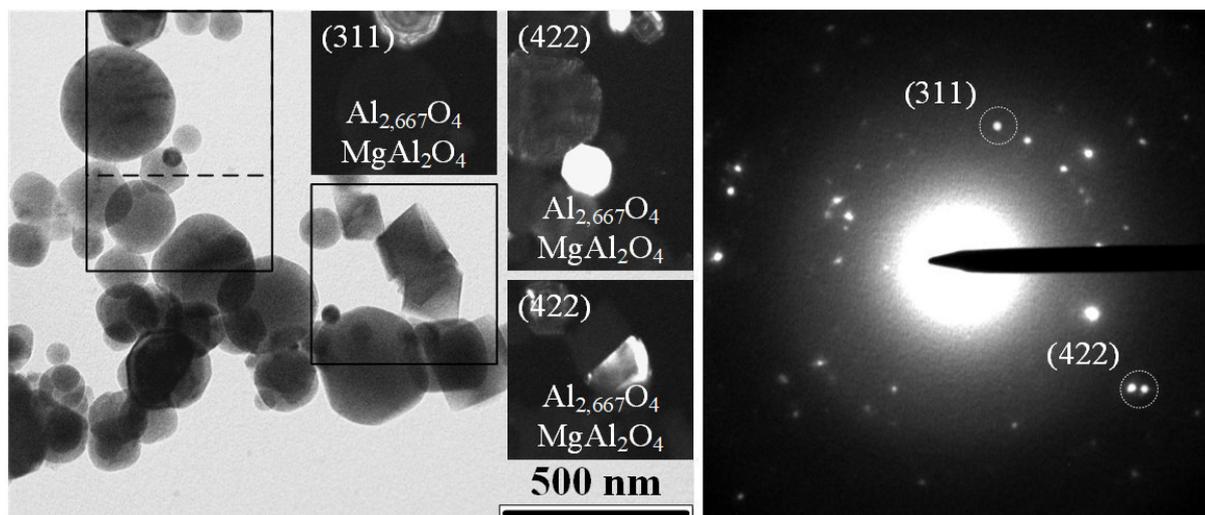


Рис. 3. ТЕМ – снимки синтезированного материала

**Выводы.** В работе была экспериментально доказана возможность получения оксида алюминия в системе, основанной на использовании импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя. Определено, что процентное содержание фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составило 70%. В дальнейшем планируется увеличить чистоту выхода продукта и использование данного материала для получения объемных керамических образцов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ма В. et al. Preparation and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ceramic foams // *Ceramics International*. – 2015. – Т. 41. – №. 2. – С. 3237-3244.
2. Котов Ю.А., Иванов В.В. Порошковые нанотехнологии для создания функциональных материалов и устройств электрохимической энергетики // *Вестник Российской академии наук*. – 2008. – Т. 78. – № 9. – С. 777-787.
3. Светличный В.А., Стадниченко А.И., Лапин И.Н. Получение наночастиц  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом импульсной лазерной абляции металлического алюминия в воде // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2017. – Т. 60. – № 2. – С. 157-158.
4. Циммерман А.И., Шаненкова Ю.Л., Гуков М.И. Влияние концентрации кислорода на фазовый состав продукта плазмодинамического синтеза // *Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. – Томск, 2017. – Т. 2. – С. 241-243.

### ИСП-АЭС АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО КАРБОНАТА ЛИТИЯ

Т.Я. Гусельникова, А.Р. Цыганкова

Научный руководитель: к.х.н. А.Р. Цыганкова

ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090

E-mail: [alphiya@niic.nsc.ru](mailto:alphiya@niic.nsc.ru)

### ISP-AES ANALYSIS OF HIGH-PURITY LITHIUM CARBONATE

T.Ya. Gusel'nikova, A.R. Tsygankova

Scientific Supervisor: Phd A.R. Tsygankova

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia,

Novosibirsk, 3, Acad. Lavrentiev Ave, 630090

E-mail: [alphiya@niic.nsc.ru](mailto:alphiya@niic.nsc.ru)

**Abstract.** *The techniques of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES) for quantitative determination impurities in lithium carbonates are developed. Analytical lines for lithium-matrix (57 trace elements) are selected. Matrix interferences caused by the presence of lithium in the solutions are studied. The optimal concentrations of matrix are determined. The optimal power of the inductively coupled plasma are determined. LODs for trace elements are in the range from  $n \times 10^{-8}$  to  $n \times 10^{-4}$  wt %; RSD < 20%. The accuracy of the results is confirmed by the method of "introduced-found." The developed techniques are express, simple, and can determine a broad range of trace elements.*

**Введение.** Карбонат лития широко используют в качестве прекурсора в производстве оксидных монокристаллов, например,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ , функциональные материалы (ФМ) подобного состава используют как сцинтилляторы, криогенные болометры и др. В Институте неорганической химии СО РАН им А.В. Николаева ведут работы по выращиванию указанных функциональных материалов, а также проводят предварительную очистку всех прекурсоров, в том числе карбоната лития. Важными технологическими примесями являются переходные d-металлы (обуславливают цветность конечного продукта – монокристаллов), Ca и Si – примеси могут влиять на формирования отдельных блоков в монокристалле, K и U – примеси, оказывающие влияние на радиационную стойкость. Уровень содержания указанных примесей не должен превышать  $n \cdot 10^{-5}$  мас.

Очевидно, что для эффективного и экспрессного аналитического контроля чистоты исходных прекурсоров целесообразно использование методов, обеспечивающих одновременное определение широкого списка примесей на низком уровне концентраций. К таковым можно отнести метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной (ИСП-АЭС). Метод характеризуется низкими пределами обнаружения и широким динамическим диапазоном.

В настоящее время официальными документами, регламентирующими содержание примесей в карбонате лития являются методики ГОСТ [1, 2]. Методики разработаны в конце прошлого столетия и позволяют атомно-эмиссионное спектральное определение Al, Ba, Fe, Mg, Mn, Si; атомно-абсорбционное спектральное определение Ca, K, Na с пределами определения от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  % мас., такие

метрологические характеристики не соответствуют современным требованиям, предъявляемым к уровню содержания примесей в ФМ. Это обуславливает актуальность разработки более эффективных методик с использованием современного оборудования.

**Материалы и методы исследования.** Работа выполнена на спектрометре высокого разрешения iCAP-6500 фирмы Thermo Scientific с аксиальным и радиальным обзором плазмы, работающий в диапазоне длин волн 166-847 нм. В работе использовали ~14 М HNO<sub>3</sub>, очищенную суббойлерной дистилляцией (DuoPUR, Milestone), и воду с сопротивлением не менее 18.2 МОм (Direct-Q3, Millipore). Для приготовления образцов сравнения (ОС) использовали многоэлементные стандарты фирмы “Скат” (Новосибирск) на основе очищенных разбавленных растворов соляной и азотной кислот.

**Результаты и их обсуждение.** В ходе предварительных исследований была выбрана мощность, подводимая к индуктивно-связанной плазме и оптимальная концентрация основного компонента в выбранных условиях. При выборе оптимально-компромиссной мощности ИСП в качестве критерия использовали суммарную энергию возбуждения спектральных линий элементов-примесей. Мощность ИСП изменяли в диапазоне от 750 до 1350 W (с шагом 150 W). На рисунке 1 приведены зависимости для спектральных линий Ag 328,068 нм, Cr 205,562 нм, Na 588,995 нм, Pb 220,353 нм, суммарная энергия возбуждения для них – 3,78, 12,794, 2,11, и 7,37 эВ, соответственно. Для удобства восприятия по оси ординат отложено отношение интенсивности сигнала аналитической линии (АЛ) к значению сигнала фона на месте АЛ ( $I^{АЛ}/I_{фон}^{АЛ} = I_{отн}$ ) для текущего значения мощности к максимальному значению  $I_{отн}$ . Из рисунка видно, что для АЛ Ag и Na максимально значение  $I_{отн}$  при мощности 750 W, тогда как для АЛ Cr и Pb – 1050 W. Влияние мощности ИСП было изучено для 154 наиболее интенсивных спектральных линий элементов-примесей. Установлено, что для спектральных линий с энергией возбуждения менее 4,5 эВ (атомные линии) значение  $I_{отн}$  максимально при мощности 750 W, тогда как для линий с энергией возбуждения более 4,5 эВ значение  $I_{отн}$  максимально при мощности 1050 W. Следует отметить, что рекомендованная производителем мощность ИСП для анализа водных растворов – 1150 W.

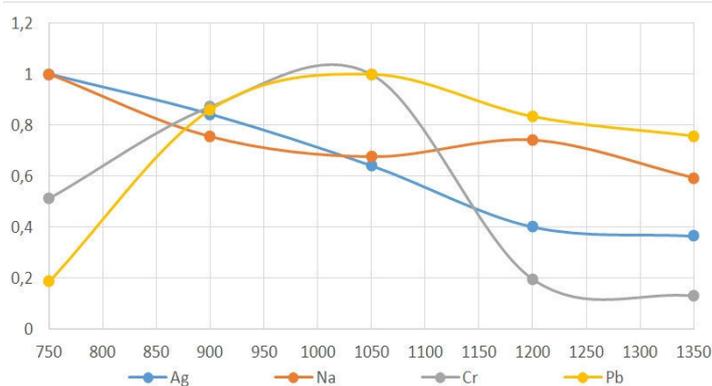


Рис. 1. Зависимость  $I_{отн}$  для разных АЛ от мощности, подводимой к ИСП

от 10 до 50 мг/мл. Установлено, что в уже присутствии 10 мг/мл лития существенно возрастает интенсивность фонового сигнала  $I_{фон}$ , при этом возрастание  $I_{фон}$  в коротковолновой области больше чем в длинноволновой в 2-10 раз. Для большинства АЛ элементов-примесей наблюдается депрессирующее влияние (в 1,5-20 раз относительно сигнала аналита в водном растворе), усиление сигнала зафиксировано для большинства атомных АЛ, например, Ag, Ca, K, Na (в 2-8 раз). На рисунке 2 приведены зависимости

Известно, что эмиссионный спектр лития и соединений на его основе имеет малое количество спектральных линий, однако этот элемент относится к числу легкоионизируемых, что может существенно менять интенсивность спектральных линий в его присутствии. При выборе оптимальной концентрации основного компонента содержание лития в растворе изменяли в диапазоне

интенсивности АЛ Cd 228,802 нм и К 769,897 нм (относительно сигнала аналита в водном растворе) от содержания основного компонента для разных мощностей плазмы, интересно, что при изменении мощности может меняться как положение кривой (Cd 228,802 нм), так и угол наклона (К 769,897 нм).

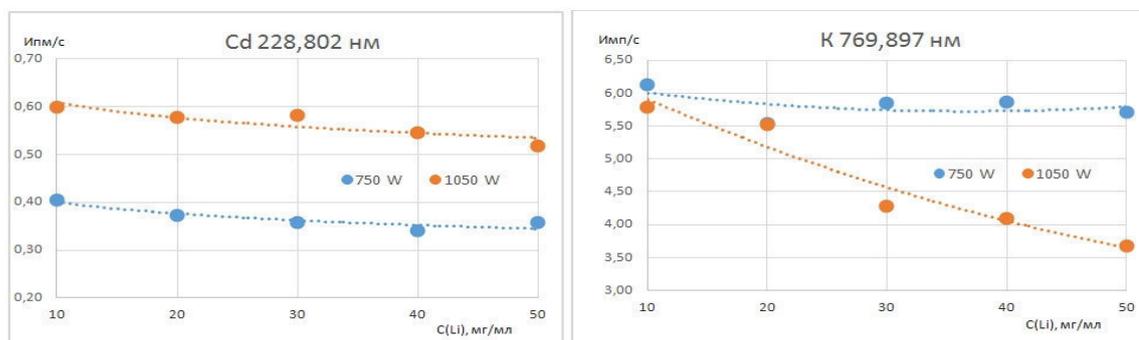


Рис.2 Влияние разного содержания лития на интенсивности АЛ аналитов

Таким образом, уже 10 мг/мл лития в растворе существенно влияет на интенсивность АЛ, что затрудняет использование водных ОС, поэтому при анализе карбоната лития целесообразно использовать ОС, состав которых близок к составу растворов анализируемых проб, т.е. адекватные ОС.

Пределы обнаружения ПО оценивали по  $3s$ -критерию, где  $s$  – это СКО фона в месте АЛ элемента-примеси в присутствии 10 мг/мл лития. Для всех АЛ оценку ПО проводили при двух выбранных мощностях плазмы – 750 и 1050 W. Сравнение полученных ПО для двух мощностей дополнительно подтвердило правильность использованного критерия – 4,5 эВ.

ПО оценены для 57 аналитов (для 154 аналитических линий): Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, K, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, Zr. ПО находятся в интервале от  $10^{-8}$  до  $10^{-4}$  % мас., для большинства примесей ПО находятся в интервале от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$  % мас. Проверку правильности проводили экспериментом «введено-найдено» и сравнением с независимыми методами.

**Выводы.** По сравнению с методиками ГОСТ [1, 2] предлагаемая нами методика позволяет определять существенно более широкий список определяемых элементов, ПО при этом в среднем на 1,5-2 порядка ниже. Следует отметить, что ИСП-АЭС методика анализа карбоната лития позволяет одновременно определять важные технологические примеси – все переходные d-металлы; распространённые примеси – Ca, Na, Mg, Si, в том числе примесь K, которая может влиять на радиационную стойкость монокристаллов; также методика позволяет определять 14 лантаноидов, Sc и Y. Разработанная ИСП-АЭС методика анализа карбоната лития характеризуется высокой эффективностью и экспрессностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 8775.3-87 Литий. Метод определения магния, марганца, железа, алюминия, кремния, бария, М: Изд. стандартов, 1987. С. 1–10.
2. ГОСТ 8775.2-87 Литий. Метод определения натрия, калия и кальция. М: Изд. стандартов, 1987. С. 1–5.

МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ  
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ФЕНТОНАА.А.Чумаков

Научный руководитель: декан, доцент, кандидат химических наук Ю.Г.Слизов

Научный консультант: профессор, кандидат химических наук Т.С.Минакова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, город Томск, проспект Ленина 36, 634050

E-mail: [anton.doktor.tomsk@mail.ru](mailto:anton.doktor.tomsk@mail.ru)OXIDATIVE FUNCTIONALIZATION MECHANISMS IN ORGANIC SYNTHESIS USING FENTON  
REACTION SYSTEMSA.A.Chumakov

Scientific Supervisor: Dean, Docent, Ph.D. Yu.G.Slzhov

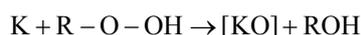
Scientific Adviser: Professor, Ph.D. T.S.Minakova

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

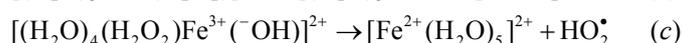
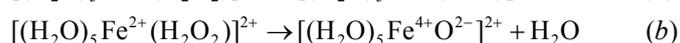
E-mail: [anton.doktor.tomsk@mail.ru](mailto:anton.doktor.tomsk@mail.ru)

*Annotation.* We argued an oxywater-oxene concept for hydrogen peroxide transformation in Fenton reaction systems and used this interpretation for mechanisms explanation of hydroperoxide monooxygen oxidative functionalization processes (alkane and arene hydroxylation, alkene epoxidation, Baeyer-Villiger ketone oxidation to ester, organonitrogen compounds N-oxidation and organosulfur compounds S-oxidation) and dioxygen alkene and alkadiene functionalization processes (synthesis of hydroperoxides and cyclic peroxides).

**Введение.** Системы Фентона включают молекулу гидропероксидного соединения R–O–OH и катализатор К, генерирующие интермедиат [КО] с высоким окислительным потенциалом [1]:



Окислителями являются пероксид водорода (R = H), алкилгидропероксиды, пероксикислоты. Катализаторами служат жидкофазные аквакомплексы, хелатные комплексы и твердофазные соединения (оксиды, силикаты и другие) *d*-, *f*- и *p*-элементов. Комплекс  $[(H_2O)_5Fe^{2+}(H_2O_2)]^{2+}$  обозначают классическим реагентом Фентона. Природа интермедиатов [КО] до настоящего времени остаётся предметом дискуссий. Классическую реакцию интерпретируют альтернативно, предполагая генерирование гидроксильного радикала HO• или катиона оксоферрила(IV)  $[Fe^{4+}O^{2-}]^{2+}$ , а для комплекса  $[(H_2O)_4(H_2O_2)Fe^{3+}(-OH)]^{2+}$  распространена схема генерирования гидропероксильного радикала HO<sub>2</sub>• [1]:



Концепции (a) и (b) не доказаны (остаются гипотезами), а окисление пероксида водорода трёхвалентным железом (c) не поддерживается с электрохимических позиций [1].

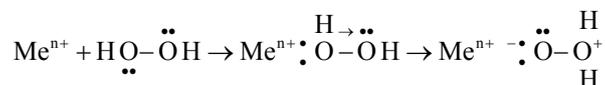
Для безжелезистых (аналогических, фентоноподобных) систем на основе *d*- и *f*-металлов (переменной валентности) используют подобные (a)–(c) неverified представления [2].

Абсолютно неясны механизмы каталитической активности *p*-элементов [1], например, алюминия(III) и галлия(III) в форме нитратов [3].

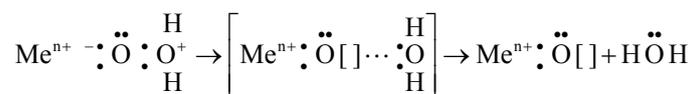
Доказательство или аргументированное обоснование химизма реакций в системах Фентона является актуальной и важной задачей фундаментальной химии в связи с широким распространением и значительным практическим применением этих реакций. Системы Фентона используются в процессах окислительной водоочистки АОП, advanced oxidation processes [2], в целлюлозно-бумажной промышленности для делигнификации древесины [4]. Фентоновское окисление биомолекул клеточных структур является химической основой оксидативного стресса в биологических системах [5]. Наконец, накоплено большое количество данных об их применении для окислительной функционализации в органическом синтезе – гидроксильирования алканов и аренов, эпоксицирования алкенов, окисления кетонов в сложные эфиры по реакции Байера–Виллигера, N-окисления азоторганических и S-окисления сераорганических соединений, а также введения пероксидной группировки в молекулы алкенов и алкадиенов с получением органических гидропероксидов и циклических пероксидов [1].

Целью работы является обоснование механизмов кислородной функционализации субстратов органического синтеза при использовании каталитических систем Фентона.

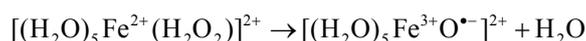
**Исследовательская часть.** Нами аргументирована *концепция оксидно-оксеноидной трансформации пероксида водорода в системах Фентона* [1]. Согласно трактовке, положительно заряженное электростатическое поле иона металла  $Me^{n+}$ , связывающего молекулу  $HO_2H$  в льюисовский кислотно-основной комплекс, вызывает перенос протона внутри молекулы пероксида водорода, которая изомеризуется в биполярный (цвиттер-ионный) оксид воды, или *оксиводу* (англ. *oxywater*):



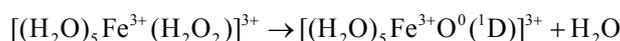
Межкислородная связь молекулы оксиводы диссоциирует по гетеролитическому типу (внутримолекулярное диспропорционирование), в результате чего высвобождается молекула воды и генерируется атом кислорода (*оксен*, англ. *oxene*) в  $^1D$ -синглетном квантовом состоянии ( $2p[\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow]$ ), остающийся в комплексе с ионом металла:



Внутри комплекса  $[Me^{n+}O^0(^1D)]^{n+}$  возможны дальнейшие электронные переходы в зависимости от восстановительной активности иона металла. В частности, одноэлектронный переход аргументирован для классической системы Фентона с формированием  $\alpha$ -кислородного комплекса –  $Fe^{3+}$ -связанного оксильного радикал-аниона  $O^{\bullet-}$ :



Для комплекса  $[(H_2O)_5Fe^{3+}(H_2O_2)]^{3+}$  в качестве доминирующего интермедиата обоснован атом синглетного кислорода в комплексе с ионом трёхвалентного железа, не меняющего степень окисления:



**Выводы.** Атом  $^1D$ -кислорода с большой вероятностью является непосредственным окислителем органических субстратов в процессах монокислородной окислительной функционализации (рис.1).

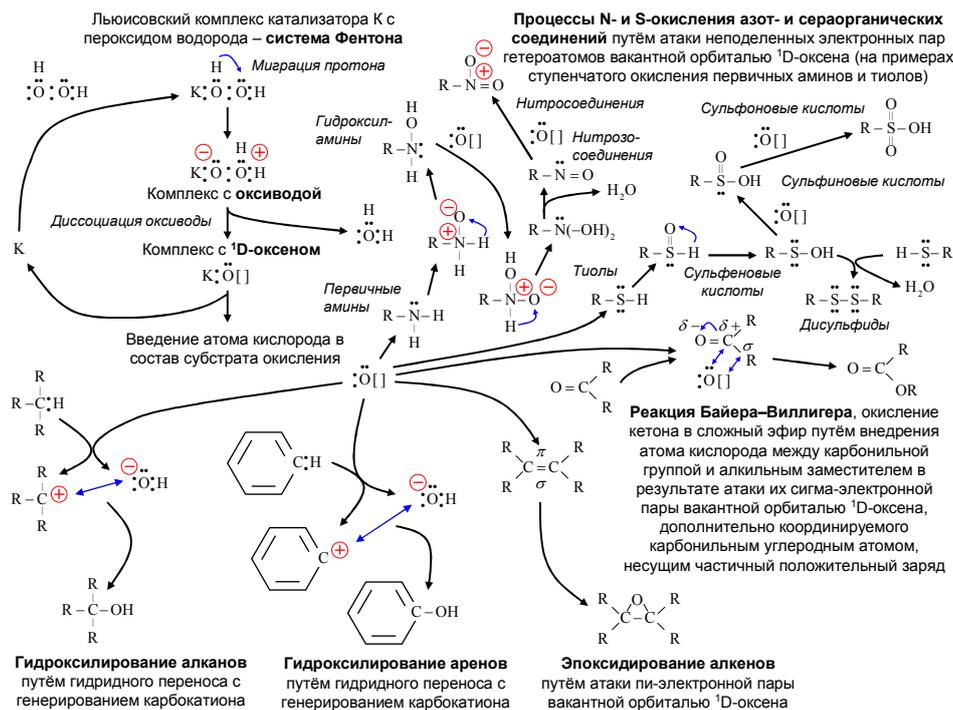


Рис. 1. Предполагаемые механизмы введения атома кислорода в состав субстратов органического синтеза при использовании каталитических систем Фентона

В результате взаимодействия  $^1D$ -оксена с молекулой пероксида водорода генерируется молекула дикислорода в  $^1\Delta_g$ -синглетном квантовом состоянии [1], имеющего препаративное значение в синтезе гидропероксидов из алкенов и циклических пероксидов из сопряжённых алкадиенов (рис.2).

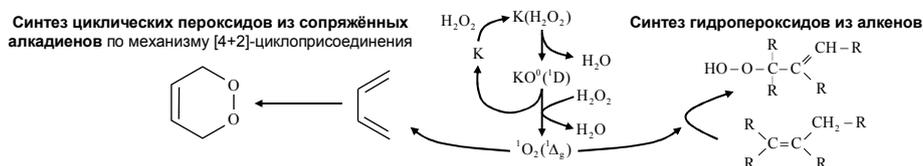


Рис. 2. Возможности применения систем Фентона для дикислородной функционализации

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чумаков А.А., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г. О природе интермедиатов в системах Фентона // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25. – № 5. – С. 565–584.
2. Bokare A.D., Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating  $H_2O_2$  in advanced oxidation processes // Journal of Hazardous Materials. – 2014. – V. 275. – P. 121–135.
3. Mandelli D., Kozlov Y.N., da Silva C.A.R., Carvalho W.A., Pescarmona P.P., de A.Cella D., de Paiva P.T., Shul'pin G.B. Oxidation of olefins with  $H_2O_2$  catalyzed by gallium(III) nitrate and aluminum(III) nitrate in solution // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2016. – V. 422. – P. 216–220.
4. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 61–73.
5. Jomova K., Valko M. Advances in metal-induced oxidative stress and human disease // Toxicology. – 2011. – V. 283. – N. 2–3. – P. 65–87.

## ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА НА ОНКОМАРКЕРЫ НА ОСНОВЕ АПТАМЕРОВ

А.В. Шабалина, Д.М. Ежов

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [shabalinaav@gmail.com](mailto:shabalinaav@gmail.com)

## APTAMER-BASED ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR TUMOR MARKERS CHARACTERIZATION

A.V. Shabalina, D.M. Ezhov

Scientific Supervisor: Associate Prof., Dr. V.A. Svetlishnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [shabalinaav@gmail.com](mailto:shabalinaav@gmail.com)

**Abstract.** *In the present study, aptamer layer on the surface of golden electrode was characterized by electrochemical and microscopic methods. Island-like structure of the layer was shown. It was proved that after aptamer immobilization on the solid surface, it is still able to specifically bind tumor marker for lung cancer.*

**Введение.** Аптамеры – олигонуклеотиды или пептиды, обладающие способностью к специфическому связыванию с целевым молекулам-мишенями. Сенсоры на основе аптамеров (аптасенсоры) обладают высокой селективностью и чувствительностью определения выбранной мишени. Электрохимический аптасенсор представляет из себя индикаторный электрод, покрытый слоем аптамера, специфичного к определенной мишени [1]. Интенсивность и направление протекания электрохимических процессов в значительной мере определяется состоянием поверхностного слоя аптамеров. Важным является толщина покрытия, его сплошность (непрерывность двухмерной структуры), его стабильность во времени и устойчивость к воздействиям. Несмотря на обилие работ в области создания аптасенсоров, малое число авторов уделяет достаточное внимание характеристикам модифицирующего аптамерного слоя на индикаторном электроде. Самым распространенным является определение величины покрытия поверхности электрода аптамерами по результатам электрохимических измерений (например, в работе [2] величина покрытия составляла от 80 до 95%). Остальные авторы, в основном, предполагают присутствие непрерывного монослоя аптамеров на поверхности, не подтверждая этого экспериментально (например, как в работе [3]). Привлечение микроскопических методов для определения структуры покрытия аптамерного слоя на электродной поверхности затруднено по причине высокой чувствительности 3D структуры ДНК-аптамеров к среде. Вакуумирование при электронной микроскопии может привести к изменению конформации молекул ДНК, с потерей информации об истинном расположении аптамеров. Метод конфокальной лазерной сканирующей микроскопии может быть успешно применен для микроскопического анализа объектов биологической или органической природы в условиях близких к условиям электрохимического анализа, т.е. в водной среде, хотя данный метод имеет меньшее по сравнению с электронной микроскопией пространственное

разрешение. В данной работе была поставлена цель охарактеризовать покрытие золотого электрода ДНК-аптамером, специфичным к онкомаркеру рака легкого, с использованием электрохимических и микроскопических методов. При этом использовалась стандартная (описанная в литературе) методика иммобилизации аптамера с тиоловым праймером на предварительно подготовленную золотую поверхность.

**Материалы и методы.** ДНК-аптамер LC-29, специфичный к опухолевому маркеру рака легкого, был предоставлен Красноярским государственным медицинским университетом [4]. Золотые планарные электроды в составе мультиплексных чипов произведены АО «Электроконнект», г. Новосибирск. Иммобилизация аптамера на предварительно подготовленную поверхность производилась в течение 12 часов в соответствии со стандартной методикой [4]. Измерения проводились на электрохимической станции CH-600, CH Instruments, с хлоридсеребряным (1 М KCl) и платиновым электродами в 2,5 мМ раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$  и  $K_3[Fe(CN)_6]$  в 20 мМ Трис-ClO<sub>4</sub> буферном растворе (pH=8,6). Проводились измерения при квадратно-волной развертке потенциала (SWV) в диапазоне от -0,2 до +1,0 В с частотой 10 Гц. Микрофотографии поверхности аптасенсора были получены на сканирующем электронном микроскопе Vega 3H, Tescan (метод SEM), и на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе LSM 780 NLO, Carl Zeiss (метод CLSM).

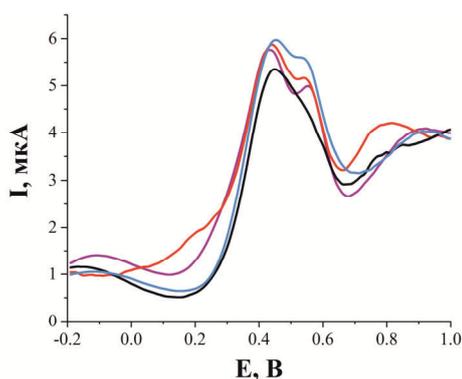


Рис. 1. Данные SWV в растворе гексацианоферратов калия для чистого золотого электрода (черная линия) и модифицированного ДНК-аптамерами (цветные линии, 3 параллельных эксперимента)

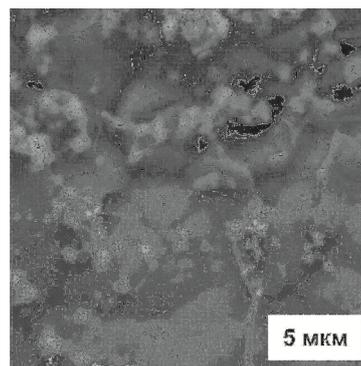


Рис. 2. SEM-изображение поверхности модифицированного ДНК-аптамерами золотого электрода

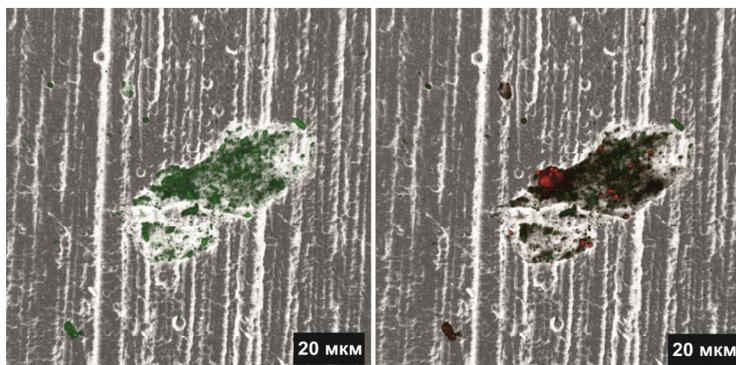


Рис. 3. CLSM-изображение поверхности модифицированного ДНК-аптамерами золотого электрода, полученное методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии. ДНК-аптамер визуализирован в зеленом цвете, белок онкомаркер – в красном

**Результаты и обсуждение.** По литературным данным, слой аптамера препятствует доступу редокс-медиатора к поверхности электрода, снижая тем самым величину тока на вольтамперограммах. На этом основан принцип действия большинства электрохимических аптасенсоров. На рисунке 1 приведены вольтамперограммы, полученные методом SWV для чистого золотого электрода и трех золотых электродов, модифицированных ДНК-аптамером (параллельные эксперименты). Можно заметить, что в присутствии аптамера на поверхности, пик тока, напротив, увеличивается и расщепляется на 2 вершины. По СЭМ-изображению на рисунке 2 можно отметить, что молекулы аптамера приняли форму глобул (очевидно во время высушивания и вакуумирования). Поэтому оценить равномерность покрытия электрода аптамерами по данным СЭМ затруднительно. Для решения данной задачи был привлечен метод CLSM (рисунок 3). Было обнаружено, что, даже оставаясь под слоем жидкости (буферный раствор), аптамер располагается на электроде не сплошным слоем, а «островками». Таким образом, предположения о непрерывности модифицирующего слоя аптамера не подтвердились. Методом CLSM была изучена поверхность электрода с аптамерами после инкубирования аптасенсора под плазмой крови больного раком легкого. На правой части рисунка 3 видно, что целевой белок-онкомаркер (показан красным цветом) располагается только в областях расположения аптамера (показан зеленым цветом) и не закрепляется на пустом электроде. Следовательно, способность к специфическому связыванию целевых молекул не была утрачена аптамером после его пришивки к золотой поверхности.

**Закключение.** Показано, что модифицирующий слой ДНК-аптамера на поверхности золотого индикаторного электрода представлен отдельными островками, а не непрерывным монослоем. Это сказывается на воспроизводимости результатов электрохимических измерений. Доказано, что после иммобилизации на твердую поверхность аптамер сохраняет способность специфически связывать белок-онкомаркер рака легкого, что является важным показателем для успешного создания аптасенсора. Требуется дальнейшая работа над повышением величины покрытия электрода молекулами аптамера и оптимизация процедуры модифицирования.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-5248.2018.3 (Договор №14.У30.18.5248-МК от 17.01.2018).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Velasco-Garcia M.N., Missailidis S. New trends in aptamer-based electrochemical biosensors // *Gene Therapy and Molecular Biology*. – 2009. – V.13. – P. 1–10.
2. Kara P., Erzurumlu Y., Ballar Kirmizibayrak P., Ozsoz M. Electrochemical aptasensor design for label free cytosensing of human non-small cell lung cancer // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2016. – V. 775. – P. 337–341.
3. He B. Differential pulse voltammetric assay for the carcinoembryonic antigen using a glassy carbon electrode modified with layered molybdenum selenide, graphene, and gold nanoparticles // *Microchim Acta*. – 2017. – V. 184. – No. 1. – P. 229–235.
4. Zamay G.S., Zamay T.N., Kolovskii V.A., et.al. Electrochemical aptasensor for lung cancer-related protein detection in crude blood plasma samples // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – Article number: 34350 (8 pages).

**СВЕРХСТРУКТУРНОЕ СЖАТИЕ В БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ СОСТАВОВ АВ И А<sub>3</sub>В**

С.А.Шалыгин, Н.О.Солоницина, И.А. Рахманова

Научный руководитель профессор, д.т.н., Ю. С. Саркисов

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл.Соляная, 2, 634003

E-mail: [ir9039508837@yandex.ru](mailto:ir9039508837@yandex.ru)

**SUPERSTRUCTURE COMPRESSION IN BINARY COMPOUNDS OF AB AND A<sub>3</sub>B COMPOSITIONS**

S.A. Shalygin, N.O. Solonitsina, I.A. Rakhmanova

Professor Yu. S. Sarkisov, dsc, Academic supervisor

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya Sq., 2, 634003

E-mail: [ir9039508837@yandex.ru](mailto:ir9039508837@yandex.ru)

**Abstract.** *The paper focuses on the formation of metallic compounds depending on the relation between several atom parameters among which is the size factor. The analysis of the binary compounds of intermetallic alloys with the simple stoichiometric compounds of AB and A<sub>3</sub>B is presented in this paper. The block diagrams are plotted for various structures depending on the  $\Delta\Omega/\Omega$  size factor. Close-packed lattice structures are investigated herein.*

**Введение.** В металлических соединениях атомный объем является чувствительным параметром, характеризующим размер атомов. Этот параметр является менее структурно зависимым параметром, чем размерный [1,2]. Это находит отражение, хоть и в интегральном виде, в изменении атомного объема. С учетом вышесказанного, параметром, учитывающим изменение размеров атомов при образовании из них сплавов, например в простейшем случае бинарного сплава, является так называемое «сверхструктурное сжатие» абсолютное или относительное [3,4]. Величина сверхструктурного сжатия соединения определяется из разницы между экспериментально определенным атомным объемом соединения и вычисленной средней величиной атомных объемов элементов, из которых она состоит ( $\Delta\Omega/\Omega$ , здесь  $\Omega$  – атомный объем,  $\Delta\Omega$  – изменение атомного объема в соединении). Сверхструктурное сжатие с комбинацией размерного фактора в кристаллических структурах является хорошим сочетанием для того, чтобы оценить вклад размеров атомов в стабильность кристаллических структур [5,6].

**Экспериментальная часть.** Роль относительных размеров атомов при формировании структур АВ и А<sub>3</sub>В можно выявить при помощи анализа гистограмм различных структур от сверхструктурного сжатия. Для интерметаллических соединений составов АВ и А<sub>3</sub>В распределение числа структур от относительного сверхструктурного сжатия приведены на рис. 1 и 2. Видно, что распределения от сверхструктурного сжатия в интерметаллидах со структурами В2 и L1<sub>2</sub> имеют полимодальный характер и распространяются на широкий спектр значений от – 0,6 до +0,4. Интерметаллиды с эквиатомным составом, обладающие орторомбической структурой В19 имеют очень узкий интервал значений сверхструктурного сжатия (рис. 1 б). Причем отклонение от закона Зена в этих структурах является незначительным. Более широкий интервал значений

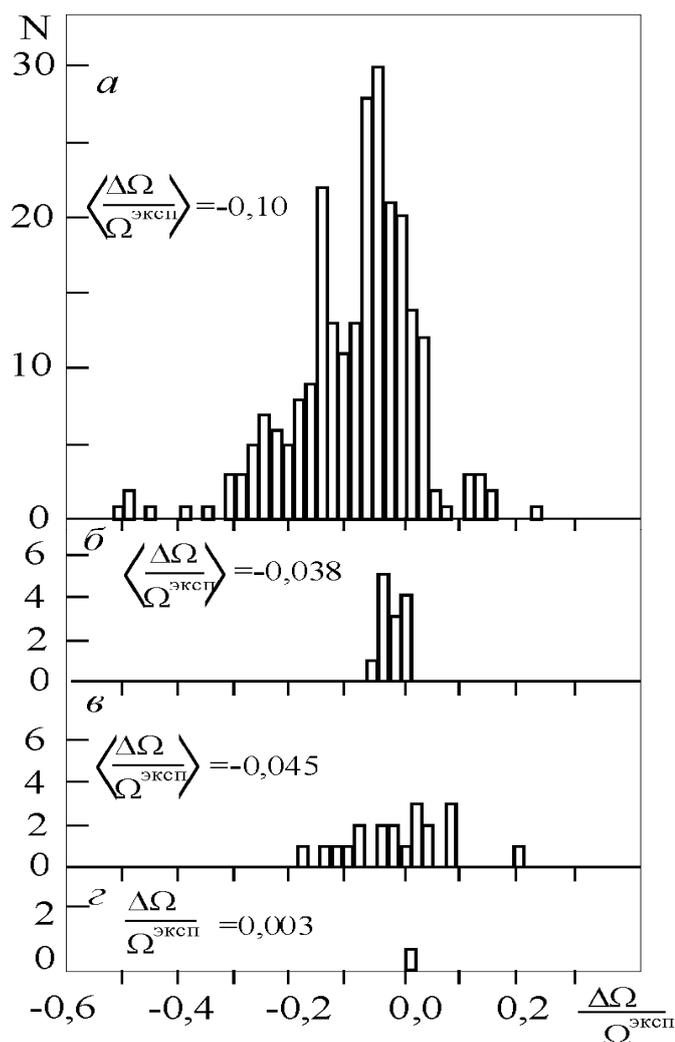


Рис. 1. Распределения в бинарных сплавах АВ интерметаллических соединений со структурами B2 (а), B19 (б), L1<sub>0</sub> (в) и L1<sub>1</sub> (г) от сверхструктурного сжатия

Сверхструктурного сжатия занимают интерметаллиды с тетрагональной структурой L1<sub>0</sub> (рис. 1в). В сплаве PtCu с ромбоздрической структурой L1<sub>1</sub> величина сверхструктурного сжатия является минимальной и практически равна нулю (рис. 1г). Из гистограмм интерметаллических соединений сплавов состава A<sub>3</sub>B с кубическими, тетрагональными и гексагональными структурами видно, что в этих структурах может иметь место самый широкий набор значений сверхструктурного сжатия (рис. 2.). При этом следует отметить, что во всех рассматриваемых структурах, кроме тетрагональной структуры D0<sub>22</sub> и кубической структуры A15, средняя величина сверхструктурного сжатия имеет отрицательное значение. Выявленные положительные значения сверхструктурного сжатия у интерметаллидов (особенно у структур A15 и D0<sub>22</sub>), позволяют сделать предположение, что здесь не может полностью реализоваться принцип плотной упаковки, и оказывают существенный вклад другие конкурирующие факторы.

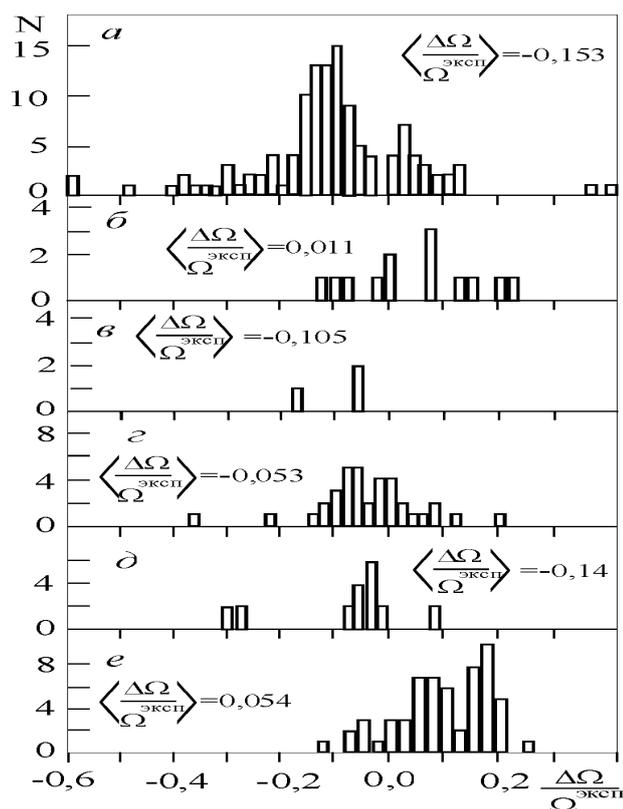


Рис. 2. Распределения интерметаллических соединений со структурами  $L1_2$  (а),  $D0_{22}$  (б),  $D0_{23}$  (в),  $D0_{19}$  (г),  $D0_{24}$  (д) и  $A15$  (е) от сверхструктурного сжатия в бинарных сплавах  $A_3B$

**Выводы.** Обнаружена важная закономерность, связанная с последовательностью изменения ширины интервалов кристаллогеометрических параметров, внутри которых могут существовать интерметаллические структуры в порядке их убывания по сверхструктурному сжатию. Для интерметаллидов состава  $AB$ : кубические структуры  $\rightarrow$  тетрагональные структуры  $\rightarrow$  орторомбические структуры. Для состава  $A_3B$ : кубические  $\rightarrow$  гексагональные и кубические  $\rightarrow$  тетрагональные.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агеев Н.В. Химия металлических сплавов. - М.:АН СССР, 1941. -120с.
2. Юм-Розери У. Факторы, влияющие на стабильность металлических фаз.- М.: Мир, 1970. - С.179-199.
3. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. - М.: Наука, 1989. – 247с.
4. Козлов Э.В., Дементьев В.М., Кормин Н.М., Штерн Д.М. Структуры и стабильность упорядоченных фаз. - Томск: ТГУ, 1994. -247с.
5. Потекаев А.И., Клопотов А.А. Козлов Э.В. и др. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. - Томск: НТЛ, 2004. -296с.
6. Клопотов А.А., Солоницина Н.О., М.В. Федорищева, Козлов Э.В. Кристаллогеометрические факторы и области устойчивости соединений с  $\sigma$ -фазой //Сб. трудов. Упорядочение в металлах и в сплавах. 11-й международный симпозиум. Ростов на Дону . - 2008. С. 246-250.

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ ОКТАДЕКАНА, ОБРАБОТАННЫХ УЛЬТРАЗВУКОМ, В  
ПРИСУТСТВИИ НЕФТЯНЫХ СМОЛ**

М.А. Шаповалова<sup>1</sup>, А.В. Морозова<sup>2</sup>, Г.И. Волкова<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.И. Волкова

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, 49, 634050

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, г. Томск, проспект Академический, 4, 634021

E-mail: [pat@ipc.tsc.ru](mailto:pat@ipc.tsc.ru), [mashasha@sibmail.com](mailto:mashasha@sibmail.com)

**CRYSTALLIZATION OF OCTADECANE SOLUTIONS TREATED BY ULTRASOUND, IN  
PRESENCE OF OIL RESINS**

M.A. Shapovalova<sup>1</sup>, A.V. Morozova<sup>2</sup>, G.I. Volkova<sup>1,2</sup>

Scientific supervisor: docent, PhD. G.I. Volkova

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, 49, Ivanov street, 634050

<sup>2</sup>Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, 4, Akademicheskyy avenue, 634021

E-mail: [pat@ipc.tsc.ru](mailto:pat@ipc.tsc.ru), [mashasha@sibmail.com](mailto:mashasha@sibmail.com)

**Abstract.** *Ultrasonic treatment of octadecane solution in hexane was carried out. The influence of acoustic action duration and concentration of resins on the process of crystallization of octadecane solutions is shown.*

**Введение.** Образование парафиновых отложений на нефтяном оборудовании чрезвычайно острая проблема при добыче и транспорте нефти и напрямую связана с процессом кристаллизации углеводородов. Суспензии, в частности парафинов в нефти, характеризуются такими параметрами как кинетическая и агрегативная устойчивость [1]. Нарушение устойчивости сопровождается выделением твердых углеводородов из нефтяной дисперсной системы, поэтому важным является изучение кристаллической структуры как индивидуальных углеводородов, так и их смесей. Установлено, что молекулы алифатических углеводородов в растворах могут существовать в виде прямолинейных цепей, пластинчатых монокристаллов, фибрилл и кольцевых или сферических сферолитов.

Исследование кристаллической структуры твердых углеводородов нефти является сложной проблемой из-за многокомпонентности системы. Если твердая фаза состоит из углеводородов различных гомологических рядов, то при их одинаковой растворимости в дисперсионной среде одновременно будут кристаллизоваться углеводороды более одного типа, и дисперсная фаза образует либо смешанные кристаллы, либо форма агрегатов будет не четко выражена.

Известно, что даже небольшие добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут значительно замедлить или даже предотвратить формирование пространственных дисперсных структур, образуемых кристаллами парафинов [1, 2]. Часто при изучении механизма ингибирующего действия ПАВ в качестве объекта исследования используются высокомолекулярные нефтяные компоненты, например, нефтяные смолы, которые являются природными депрессорами вязкости, температуры застывания и ингибиторами

осадкообразования. Следует также ожидать изменения кристаллизации углеводородов из растворов, обработанных в различных физических полях. В настоящее время довольно широко исследуется возможность применения ультразвуковой обработки (УЗО) для нужд нефтяной отрасли. Технология УЗО привлекает все большее внимание благодаря простоте эксплуатации, высокой технологичности, низкой стоимости и экологической безопасности.

В данной работе исследовано влияние УЗО и добавки нефтяных смол на кристаллизацию октадекана из растворов в гексане.

**Материалы и методы исследования.** В качестве объекта исследования использовали 6 % мас. раствор октадекана в гексане и нефтяные смолы, являющиеся природными депрессорами вязкости, температуры застывания и ингибиторами осадкообразования. Ультразвуковую обработку исследуемых растворов проводили на установке ULTRASONIC TS-4M мощностью 1 кВт на частоте 21,3 кГц, интенсивность ультразвука  $10 \text{ Вт/см}^2$  при радиусе торца 1,35 см. Раствор обрабатывали в ультразвуковом поле в течение 30 с, 5 мин и 10 мин при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Процесс кристаллизации исходных и обработанных растворов октадекана исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе AXIO LAB.A1 CarlZeiss в проходящем свете.

**Результаты.** Исследован процесс кристаллизации октадекана из 6 % мас. раствора в гексане, сначала обработанный в ультразвуковом поле, а затем модифицированный добавками нефтяных смол. Ранее было показано [3], что УЗО раствора приводит к диспергированию надмолекулярных образований. Введение даже небольших количеств нефтяных смол, существенно изменяет кристаллическую структуру октадекана: наряду с нечетко выраженными сферолитами формируются волокнообразные надмолекулярные структуры. Увеличение концентрации смол при том же времени УЗО (30 с) приводит к формированию сферолитов с размытыми границами. Структура сферолитов становятся более выраженной при концентрации смол 0,08 % мас. (рис.1). Для более высоких концентраций смол (0,10 – 0,14 % мас) характерна кристаллизация октадекана с образованием не только сферолитов, но и ветвистых фибрилл.

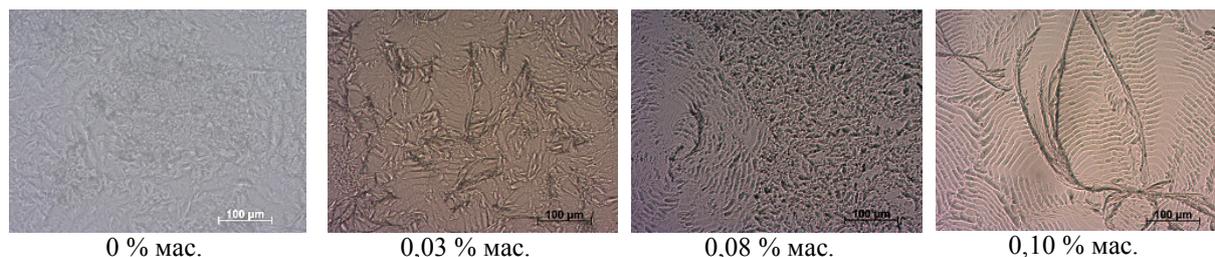
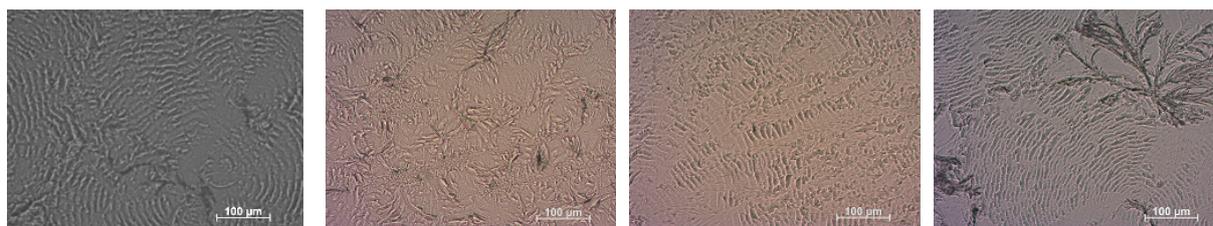


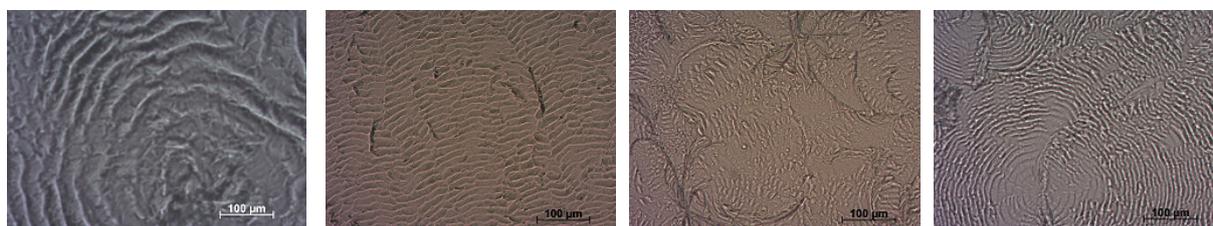
Рис. 1. Микрофотографии кристаллизации октадекана из 6 % мас. раствора в гексане, обработанного в ультразвуковом поле (30 с) с добавкой смол

После 5 мин УЗО молекулы парафина кристаллизуются в виде кольцевых сферолитов. Добавка 0,03 % мас. смол вызывает уменьшение размеров данных структур, а также способствует формированию дендритных образований. Увеличение концентрации смол в 2 раза (0,06 % мас.) приводит к исчезновению ветвистых структур, а последующее повышение концентрации смол (0,08 % мас.) – к возникновению одиночных ветвистых кристаллических образований диаметром до 300 мкм (рис.2).



0 % мас.                      0,03 % мас.                      0,06 % мас.                      0,08 % мас.  
*Рис. 2. Микрофотографии кристаллизации октадекана из 6 % мас. раствора в гексане, обработанного в ультразвуковом поле (5 мин) с добавкой смол*

УЗО в течение 10 мин также способствует кристаллизации молекул парафина в виде кольцевых сферолитов, однако добавка минимального количества смол (0,03 % мас.) полностью предотвращает их образование. Большие концентрации смол (0,06 % мас. и более) приводит к формированию сферолитов и ветвистых структур (рис. 3).



0 % мас.                      0,03 % мас.                      0,06 % мас.                      0,08 % мас.  
*Рис. 3. Микрофотографии кристаллизации октадекана из 6 % мас. раствора в гексане, обработанного в ультразвуковом поле в течение 10 мин с добавкой смол*

**Заключение.** Таким образом, показано влияние времени ультразвуковой обработки и концентрации нефтяных смол на процесс кристаллизации октадекана из раствора в гексане. Увеличение времени ультразвуковой обработки раствора приводит к изменению размеров и формы кристаллических образований, что, несомненно, отразится на агрегативной устойчивости углеводородных систем. Ведение нефтяных смол в предварительно обработанный в ультразвуковом поле раствор октадекана предотвращает формирование прочной кристаллической структуры, что понижает энергетические затраты при транспорте углеводородных систем, особенно при низких температурах.

Полученные результаты позволят оценить влияние ультразвукового поля на скорость образования парафиновых отложений в нефтяных дисперсных системах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1969. – 192 с.
2. Казакова Л.П. Физико-химические основы производства нефтяных масел. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
3. Anufriev R.V., Volkova G.I. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 670. – P. 55 – 61.

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ДИКЛОФЕНАКА В СТОЧНЫХ ВОДАХ С  
ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ**М.В. Шерстобоева

Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [merycher@mail.ru](mailto:merycher@mail.ru)**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF DICLOFENAC IN WASTEWATER USING IRON-  
CERAMIC COMPOSITES**M.V. Sherstoboeva

Scientific Supervisor: Ph.D., Assoc. Prof. L.N. Skvortsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [merycher@mail.ru](mailto:merycher@mail.ru)

***Abstract.** The photocatalytic degradation of diclofenac in model aqueous solution is investigated. The surface of composites were correlated with photocatalytic activity. Adsorption activity of the composites is related to the presence of surface active sites. The degradation under UV irradiation and photo-Fenton process using iron-ceramic composites is more effective than direct photolysis.*

**Введение.** В последние годы крайне актуальным является проблема загрязнения водных источников во всем мире фармацевтическими препаратами различных групп и их метаболитами. Неконтролируемое поступление лекарственных препаратов в окружающую среду оказывает негативное влияние на человека и гидробиоту, а также приводит к возникновению лекарственной устойчивости патогенных микроорганизмов по отношению к антибактериальным средствам.

В настоящее время растущий практический интерес для устранения стойких растворимых органических веществ (РОВ) наблюдается к применению передовых процессов окисления, основанных на образовании  $\text{HO}^{\bullet}$  радикалов с высокой реакционной способностью. Особую экономическую и экологическую привлекательность в гомо- и гетерогенном катализе имеют Fe-содержащие катализаторы.

Ранее нами было показано [1], что железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитридов бора и кремния являются перспективными для окисления РОВ, поскольку являются источниками железа для возникновения в растворе в присутствии реагентов-активаторов ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и др.) фотоактивных каталитических систем (Фентона, ферриоксалатная). Кроме того, они включают в свой состав широкозонные полупроводниковые соединения и проявляют активность в условиях УФ излучения. Наряду с этим композиты имеют ряд достоинств: синтезируются из отходов металлургического производства энергонезатратным методом самораспространяющегося синтеза (СВС) и не приводят к вторичным загрязнениям, а следовательно, к затратам на дополнительную доочистку.

**Цель работы:** оценка эффективности применения металлокерамических композитов для очистки сточных вод, содержащих фармацевтические загрязнители, в частности нестероидные противовоспалительные средства (диклофенак).

**Материалы и методы исследования.** Объект исследования – модельный раствор диклофенака натрия (НДФ); фотокатализаторы – композиционные материалы состава В-N-Fe, Si-N-Fe и сиалон, полученные азотированием ферробора и ферросилиция методом СВС в присутствии различных порообразователей (мочевина, гидрокарбонат аммония). Источник УФ излучения – ртутная лампа высокого давления ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Содержание НДФ в растворе контролировали спектрофотометрическим методом на приборе СФ-56 (Россия).

Степень фотокаталитической деградации (R, %) органического вещества оценивали по формуле:

$$R = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100\%,$$

где  $A_0$  и  $A$  – оптические плотности исходного раствора НДФ и после УФ излучения соответственно.

**Результаты.** Адсорбционная активность исследуемых композитов по отношению к НДФ сопоставима в пределах погрешности и составляет (25–30) % (табл. 1), что обусловлено близким количеством (0,0002–0,0004 ммоль/г) активных центров с  $pK_a = 4,1$  на их поверхности. Это согласуется с результатами исследования методом спектрофотометрии (рис. 1). Интенсивность характеристических полос поглощения НДФ (250, 276 нм) в спектрах модельного раствора после сорбции в равной степени снижается для всех композитов относительно спектра исходного раствора.

Таблица 1

Результаты световой сорбции диклофенака ( $pK_a=4,15$ )

( $m_{ки} = 100$  мг;  $c_{НДФ} = 25$  мг/л;  $V_{p-ра} = 10$  мл;  $\tau = 15$  мин)

Образец	Фазовый состав	w(Fe), %	Сорбция, %
Сиалон	$Si_3Al_3O_3N_5$ , Fe	1,6 – 2,5	27
ФС45-N	$Si_3N_4$ , Fe, $Fe_xSi_y$	4 – 34	25
Б35	BN, Fe, FeB, $Fe_2B$	5 – 35	31
CrN	CrN, $Cr_2N$	–	30

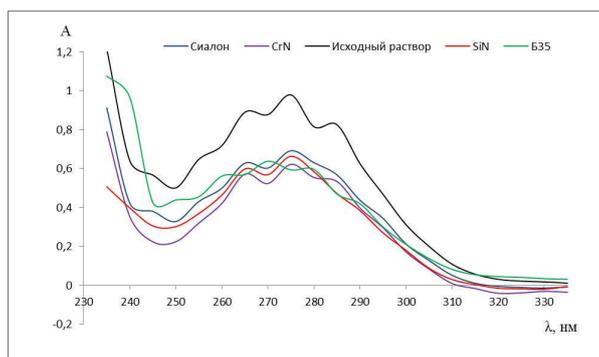


Рис. 1. Спектры поглощения модельных растворов НДФ до и после световой сорбции

( $c_{НДФ} = 25$  мг/л,  $m_{ки} = 100$  мг,  $V_{p-ра} = 10$  мл,  $\tau = 15$  мин)

НДФ поглощает УФ излучение в диапазоне длин волн 200–300 нм с максимумом при 276 нм. Из рис. 2 видно, что НДФ является устойчивым органическим загрязнителем – при воздействии УФ излучения в течение 45 мин разрушается не более 30 % вещества. Поэтому была исследована возможность его каталитического окисления с применением железосодержащих композитов (табл. 2).

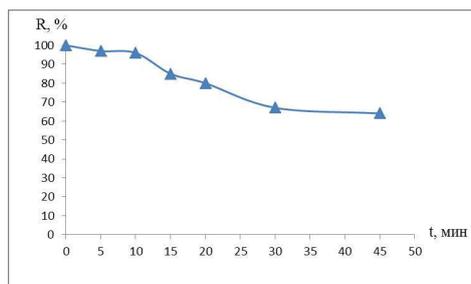
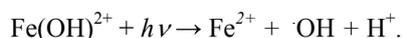


Рис. 2. Степень деградации водного раствора НДФ во времени в условиях УФ излучения

Согласно результатам табл. 2, степень деградации НДФ в условиях УФ излучения в течение 15 мин в присутствии всех исследуемых композитов значительно выше, чем в их отсутствии (15 %, рис. 2). Это указывает на значительную роль фотокаталитического процесса, которая может быть связана как с оптической активностью керамической матрицы, так и с участием фазы металлического железа после её растворения в гомогенном фотокаталитическом процессе с образованием  $\text{OH}$  радикалов [2]:



В присутствии Fe-содержащих композитов и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе образуется система фото-Фентона, эффективно генерирующая  $\cdot\text{OH}$  радикалы вследствие диспропорционирования  $\text{H}_2\text{O}_2$  и способствующая протеканию вторичных фотокаталитических процессов окисления НДФ. Наибольшая деструкция препарата (95 %) наблюдается в условиях системы фото-Фентона с применением образца Б35 на основе нитрида бора благодаря фотоактивности керамической матрицы и наличию большого количества железа.

Таблица 2

Результаты оценки фотокаталитической активности композитов в процессе деградации НДФ

( $C_{\text{НДФ}} = 25 \text{ мг/л}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ,  $m_{\text{кп}} = 100 \text{ мг}$ ,  $V_{\text{р-р}} = 10 \text{ мл}$ ,  $\tau_{(\text{УФ})} = 15 \text{ мин}$ )

Образец	Фазовый состав	w(Fe), %	R, %	
			УФ	УФ/ $\text{H}_2\text{O}_2$
Сиалон	$\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , Fe, $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC	1,6 – 2,5	63	80
ФС45-N	$\text{Si}_3\text{N}_4$ , Fe, $\text{Fe}_x\text{Si}_y$	4 – 34	65	65
Б35	BN, Fe, FeB, $\text{Fe}_2\text{B}$	5 – 35	84	95
CrN	CrN, $\text{Cr}_2\text{N}$	-	32	73

**Вывод.** Железосодержащие металлокерамические композиты являются перспективными фотокатализаторами для очистки воды от НДФ. Эффективность процесса фотодеструкции НДФ обусловлена адсорбционной активностью композитов, оптическими свойствами керамической матрицы и участием железа в гомогенном фотокатализе с образованием  $\cdot\text{OH}$  радикалов.

Исследования проведены при поддержке проекта РФФИ №16-03-00635 а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Скворцова Л.Н. Исследование кислотно-основных и сорбционных свойств поверхности металлокерамических композитов // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т.90. – №8. – С. 1014–1019.
- Bard W.G., Vaxendale J.H., George P., Hargrave K.R. (1951). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Transactions of the Faraday Society, vol. 47, pp. 591–616.

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЛОВЫХ  
ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ВЫВОДЕ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ БАСЕЙНОВ-ХРАНИЛИЩ ЖИДКИХ  
РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

Л.А. Шестакова, Е.А. Орешкин

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [shestakova\\_lyu@mail.ru](mailto:shestakova_lyu@mail.ru)

**ASSESSMENT OF EFFICIENCY OF SLUDGE DEPOSITS RECYCLING IN PLASMA AT LIQUID  
RADIOACTIVE WASTE STORAGE POOL DECOMMISSIONING**

L.A. Shestakova, E.A. Oreshkin

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD A.G. Karengin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [shestakova\\_lyu@mail.ru](mailto:shestakova_lyu@mail.ru)

***Abstract.** Theses represents results on researching the process of plasmachemical recycling of sludge deposits. Authors show the possibility of their effective recycling in air plasma in form of water-organic suspension having optimal composition and adiabatic combustion temperature minimum 1200 °C.*

**Введение.** Эксплуатация специального технологического оборудования на предприятиях ЯТЦ привела к накоплению в бассейнах-хранилищах большого количества жидких радиоактивных отходов с иловыми отложениями (ИЛО), основными компонентами в которых являются: (3-17)% Fe, (2,8-8,5)% Si, (0,2-3,2)% Ca, (1,0-2,8)% Mg, (0,7-1,9)% Na, (0,1-0,9)% P, остальное вода [1].

Известны сорбционные, электрохимические, химические способы переработки и механическая классификация ИЛО с отделением фракций с наибольшим содержанием радионуклидов [2]. Для стабилизации ИЛО и их перевода в устойчивые формы, препятствующие миграции радионуклидов, используются различные способы высокотемпературной переработки с получением керамических и стеклоподобных матриц [3-5]. Их общими недостатками являются низкая эффективность переработки, многостадийность и высокая стоимость. Существенное снижение энергозатрат на переработку ИЛО может быть достигнуто при плазмохимической переработке в виде оптимальных по составу илоорганических суспензий, имеющих адиабатическую температуру горения, обеспечивающую их энергоэффективную и экологически безопасную утилизацию [6].

**Методы исследования.** Как показали опыты по сжиганию жидких горючих отходов различных органических веществ, достаточное и полное их сгорание в камерах с небольшими потерями тепла в окружающую среду наблюдается у отходов, имеющих адиабатическую температуру горения не менее 1200°C [7].

На рисунке 1 показано влияние содержания ИЛО и дизельного топлива (ДТ) на адиабатическую температуру горения (Тад) различных по составу илоорганических суспензий.

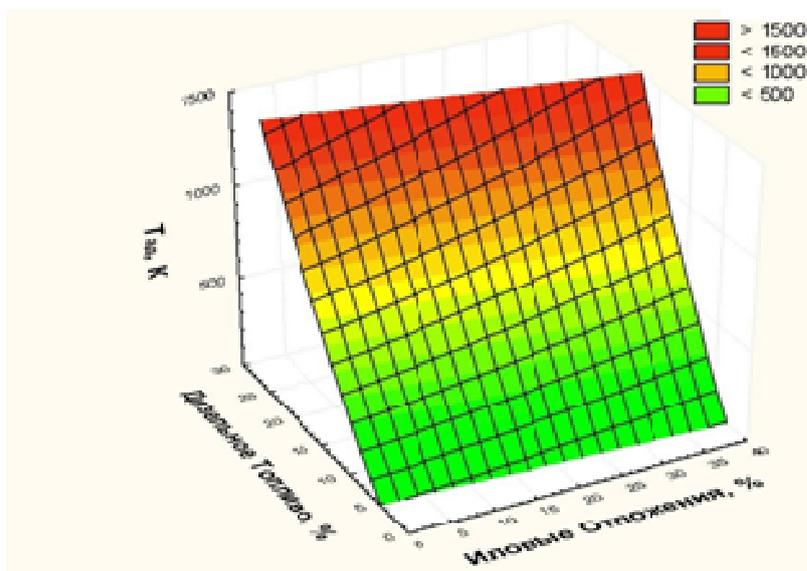


Рис. 1. Влияние содержания ИЛО и ДТ на адиабатическую температуру горения илоорганических суспензий

Из полученной зависимости (рис. 1) определен состав илоорганической суспензии (ИЛОС) с максимальным содержанием ИЛО (40 %), имеющей  $T_{ад} \approx 1200^\circ\text{C}$ : (15,5% ДТ : 44,5% Вода : 40% ИЛО);

Для определения оптимальных режимов исследуемого процесса проведены расчёты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазмохимической переработки ИЛОС в воздушной плазме. Для расчётов использовалась лицензионная программа «TERRA». Расчёты проведены при давлении 0,1 МПа, в широком диапазоне температур (300÷4000 К) и различных массовых долях воздушного плазменного теплоносителя (10÷95%).

На рисунке 2 представлены равновесные составы основных газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазмохимической переработки ИЛОС при массовой доле воздуха 70%.

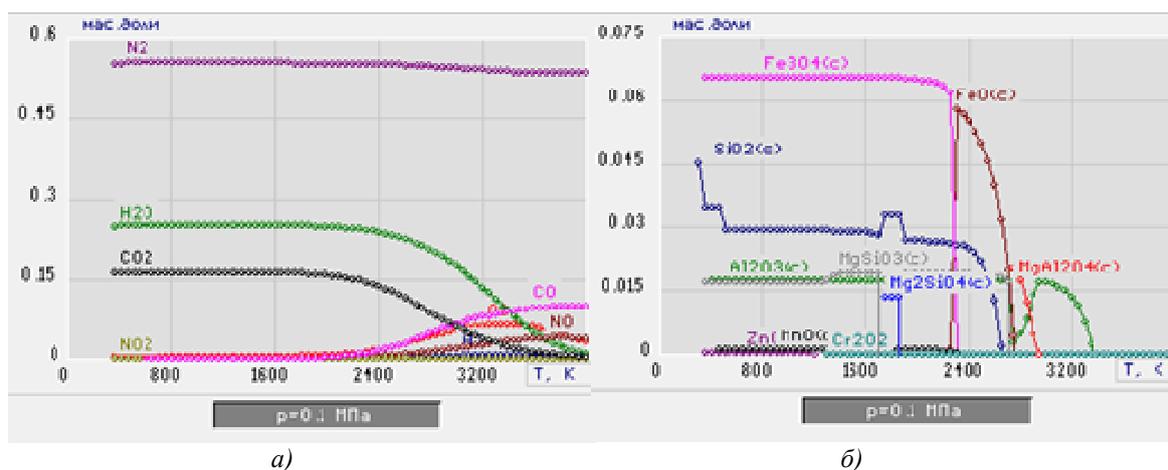


Рис. 2. Равновесные составы и газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазмохимической переработки ИЛОС в воздушной плазме: 70 % Воздух : 30 % ИЛОС

Из анализа равновесных составов следует, что при температурах до 1500К основными газообразными продуктами являются  $N_2$ ,  $H_2O$  и  $CO_2$ , а в конденсированных фазах –  $Fe_3O_4(c)$ ,  $SiO_2(c)$ ,  $Al_2O_3(c)$  и  $Mg_2SiO_3(c)$ . Отсутствие сажи  $C(c)$  и незначительное содержание  $CO$ ,  $NO$  и  $NO_2$  указывают на то, что процесс переработки ИЛОС в воздушной плазме при массовой доле воздушного теплоносителя 70% идёт в оптимальном режиме с получением в конденсированной фазе в составе продуктов магнитной окиси  $Fe_3O_4(c)$ . Это позволит применить магнитное осаждение для эффективного извлечения из водных суспензий твердых продуктов плазменной утилизации иловых отложений бассейнов выдержки ЖРО.

С учётом полученных результатов могут быть рекомендованы для практической реализации процесса плазмохимической переработки иловых отложений в воздушной плазме следующие условия, обеспечивающие получение в составе твердых продуктов магнитного оксида железа:

- интервал рабочих температур:  $1200 \pm 100$  К;
- состав ИЛОС: (15,5% ДТ : 44,5% Вода : 40% ИЛО);
- массовое отношение фаз: (70% воздух : 30% ИКОС).

**Выводы.** Таким образом, плазмохимическая переработка иловых отложений в воздушной плазме в виде оптимальных по составу илоорганических суспензий позволит исключить стадию выпаривания, существенно снизить удельные энергозатраты на процесс, а также применить магнитную сепарацию для эффективного извлечения образующихся дисперсных твёрдых продуктов плазмохимической переработки этих отходов. Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании передвижных и стационарных промышленных установок для плазменной утилизации иловых отложений бассейнов-хранилищ жидких радиоактивных отходов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орешкин Е.А., Каренгин А.Г., Шаманин И.В. Моделирование и оптимизация процесса плазменной утилизации иловых отложений бассейнов-хранилищ жидких радиоактивных отходов // IV Международная школа-конференция молодых атомщиков Сибири: Сборник тезисов докладов, Томск, 23-25 октября 2013. – Томск: ТПУ, 2013. – С. 18.
2. Шингарев Н.Э. и др. Способы обращения с илами водоемов-хранилищ радиоактивных отходов. // Экология и промышленность России. – 2000. – № 3. – С. 43-45.
3. Mesyats G.A. Microexplosions on a cathode aroused by plasma-metal interaction // Journal of Nuclear Materials. – 1984. – Vol. 128-129. – P. 618-621.
4. Лифанов Ф.А., Полканов М.А., Качалова Е.А., Кирьянова О.И., Беляева Е.М. Способ переработки радиоактивных и токсичных донных отложений. Пат. РФ №2195727, МКИ6G21F9/16. №2001119292/06; Заявл. 12.07.2001. – Оpubл. 27.12.2002, БИ №36, с.354-355.
5. Соболев И.А., Хомчик Л.М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. – М.: Энергоатомиздат, 1983. - С. 75-78.
6. Новоселов И.Ю., Каренгин А. Г., Кокорев Г. Г. Плазменная утилизация и магнитная сепарация иловых отложений бассейнов выдержки ТВЭЛов // Известия вузов. Физика. - 2014. - Т. 57. - №. 2/2. - С. 17- 21.
7. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. - М.: Химия, 1990.-304 с.

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ  
НА ОСНОВЕ  $TiO_2-M_xO_y$ , ГДЕ М – Ni, Cu, Zn****С.Г. Шымырбек, А.О. Рогачева, А.С. Бричков**

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [sabyrzhan0309@mail.ru](mailto:sabyrzhan0309@mail.ru)**PRODUCTION AND PROPERTIES OF THIN FILM MATERIALS SOL-GEL BY METHOD BASED  
ON  $TiO_2-M_xO_y$ , WHERE M-Ni, Cu, Zn****S.G. Shymyrbek, A.O. Rogacheva, A.S. Brichkov**

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Kozik

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [sabyrzhan0309@mail.ru](mailto:sabyrzhan0309@mail.ru)

**Abstract.** The physical-chemical, morphological, and structural properties of thin-film  $TiO_2-M_xO_y$  obtained by sol-gel method were investigated. Titanium sol is formed by controlled hydrolysis of tetrabutoxy titanium in acidic media. The effect of synthesis and calcination temperature on the phase, crystal size was studied using X-ray phase analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM). XRD observations confirmed the nanocrystalline nature of  $TiO_2$ .

**Введение.** Наноструктурированный диоксид титана, привлекает большое внимание исследователей из-за его химической стабильности, биологической инертности, низкой токсичности и относительно низкой стоимости [1, 2]. При создании тонкопленочных покрытий, обладающих разнообразными свойствами, одним из наиболее перспективных методов является золь-гель метод. Золь-гель метод позволяет получать композиционные материалы, с заданными физико-химическими свойствами. Особый интерес представляет исследование наноструктурированных тонкопленочных материалов на основе многокомпонентных систем. Добавки оксидов металлов в  $TiO_2$  позволяют расширить области применения получаемых материалов. Кристаллическая структурная модификация диоксида титана – анатаз позволяет использовать материалы на основе диоксида титана как эффективные фотокатализаторы, газовые датчики, оптические и защитные покрытия.

Свойства тонкопленочных материалов зависят от способа приготовления золь и от оксидного состава. Большое внимание уделяют приготовлению золь, модификации и температурной обработке материалов, которые играют ключевую роль в физико-химических свойствах синтезированных материалов. В настоящей работе мы исследуем влияние  $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $NiO$  на физико-химические свойства тонких пленок  $TiO_2$ , синтезированных золь-гель методом из агрегативно устойчивых золь.

**Материалы и методы исследования.** Золи для получения тонкопленочных материалов  $TiO_2$ ,  $TiO_2-CuO$ ,  $TiO_2-ZnO$  и  $TiO_2-NiO$  готовили на основе ТБТ, бутанола, солей d-металлов ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), азотной кислоты ( $C_{HNO_3} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и дистиллированной воды ( $C_{H_2O} = 0,4$  моль/л). Изначально готовили раствор  $C_4H_9OH-H_2O-HNO_3$  после чего через 40 минут

стояния, в него вносили терабутоксититан ( $C_{Ti(OС4Н9)_4} = 0,1$  моль/л) для получения золя  $TiO_2$ . Для получения  $TiO_2-CuO$ ,  $TiO_2-ZnO$  и  $TiO_2-NiO$ , в бутаноле предварительно растворяли соли  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  соответственно. Полученные золи наносили на подложки из монокристаллического кремния методом центрифугирования и высушивали при  $70^\circ C$ , после чего материалы проходили температурную обработку при  $500^\circ C$  в течение часа.

Термический анализ (СТА), высушенных золь, прекурсоров оксидных систем  $TiO_2$ ,  $TiO_2-CuO$ ,  $TiO_2-ZnO$  и  $TiO_2-NiO$  осуществляли на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos, в области температур  $30-900^\circ C$  со скоростью нагрева  $10^\circ C/мин$ .

Фазовый состав прекурсоров оксидных систем  $TiO_2$ ,  $TiO_2-CuO$ ,  $TiO_2-ZnO$  и  $TiO_2-NiO$  изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 ( $CuK\alpha$  – излучение, диапазон углов  $2\theta$   $10-80^\circ$ ).

Измерение толщины и показателя преломления тонких пленок проводили на эллипсометре фирмы «Sentech» SE 400, при длине волны излучения лазера  $632,8$  нм.

**Результаты.** По результатам вискозиметрии установлено, что золи  $TiO_2$  стабильны в течении 16 дней. Введение в золь  $TiO_2$  нитратов солей Zn, Ni, Cu значительно снижают интервал относительной стабильности золь. Золи содержащие соли металлов Zn, Ni, стабильны в течение 8 дней. Период относительной стабильности золь содержащих соль Cu составляет 11 дней. Выявлено, что относительная стабильность золь наступает через три дня после приготовления золя.

Результаты СТА прекурсоров оксидных систем  $TiO_2$ ,  $TiO_2-CuO$ ,  $TiO_2-ZnO$  и  $TiO_2-NiO$  показали, что в диапазоне температур от  $30^\circ C$  до  $135^\circ C$  для всех композитов удаляется  $H_2O$ . Для образца  $TiO_2-CuO$  все процессы удаления органических остатков завершаются при температуре  $492^\circ C$ . Термограммы  $TiO_2-ZnO$  и  $TiO_2-NiO$  представлены пятью экзотермическими пиками, которые связаны с потерей влаги образца, удалением  $NO_2$ , остатков бутилового спирта и  $CO_2$ . В случае образца  $TiO_2-ZnO$  процессы удаления органических остатков и формирование оксидной системы завершаются в интервале  $600-650^\circ C$ , а для образца  $TiO_2-NiO$  в интервале  $550-600^\circ C$ . При температуре  $500^\circ C$  не наблюдается экзо и эндоэффектов для всех композитных систем, чем и обусловлена температура отжига получаемых тонкопленочных материалов.

По результатам рентгенофазового анализа было выявлено, что модифицирование  $TiO_2$  оксидами меди и цинка удается сохранить анатазную модификацию диоксида титана лишь до температуры  $500^\circ C$ . Хотя переход анатаза в рутил для не модифицированного  $TiO_2$  начинается при температуре  $600^\circ C$ . Введение NiO способствует образованию рутила, уже при температуре  $500^\circ C$ , при этом образуется химическое соединение  $NiTiO_3$ , что согласуется с литературными данными [3]. Рефлекса для NiO не было зафиксировано, что вероятно связано с тем, что образовавшийся NiO реагирует с  $TiO_2$  во время прокаливания с образованием титаната никеля. Размер кристаллитов для всех систем лежит в диапазоне  $8,4-16,3$  нм. На основании полученных результатов, температурная обработка материалов осуществлялась при  $500^\circ C$ .

Оптические характеристики пленок  $TiO_2$  модифицированных оксидами NiO, ZnO, CuO представлены в таблице 1.

Таблица 1

## Результаты эллисометрии тонких пленок

Образцы	Толщина пленки, $d$ , нм	Показатель преломления плёнки, $n$
TiO <sub>2</sub>	50,50	2,59
TiO <sub>2</sub> -CuO	55,10	2,38
TiO <sub>2</sub> -NiO	56,95	2,47
TiO <sub>2</sub> -ZnO	56,80	2,44

Результаты эллисометрии показали, что добавки NiO, ZnO, CuO увеличивают толщину пленок на 5-7 нм относительно пленок TiO<sub>2</sub>. Отмечено, что с введением оксидов NiO, ZnO, CuO уменьшается показатель преломления с 2,59 до 2,38 соответственно. Чем выше показатель преломления, тем выше непрозрачность покрытия, поэтому TiO<sub>2</sub> ( $n=2,59$ ) находит широкое применение в лакокрасочной промышленности в качестве белого пигмента. Например, пленки TiO<sub>2</sub>-ZnO с показателем преломления ( $n=2,44$ ) могут быть использованы в качестве фотокатализаторов, для деградации загрязнений окружающей среды [4]. Тонкие пленки TiO<sub>2</sub>-NiO с показателем преломления ( $n=2,47$ ) могут быть рекомендованы для применения в качестве прозрачных фотоэлектрических электродов и газовых датчиков [5].

**Выводы.** Установлено, что введение в золь диоксида титана оксидов меди, цинка и никеля значительно снижает период стабильности зольей с 16 до 8–11 дней, что может быть связано с увеличением скорости роста частиц в результате процессов гидролиза и поликонденсации тетрабутоксититана. На основе результатов РФА и СТА была подобрана температура отжига 500 °С для тонких пленок всех составов. При введении солей Zn и Cu в диоксида титана при температуре 500 °С сохраняется кристаллическая фаза анатаз. Модифицирование диоксида титана оксидом никеля способствует образованию фазы рутила уже при 500 °С, при этом образуется химическое соединение NiTiO<sub>3</sub>. Введение оксидов металлов в диоксид титана способствует снижению показателя преломления, что говорит о возможности применения в различных областях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zamaraev K.I., Khramov M.I., Parmon V.I. Possible impact of heterogeneous photocatalysis on the global chemistry of the Earth's atmosphere // Catal. Rev.-Sci. Eng. – 1994. – Vol. 36. – P. 617.
2. Matsumoto Y., Unal U., Tanaka N., Kudo A., Kato H. Electrochemical approach to evaluate the mechanism of photocatalytic water splitting on oxide photocatalysis // J. Solid State Chem. – 2004. – Vol. 177. – P. 4205–4212.
3. Riyas S., Ahmed Yasir V., Mohan Das P.N., Crystal structure transformation of TiO<sub>2</sub> in presence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO in air atmosphere. – 2002. – Vol. 25. – P. 267–273.
4. Tian J. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and TiO<sub>2</sub>/ZnO nanofilms via sol-gel process // Ceramics International. – 2009. – Vol. 35. – P. 2261–2270.
5. Kang J.K. and Rhee S.W. Chemical vapor deposition of nickel oxide films from Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 391, no. 1, P. 57–61.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСИЙ ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ  
ТИТАНА В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕКИСИ**

С.В. Юнакова

Научный руководитель: м.н.с., канд. хим. наук Е.Д. Фахрутдинова  
Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета. Лаборатория новых  
материалов и перспективных технологий,  
Россия, г.Томск, пл. Новособорная 1, 634050  
E-mail: [sophia\\_yunakova@mail.ru](mailto:sophia_yunakova@mail.ru)

**STUDY OF DISPERSIONS PREPARED VIA PULSED LASER ABITATION OF METAL TITANIUM  
IN WATER AND PEROXIDE WATER SOLUTIONS**

S.V. Yunakova

Scientific Supervisor: Engineer researcher, Ph.D., E.D. Fakhrutdinova  
Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University. Laboratory of Advanced  
Materials and Technologies,  
1, Novosobornaya Sq., 634050, Tomsk, Russia  
E-mail: [sophia\\_yunakova@mail.ru](mailto:sophia_yunakova@mail.ru)

***Abstract.** This work is devoted to the study of titanium dioxide dispersions prepared via pulsed laser ablation of metallic titanium in water and aqueous solutions of peroxide. The influence of the medium pulsed laser ablation and post-irradiation on the shape and size of particles, optical properties and also the stability of dispersions are estimated.*

**Введение.** В настоящее время широкое использование оксидов титана обусловливается применением его в различных областях. Данный материал обладает высокой стабильностью, способностью к самоочистке, самодезинфекции, фотокаталитической активностью, противомикробными и антикоррозионными свойствами этих соединений. Существует множество способов получения диоксида: микроволновой синтез, сонохимический метод синтеза, гидротермальный способ синтеза, темплатный метод синтеза, широкое распространение получили технологии золь-гель. Кроме того, интерес представляют физические методы синтеза, например, метод лазерной абляции. Метод импульсной лазерной абляции (ИЛА) является высокоэнергичным методом и позволяет получать вещества в высокодисперсном состоянии. К преимуществам этого метода относится отсутствие химических прекурсоров при синтезе материала, что позволяет получать «чистые» нанокolloиды при абляции в жидкости или нанокристаллические порошки при абляции в вакууме или газе. Кроме того варьируя параметры лазерного излучения (длина волны, мощность, длительность импульса) можно контролировать структуру, размер и морфологию получаемого материала.

Ранее нами был получен диоксид титана методом ИЛА, который обладает поглощением в видимой области спектра. Данное поглощение обусловлено наличием большого числа дефектных состояний, которые формируются при данном способе синтеза. Так как способ синтеза материала в значительной степени влияет на физико-химические свойства конечного продукта, нами было предложено исследование проведения ИЛА металлического титана в различных средах (вода, водные растворы

перекиси). Данное исследование поможет понять особенности организации структуры материала при данном способе синтеза.

**Материалы и методы исследования.** Методом импульсной лазерной абляции были получены дисперсии диоксида титана в воде и 0,01%- 0,1%-, 0,5%-, 1%-водных растворах перекиси. Для ИЛА использовалось излучение основной гармоники Nd:YAG лазера (LOTIS ТП, модель LS2131M-20) с  $\lambda=1064$  нм и энергией в импульсе до 180 мДж. Длительность импульсов и частота следования импульсов соответственно составляли 7 нс и 20 Гц. В качестве мишени использовалась пластинка металлического Ti (99,9 % чистоты), размерами 10×25×1 мм.

Размер и форма полученных частиц оценивалась с помощью просвечивающего электронного (ПЭМ) микроскопа Phillips CM 12. Оптические свойства исследовали с помощью спектрофотометра Cary 100 в интервале длин волн 200-800 нм.

**Результаты.** С помощью метода ПЭМ было установлено, что форма и размер частиц зависит от природы и концентрации растворителя. Например, в воде и при низких концентрациях водного раствора перекиси частицы имеют форму близкую к сферической с широким распределением по размерам. Средний размер частиц составляет 5-10 нм, с присутствием крупных частиц до 80-100 нм. При увеличении концентрации перекиси частицы приобретают более октаэдрическую, чем сферическую форму (рис. 1.). Частицы укрупняются, однако, распределение по размерам становится уже, и в образец преимущественно состоит из частиц размером 27 нм. Свежеприготовленные дисперсии подвергались дополнительному облучению лазером в течение 30 минут. Установлено, что после облучения распределение частиц по размерам становилось уже, а средний размер частиц значительно уменьшался во всех случаях (рис. 2.).

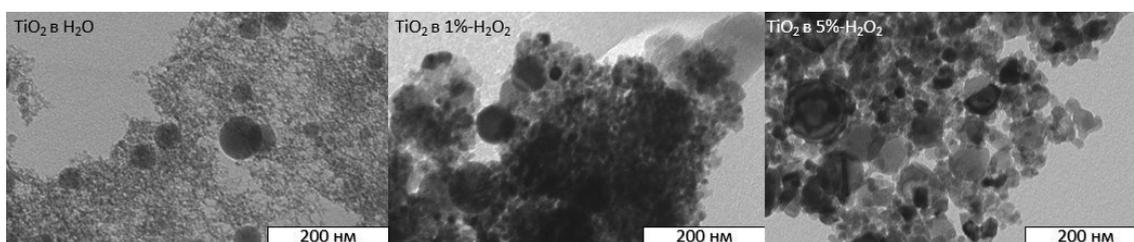


Рис. 1. ПЭМ изображение образцов

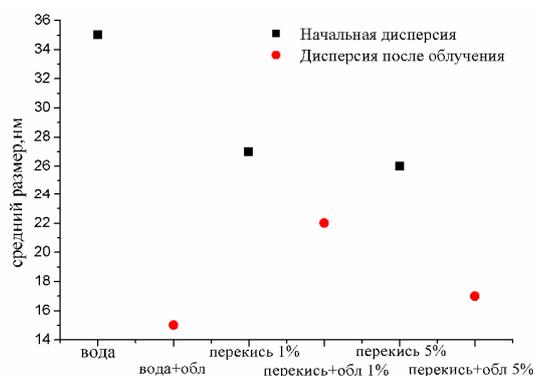


Рис. 2. Распределение частиц по размерам

На рисунке 3а приведены спектры поглощения дисперсий, полученных в воде и водных растворах перекиси. Кривая поглощения дисперсии диоксида титана, полученного в воде, имеет пик с максимумом 268 нм. Данный пик можно отнести к диоксиду титана имеющего координацию анатаза [1, 2]. Также было рассчитано значение ширины запрещенной зоны по краю собственного поглощения (вкладка рисунка 3), которое составило 3,25 эВ, что также подтверждает наличие у диоксида титана координации анатаз. Кривые поглощения, относящиеся к водным растворам перекиси, имеют широкие полосы поглощения с максимумом 217 нм и плечом в области 268 нм. Максимум при 217 нм соответствует поглощению перекиси, интенсивность данного пика увеличивается с увеличением концентрации перекиси. Плечо в области 268 нм также соответствует диоксиду титана, имеющему координацию анатаз. Также проводилось исследование поглощения после облучения дисперсий, полученные кривые приведены на рис. 4. Из представленных спектров видно, как для дисперсий, полученных в воде, так и для дисперсий, полученных в перекиси, положение пика после облучения сдвигается в коротковолновую область примерно на 8 нм. Предполагается, что это связано с уменьшением размеров частиц. Обычно порог оптического поглощения для наночастиц увеличивается по мере уменьшения размера наночастиц.

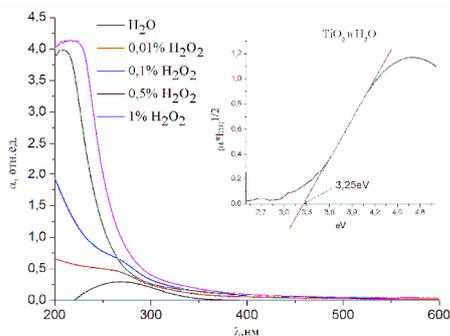


Рис. 3. Спектры поглощения дисперсий, полученных в воде и водных растворах перекиси

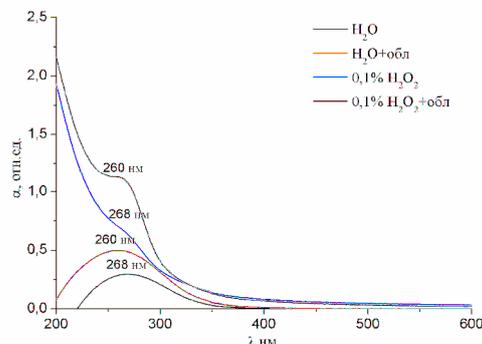


Рис. 4. Спектр дисперсий полученных в воде и водном растворе 0,1% перекиси и дисперсий после облучения

**Закключение.** Таким образом, по данной работе можно сделать следующие заключения. Размер и форма частиц зависят от природы и концентрации растворителя, а также от последующего облучения. При получении частиц, как в воде, так и в растворах перекиси, основной получаемой фазой диоксида титана является анатаз. Дополнительное облучение дисперсий приводит к сдвигу максимума поглощения в коротковолновую область в результате уменьшения размера частиц.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P.Jafarkhani, S.Dadras, M.J.Torkamany J.Sabbaghzadeh. Synthesis of nanocrystalline titania in pure water by pulsed Nd:YAG Laser. // Applied Surface Science. -2010. -No 12. - pp. 3817-3821.
2. Seong Min Hong, Seulki Lee, Hyeon Jin Jung, Yiseul Yu, Jae Ho Shin, Ki-Young Kwon, and Myong Yong Choi. Simple Preparation of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Pulsed Laser Ablation in Liquid // Bulletin of the Korean Chemical Society. -2013. -No 1. - pp. 279-282.



Компания Хеликон обеспечивает полный рабочий процесс необходимым оборудованием и расходными материалами для молекулярной и клеточной биологии и прикладных исследований.

## ДЕЛАЕМ ВОЗМОЖНОЙ РАБОТУ ЛАБОРАТОРИЙ В РОССИИ НА МИРОВОМ УРОВНЕ



ООО «Компания Хеликон» поставляет передовые решения ведущих мировых брендов и производит лабораторное оборудование для молекулярной биологии.

Подробнее на сайте [www.helicon.ru](http://www.helicon.ru)



**ДОСТАВКА**



**ОБУЧЕНИЕ**



**СЕРВИСНОЕ  
ОБСЛУЖИВАНИЕ**



**МЕТОДИЧЕСКАЯ  
ПОДДЕРЖКА**

### Центральный офис:

119991 г. Москва, Ленинские Горы, МГУ, д. 1, стр. 40  
Тел. 8 [800] 770-71-21 Факс +7 [495] 930-00-84  
[mail@helicon.ru](mailto:mail@helicon.ru)

[www.helicon.ru](http://www.helicon.ru)

### Представительство в Сибирском регионе:

630090 г. Новосибирск, ул. Инженерная, 28  
Тел. +7 [383] 207-84-85, [novosibirsk@helicon.ru](mailto:novosibirsk@helicon.ru)

### Представительство в Северо-Западном Регионе:

195220 г. Санкт-Петербург, ул. Гжатская д. 22 корп. 1  
Тел. +7 [812] 244-85-52, [spb@helicon.ru](mailto:spb@helicon.ru)

### Представительство в Приволжском регионе:

420021 г. Казань, ул. Татарстан, д. 14/59, оф. 201  
Тел. +7 [843] 202-33-37, [volga@helicon.ru](mailto:volga@helicon.ru)

### Представительство в Южном регионе:

344116 г. Ростов-на-Дону, ул. 2-ая Володарская, д. 76/23а  
Тел. +7 [863] 294-87-66, [rostov@helicon.ru](mailto:rostov@helicon.ru)



Компания СкайДжин предлагает к поставке со склада в Москве и под заказ наборы реагентов, оборудование, расходные материалы, реактивы, а также специализируется на сервисном обслуживании и поверке дозаторов, лабораторных весов различных производителей. Мы предлагаем гибкие условия работы и очень большой ассортимент продукции.

Поставляемая нашей компанией продукция широко используется в научно-исследовательских лабораториях и R&D центрах, лабораториях секвенирования, при решении практически любых молекулярно-биологических задач.

Большая часть производителей в нашем портфолио - это прямые, эксклюзивные поставки. Мы являемся первым звеном в поставках для таких компаний как New England Biolabs, Agilent Technologies, Oxford Nanopore Technologies, QIAGEN, 10x Genomics, NIMAGEN, Integrated DNA Technologies, Thermo Fisher Scientific, SIGMA-ALDRICH, BioSan, Gilson.

К флагманским продуктам наших линеек относятся:

- Набор для пробоподготовки образцов от New England Biolabs ULTRA II FS с интегрированной системой фрагментации и другие наборы серии ULTRA для образцов ДНК, РНК и микроРНК;
- Digital NGS: готовые панели и наборы для обогащения на основе ПЦП от QIAGEN с мономолекулярным баркодированием;
- Специализированные наборы для работы с микроРНК и анализа экспрессии от QIAGEN-Exiqon;
- Уникальная система Chromium производства 10x Genomics для автоматической пробоподготовки геномов и транскриптомов единичных клеток.

За дополнительной информацией о производителях, товарах, ценах и условиях поставки обращайтесь к нашим квалифицированным специалистам:

Тел: 8 (495) 215 02 22

[info@skygen.com](mailto:info@skygen.com)

Бесплатная линия: 8 (800) 333 12 26

[www.skygen.com](http://www.skygen.com)

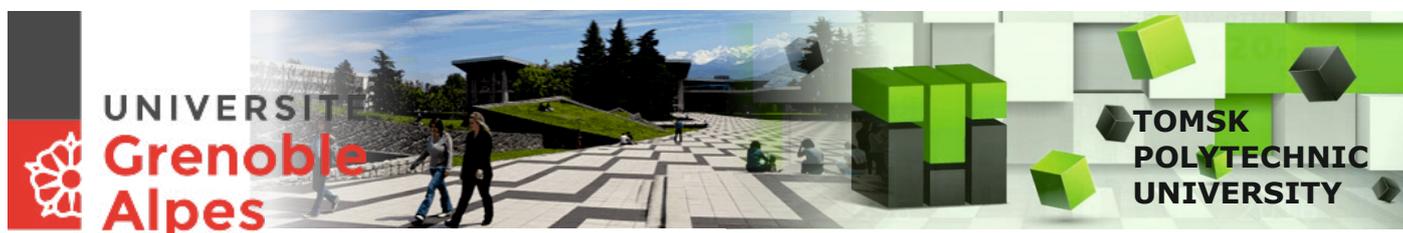
Будем рады ответить на Ваши вопросы и помочь выбрать качественное и недорогое решение для Ваших задач!





**Магистерская программа по направлению 22.04.01  
Материаловедение и технология материалов**

**Производство изделий из наноструктурных материалов**



- **Магистерская программа двойного диплома Double-Degree:** магистрант может получить два диплома: диплом ТПУ и диплом Université Grenoble Alpes
- **Индивидуальный подход в обучении:** мы предлагаем вам обучаться по индивидуальному учебному плану и освоить ряд дисциплин дистанционно.
- **Лучшие условия для научной работы:** 40 единиц высокотехнологичного и аналитического оборудования, исследования с зарубежными партнерами
- **Практика в ведущих университетах мира:** Université Grenoble Alpes, France; Université de Montreal, Canada; Feng Chia University, Republic of China; Université de Lorraine, France; НИТУ «МИСиС», Москва
- **Места работы наших выпускников:** MERZ Freedom Technologies, Germany; Казахский национальный университет, Казахстан; Карагандинский государственный университет, Казахстан; Гжельский завод «Электроизолятор», Москва; ООО «Уралспецтранс», Екатеринбург; ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС», Новосибирск; ОАО «ТомскНИПИнефть», Томск; НПФ «МИКРАН», Томск; ООО «Томскнефтехим», Томск; НПЦ ОАО «Полюс», Томск; ОАО «Манотомь», Томск; АО «Сибхимкомбинат», Северск и др.

**Приглашаем на экскурсию и беседу**

**Хасанов Олег Леонидович**, директор Нано-Центра ТПУ, +7 (3822) 42-72-42, [khasanov@tpu.ru](mailto:khasanov@tpu.ru)  
**Годымчук Анна Юрьевна**, доцент ТПУ, +7-906-947-50-27, [vk.com/annagodymchuk](https://vk.com/annagodymchuk), [godymchuk@tpu.ru](mailto:godymchuk@tpu.ru)  
 г.Томск, 634050, проспект Ленина, 2, корпус 15 ТПУ

 <https://vk.com/nanotpu>  <http://web.tpu.ru/webcenter/portal/nano/>  <https://www.facebook.com/nanotpu>



*Научное издание*

# **ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК**

**Том 2. Химия**

Сборник научных трудов  
XV Международной конференции студентов, аспирантов  
и молодых ученых

Компьютерная верстка *С.А. Поробова*

Подписано к печати 29.06.2018 г. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>.

Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.

Усл. печ. л. 43,7.

Тираж 500 экз. Заказ № 3320.

Отпечатано на оборудовании

Издательского Дома

Томского государственного университета

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Тел.: 8+(382-2)–52-98-49

Сайт: <http://publish.tsu.ru>

E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

ISBN 978-5-94621-725-5



9 785946 217255