Министерство образования и науки Российской Федерации
Министерство образования и науки Республики Бурятия
Бурятский государственный университет
Российская академия наук
Федеральное агентство научных организаций
Сибирское отделение Российской академии наук
Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения РАН
Российский фонд фундаментальных исследований

ЭКОЛОГОБЕЗОПАСНЫЕ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

Материалы III Всероссийской
молодежной научной конференции
с международным участием
(Улан-Удэ, 18–20 мая 2017 г.)

Улан-Удэ
Издательство БНЦ СО РАН
2017

УДК 54+574
ББК 24+2808
Э 40

Ответственные редакторы:
Е.Г. Хайкина, д-р хим. наук
И.Ю. Котова, канд. хим. наук

Материалы изданы при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(грант № 17-33-10058 мол_г)

Э 40 **Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы**: материалы III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием (Улан-Удэ, 18–20 мая 2017 г.) / отв. ред. Е.Г. Хайкина, И.Ю. Котова. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2017. – 312 с.

ISBN 978-5-7925-0463-9

В сборнике представлены материалы докладов III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». В публикациях содержатся результаты исследований, посвященных получению новых перспективных соединений и материалов на их основе, разработке современных химических технологий, изучению и анализу реальных объектов, вопросам химико-биологического мониторинга.

Ecologically safe and resource-saving technologies and materials: proceedings of the III All-Russian youth scientific conference with the international participation (Ulan-Ude, May, 18th–20ty, 2017) / sci. ed. E.G. Khaikina, I.Yu. Kotova. – Ulan-Ude: Publishing Department, 2017. – 312 p.

In the collection the proceedings of the III All-Russian youth scientific conference with international participation «Ecologically safe and resource-saving technologies and materials» are presented. In the publications there are the results of researches, devoted to the obtaining of new promising compounds and materials on their basis, the development of modern chemical technologies, the study and analysis of real objects, the issues of chemical and biological monitoring.

УДК 54+574
ББК 24+2808

© Кол. авт., 2017

ISBN 978-5-7925-0463-9

© Изд-во БНЦ СО РАН , 2017

Уважаемые коллеги!

С целью сохранения биологического разнообразия и обеспечения экологической безопасности страны Указом Президента Российской Федерации В.В. Путина 2017 год объявлен годом экологии в России.

Рост потребностей общества активно влияет на природную среду. Во многих странах уже не хватает пресной воды, ограничены площади лесов и сельскохозяйственных угодий. В наиболее общем виде эти проблемы глава государства обобщил в своем выступлении на Генеральной ассамблее ООН, отметив, что будущее человечества в решающей степени определяется созданием эффективных технологий, минимизирующих риски разрушения окружающей среды.

В этих условиях обсуждение вопросов, поднимаемых в рамках настоящей конференции – получение новых химических соединений и материалов на их основе, разработка новых химических технологий, методов анализа реальных объектов, осуществление химико-биологического мониторинга – приобретают особую актуальность.

Проведение ЭРТМ-2017 совпадает со знаменательной датой – 60-летием Сибирского отделения РАН, ученые которого внесли большой вклад в развитие производительных сил сибирских регионов и решение многих фундаментальных задач современной науки. Среди них следует выделить известного материаловеда, члена-корреспондента АН СССР М.В. Мохосоева (1932–1990 гг.), 85-летие которого в этом году отмечается общественностью Республики Бурятия.

Желаю вашей конференции успехов, а ее молодым участникам – оставить свой след в науке!

Научный руководитель Байкальского института
природопользования Сибирского отделения РАН,

академик РАН  А.К. Тулохонов

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

РАДИОЭКОЛОГИЯ В РАЗВИТИИ «ЗЕЛЕНОЙ» ХИМИИ

Г. Ш . Баторшин [1], И. Г. Тананаев [2, 3]

[1] *Федеральный центр науки и высоких технологий «Специальное научно-производственное объединение «Элерон», г. Москва*

[2] *Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток*

[3] *Производственное объединение «Маяк», Озерск Челябинской обл.*

geokhu@mail.ru

Экологической ситуации в мире и в Российской Федерации присущи основные черты и проявления глобального экологического кризиса. Продолжающееся увеличение количества и разнообразие новых промышленных предприятий, металлургических, химических и радиохимических производств, химизация сельского хозяйства ведут к нарастающему загрязнению окружающей среды химическими газообразными, жидкими и твердыми ксенобиотиками. Сегодня имеет место антропогенное загрязнение окружающей среды, уровни которого, во многом, превышают допустимые. Ежегодные выбросы промышленных предприятий и транспорта РФ составляют около 25 млн. тонн, на территории страны находятся более 24 тыс. предприятий, загрязняющих окружающую среду. По официальным данным, более 65 млн. человек, проживающих в 187 городах, подвержены воздействию загрязняющих веществ, средние годовые концентрации которых превышают предельно допустимые нормы. Каждый десятый город России имеет высокий уровень загрязнения природных сред. Доля автомобильного транспорта в общем объеме выбросов составляет в среднем по Российской Федерации 35–40 %, а в крупных городах доходит до 80–90 %. Выделяемые автотранспортом выхлопные газы содержат более 200 вредных веществ и соединений. Наиболее известными загрязнителями атмосферного воздуха являются оксид углерода, оксид и диоксид азота, альдегиды, углеводороды, свинец и др. Некоторые загрязнители воздуха обладают канцерогенными свойствами. Не следует забывать и об опасностях, которые сопровождают применение радиоактивности и ионизирующих излучений в различных областях экономики, науке и медицине. Накопленные количества радиоактивных отходов в результате осуществления военных программ различных стран, глобальное

загрязнение поверхности Земли в результате испытаний ядерных боеприпасов, Чернобыльской и Фукусимской аварий, локальные загрязнения близ радиохимических заводов служат напоминанием о необходимости соблюдения определенных правил и ограничений при использовании радиоактивных материалов и ядерных реакторов.

В упомянутых условиях в 90-е гг. прошлого века было сформировано новое научное направление – «зеленая» химия, как принципиально новый инновационный подход, делающий акцент на предотвращение образования загрязнений на самых начальных стадиях планирования и осуществления химических процессов. Применительно к химической технологии «зеленая» химия направлена на сокращение или полный отказ от использования опасных и токсичных химических веществ, использовании чистых, ресурсо- и энергосберегающих и менее загрязняющих окружающую среду промышленных процессов.

«Зелёная» химия является принципиально новым инновационным подходом не только к химическим производствам, но и в области радиохимических технологий: репроцессинга отработавшего ядерного топлива, переработки и утилизации радиоактивных отходов различного химического и изотопного состава, радиоэкологии.

Радиоэкология включает в себя направления расчета толерантных и предельных доз, радиологической защиты, определения физико-химических свойств, нахождения и путей распространения (миграции) радионуклидов в объектах окружающей среды, их распределения в пищевых цепочках, развитие радиоаналитического анализа и др.

«Зелёная» химия, в соответствии с известными принципами, в радиоэкологии осуществляет принципиально новый подход к решению экологических проблем, заключающийся в поиске и использовании наиболее чистых и менее загрязняющих окружающую среду промышленных процессов и реагентов; обеспечивает надёжную безопасность персонала; гарантирует, что производители берут на себя ответственность за производимые продукты и отходы радиохимического производства в соответствии с Федеральным Законом от 11 июля 2011 г. № 190-ФЗ «Об обращении с радиоактивнымиотходами».

VALUE ADDITION OF NATURAL MINERALS AND INDUSTRIAL WASTES OF MONGOLIA

J. Temuujin
Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar, Mongolia
jtemuujin@yahoo.com

Mongolia is rich in a various mineral resources. However, because of poor industrial and scientific development, almost all mineral resources are exporting without a substantial treatment to increase their values. Moreover, because of mining activity and rapid urbanization, environmental pollution is increasing and it's begin to affect health and well-being of our population. The main research activity of the Laboratory of Materials Science and Technology is focused on the rational utilization of natural minerals and industrial wastes such as fly ash for value added products and preparation of advanced ceramics.

For instance, in our laboratory has performed substantial research and development on the preparation Cement Lessconcrete which is a new type of binder material made from thermal power station ashes by a simple method at lower temperature. According to research, the air and soil quality within the Mongolian capital city has reached a disastrous level. The main reasons for the air pollution in Ulaanbaatar are reported to be coal fired stoves of the Gher residential district, thermal power stations, small and medium sized low pressure stoves and motor vehicles.

At present, 4th Thermal power station generates 0.3 million tonnes and 3rd Thermal power station generates 0.1 million tonnes of coal combustion by products, respectively. At present, the 4th Thermal power plant disposes of its ashes in an ash pond located approximately 3 km from the station. The ash pond cost 5 – 6 billion tugriks to construct but is expected to only last 5 – 6 years giving a cost of 1 billion tugrik per year for storing ash. The location of the power station is close to the city and infrastructure development is increasing the cost of land such that disposal close to the plant may become uneconomic.

Because of rapid economic growth, Mongolian civil infrastructure is developing rapidly. Last year in Mongolia 1.3 million tonnes of OPC

(Ordinary Portland Cement) was used, of this 70 % was imported from China. It has been forecast that the cement demands will more than double in the next 5 years.

CementLess is a geopolymer-type binder produced by mixing fly ash from the 4th Thermal power station and an alkaline solution at lower temperature. This consumption of ash greatly reduce the quantity requiring disposal and reduce Mongolian dependence on imports of OPC from China. The sequestration of ash also reduces atmospheric pollution and associated health hazards. CementLess materials have been shown to be an excellent substitute for OPC in terms of mechanical property whilst maintaining a low radiation activity.

In my presentation I will describe not only ash utilization perspective, but also preparation of advanced ceramic precursors such as tungsten carbide, sodium molybdate and rare earth oxides from natural raw minerals.

3D-ПЕЧАТЬ – ТЕХНОЛОГИЯ БУДУЩЕГО

Б. Ч. Холхоев [1, 2], В. Ф. Бурдуковский [2]
[1] *Бурятский государственный университет*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
г. Улан-Удэ
holh_bat@mail.ru

3D-печать или аддитивные технологии являются одним из самых перспективных и быстроразвивающихся направлений в современной науке и технике. Эти технологии позволяют в кратчайшие сроки с минимальными потерями рабочего материала формировать трехмерные объекты различного назначения. В настоящее время существует ряд технологических подходов 3D-печати, таких как селективное лазерное спекание, электронно-лучевая плавка, моделирование методом наплавления, изготовление объектов с использованием ламинирования и лазерная стереолитография (СЛА). В докладе будут отражены технологические особенности основных известных методов 3D-печати, их преимущества и недостатки. Основное внимание будет сосредоточено на одном из наиболее перспективных

подходов к формированию трехмерных объектов – СЛА. В основе метода СЛА лежит процесс послойного и избирательного отверждения жидкой фотополимерной композиции в местах подвода лазерного луча в соответствии с заданной программой компьютерной 3D-модели. Благодаря этой технологии удается получать изделия сложной геометрической формы с высокой точностью от микронных до метровых размеров. Однако, несмотря на привлекательность такого подхода для формирования объектов конструкционного назначения, на сегодняшний день СЛА, в основном, используется лишь для создания прототипов и макетов различных изделий. Это связано, прежде всего, с тем, что подобные материалы зачастую эксплуатируются в достаточно жестких условиях, а традиционно применяемые в СЛА (мет)акрилированные олигомеры (простые и сложные олигоэфиры, олигоуретаны, олигокарбонаты и др.) после отверждения имеют невысокие характеристики тепло- и термостойкости (30−180 и 240−290ºС, соответственно), что значительно сужает области их практического применения.

Таким образом, основной целью настоящей работы является разработка подходов к формированию новых фотополимерных композиций для создания термостойких высокопрочных трехмерных объектов с использованием технологии СЛА.

Для достижения этой цели предлагается использование фотополимерных композиций, представляющих собой трехкомпонентные системы, состоящие из термостойкого гетероцепного полимера (поли-N,N′-(*м*-фенилен)изофталамид, поли(2,2’-*м*-фенилен)-5,5’-дибензимидазолоксид), олигомерных ароматических амидов или имидов с концевыми акриламидными группами, выполняющих роль кросс-линкера, активного растворителя N,N-диметилакриламида и фотоинициатораIrgacure 369. Олигомерные амиды и имиды с концевыми акриламидными группами получены с высокими выходами взаимодействием избытков диаминов с производными ди- и тетракарбоновых кислот с последующим воздействием акрилоилхлоридом. Полученные олигомеры хорошо растворяются в N,N-диметилакриламиде, образуя высококонцентрированные (до 50 %) растворы.

На основе полученных полимеров и олигомеров сформирован ряд фоточувствительных систем, которые в дальнейшем

использовались для получения трехмерных структур методами СЛА. Установлены технологические параметры СЛА для формирования объектов на основе полученных соединений, а также отработаны подходы к контролируемому изменению механических и термических свойств сшитых матриц за счет варьирования состава фотополимерной композиции, а также условий 3D-печати. Термическими методами анализа показано, что температура деструкции полученных структур составляет 310−447ºС, что свидетельствует об их высокой термостойкости.

Таким образом, показана возможность формирования новых фотополимерных композиций, которые могут быть использованы для создания термостойких изделий сложной формы, используемых в критических областях промышленности, методами лазерных аддитивных технологий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-29-10169офи_м).

НОВЫЕ СЕМЕЙСТВА ДВОЙНЫХ БОРАТОВ ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И РЗЭ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

А. К. Субанаков, Б. Г. Базаров
Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ
subanakov@mail.ru

Бораты являются одним из самых перспективных классов соединений для нелинейной оптики (НЛО). Кристаллы боратов превосходят другие НЛО материалы для преобразования лазерного излучения в УФ диапазоне из-за высокого порога повреждения и высокой прозрачности (до 155 нм). Сложные редкоземельные бораты, проявляющие одновременно лазерные и нелинейные оптические свойства («self-frequencydoubling» SFD materials) имеют широкую область использования. Целью работы явилось изучение тройных оксидных систем бора, тяжелых одновалентных металлов и редкоземельных элементов. Методом пересекающихся разрезов изучены системы Me_2O–RE_2O_3–B_2O_3 (*Me* = Rb, Cs; *RE* = La–Lu,

Y, Sc): установлено образование двух семейств новых боратов $Me_3RE B_6O_{12}$ и $Me_3RE_3B_2O_9$. Обнаружено, что в ряду $Rb_3RE B_6O_{12}$ существует морфотропный переход. $Rb_3RE B_6O_{12}$ (*RE* = Pr–Tm) кристаллизуются в тригональной сингонии (пр. гр. *R*32, Z = 3), $Rb_3RE B_6O_{12}$ (*RE* = Yb, Lu) и высокотемпературная форма $Rb_3TmB_6O_{12}$ формируют новый структурный тип. Первая группа соединений (на примере $Rb_3NdB_6O_{12}$) охарактеризована физико-химическими и физическими методами [1]. Диапазон прозрачности $Rb_3NdB_6O_{12}$ составляет 0.3–6.5 мкм, ширина запрещенной зоны (E_g) ~ 6.29 эВ. Отклик ГВГ $Rb_3NdB_6O_{12}$, по экспериментальным данным, выше, чем у аналога $K_3YB_6O_{12}$ [2].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-030861).

Литература

1. *Atuchin V.V., Subanakov A.K., Aleksandrovsky A.S. et al.* // Adv. Powder Technol. 2017. Vol. 28. P. 1309
2. *Zhao S., Zhang G., Yao J., Wu Y.* // Mat. Res. Bull. 2012.Vol. 47, №11. P. 3810.

АЛЛЮОДИТОПОДОБНЫЕ МОЛИБДАТЫ И ВОЛЬФРАМАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. А. Савина [1], С. Ф. Солодовников [2, 3]
[1]*Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ*
[2]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск*
[3] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*
alex551112@mail.ru

В связи с активной разработкой электрохимических источников энергии все большее внимание уделяется поиску новых сложнооксидных твердых электролитов с каркасными структурами,

в сквозных каналах которых располагаются подвижные ионы. В частности, ряд ортофосфатов и сульфатов с каркасной структурой типа аллюодита (Na, Ca)(Fe, Mn, Mg)$(PO_4)_3$[1] рассматриваются как перспективные материалы для Li- и Na-ионных аккумуляторов [2].

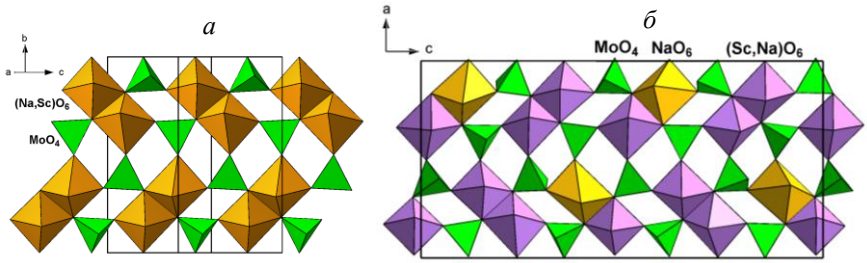
При исследовании фазообразования в системах $Na_2ЭO_4$–$M_2ЭO_4$–$R_2(ЭO_4)_3$(M = K, Rb, Cs; R = In, Sc, Fe; $Э$ = Mo, W) выявлено около 20 новых аллюодитоподобных сложных молибдатов и вольфраматов, которые отнесены к двум группам.

Первая группа фаз представлена двойными молибдатами и протяженными тройными твердыми растворами на основе изоструктурных аллюодиту соединений $Na_5R(ЭO_4)_4$ (R = In, Sc) [3, 4]. По данным РСА нами уточнен состав и структура указанных фаз и показана их нестехиометрическая природа (табл.).

Во вторую группу входят тройные молибдаты $Na_{25}Cs_8R_5(MoO_4)_{24}$ (R = Sc, In, Fe) и тройной вольфрамат $Na_{17.48}Rb_{4.24}Sc_{3.22}(WO_4)_{15}$ с новыми типами структуры, отличающимися симметрией и способами распределения Na^+ и R^{3+} по октаэдрическим позициям в слое типа аллюодита (рис.). Установлено, что эти соединения претерпевают обратимые фазовые переходы I рода со скачкообразным увеличением проводимости до 10^{-2}–10^{-3} См/см, что позволяет рассматривать их как перспективные объекты для разработки новых материалов с высокой ионной проводимостью.

Кристаллографические данные изученных соединений

Соединение	Пр. гр.,Z	a, Å	b, Å	c, Å	α, β, γ, °
$Na_{8.63}In_{1.125}(MoO_4)_6$	$C2/c$, 2	12.8294	13.8906	7.2961	112.729
$Na_{8.72}In_{1.09}(MoO_4)_6$	$P2_1/n$, 4	12.0563	13.8875	14.5987	101.256
$Na_{3.05}K_{1.20}In_{0.58}(MoO_4)_3$	$P2_1/n$, 8	12.3896	13.8471	14.7186	101.281
$Na_{8.04}Sc_{1.32}(MoO_4)_6$	$C2/c$, 2	12.8911	13.9149	7.2544	113.011
$Na_{3.16}K_{0.92}Sc_{0.64}(MoO_4)_3$	$C2/c$, 4	13.1169	13.7919	7.3012	112.287
$Na_{3.13}K_{1.07}Fe_{0.60}(MoO_4)_3$	$P2_1/n$, 8	12.2329	13.6563	14.5087	100.987
$Na_{3.24}Rb_{0.79}Fe_{0.66}(MoO_4)_3$	$P2_1/n$, 8	12.3375	13.6748	14.4999	100.258
$Cs_8Na_{25}Fe_5(MoO_4)_{24}$	$P\bar{1}$, 2	12.5814	13.8989	28.4386	90.108; 90.064; 90.020
$Cs_8Na_{25}In_5(MoO_4)_{24}$	$P2_1/c$, 2	14.0062	12.6032	28.7138	90.001
$Cs_8Na_{25}Sc_5(MoO_4)_{24}$	$P2_1/c$, 2	14.0043	12.6482	28.6452	90.007



Полиэдрические слои в структурах:
$Na_{3.16}K_{0.92}Sc_{0.64}(MoO_4)_3$ (*а*); $Na_{25}Cs_8Sc_5(MoO_4)_{24}$ (*б*).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты 16-03-00510 и 17-03-00333).

Литература

1. *Moore P.B.* // Amer. Miner. 1971. Vol. 56, № 11–12. P. 1955.
2. *Masquelier C., Croguennec L.* // Chem. Rev. 2013. Vol. 113, № 8. P. 6552.
3. *Великодный Ю.А., Трунов В.К.* // Неорган. матер. 1974. Т. 10, № 7. С. 1290.
4. *Клевцова Р.Ф., Козеева Л.П., Клевцов П.В.* // Кристаллография. 1975. Т. 20, № 5. С. 925.

ENERGY STORAGE IN (SUPRA)MOLECULAR COMPOUNDS

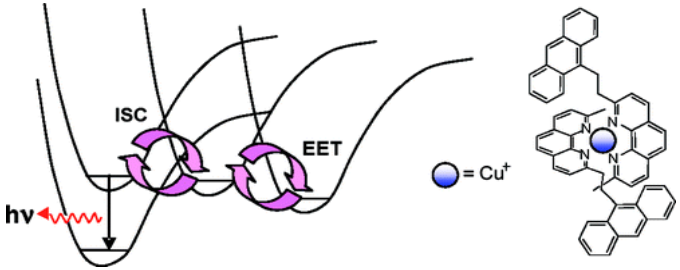
G. Jonusauskas, S. A. Denisov, N. D. McClenaghan
Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Institut des Sciences Moléculaires, Bordeaux University, Talence France
gediminas.jonusauskas@u-bordeaux.fr

The efficient use of energy following light absorption is of extreme importance in natural photosynthetic assemblies as well as in artificial systems. Small supramolecular systems have been used successfully to absorb light energy and transfer it to a specific site, while reversible energy transfer processes in polypyridine complexes with transition metals have been reported to temporarily stock energy and prolong excited-state lifetimes.

Strategies to increase the luminescence lifetimes and quantum yields have reposed on disfavoring thermally-activated loss by increasing the energy gap between states on lowering emissive 3MLCT levels, as a result of incorporating highly electron poor terpyridine-like ligands and/or increasing steric rigidity of complexes in excited states. Additionally, coupling with an organic auxiliary with matched lowest triplet state energy led to a spectacular increasing of the metal complex centered luminescence lifetime and quantum yield.

Here we report the unique excited-state equilibration between three different excited states in a structurally simple bichromophoric Copper (I)-phenanthroline complex coupled through a short spacer with an auxiliary anthracenechromophore acting as an energy reservoir [1] (Figure) as well as unprecedented increasing of luminescence lifetimes in Ruthenium (II) complexes based on tridentate polypyridine ligands linked to anthracenechromophore [2] and emissive cyclometallated Iridium (III) centre connected to pyrene [3].

A possible application of such systems for gas sensors will be discussed on the basis of published molecular oxygen sensor using cyclometallatedIridium(III) compound [4].



Equilibration between excited states in Cu (I)-phenanthroline – anthracene system.

GJ thanks the ERA.Net RusPlus DONOS-311 program for financial support.

References

1. *Leydet Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. C. 8688.
2. *Ragazzon G. et al.* // Chem. Commun.. 2013. Vol. 49. C. 9110.
3. *Denisov S. A. et al.* // Inorg. Chem.. 2014. Vol. 53. C. 2677.
4. *Medina-Rodriguez S. et al.* // Analyst. 2016. Vol. 141. C. 3090.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОД КАК ФАКТОР УГРОЗЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Э. Л. Раднаева, Б. Ц. Банзаракцаев
Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ
elviraradnaeva@mail.ru; kerulen95@gmail.com

В соответствии с Указом Президента России 2017 год объявлен годом экологии, что еще больше актуализирует решение проблем экологической безопасности, отнесенных к числу глобальных вызовов современности. Экологическая безопасность, являясь важнейшим элементом в системе национальной безопасности России, не имеет никаких границ (ни национальных, ни административных, ни государственных) и затрагивает первоисточник жизни – среду обитания человека.

Одним из составляющих экологической безопасности является защита вод от загрязнения. Загрязнение источников питьевого водоснабжения оказывает самое сильное негативное воздействие на здоровье. По оценкам экологов, в некоторых регионах от 35 до 60 % питьевой воды не удовлетворяют санитарным нормам, причем большая часть загрязняющих веществ – продукт хозяйственной деятельности человека, зачастую преступного поведения, направленного на нарушение требований и правил эксплуатации водных объектов, экологических нормативов. Поэтому актуальными являются исследования, направленные на анализ и решение проблем борьбы с преступным загрязнением вод, в особенности таких общенациональных объектов, как озеро Байкал.

Статья 250 УК РФ («Загрязнение вод») является новой для России, поскольку ранее действовавший УК РСФСР 1960 г. не содержал отдельной статьи, предусматривающей ответственность за загрязнение вод. Законодатель, очевидно, предполагал, что выделение отдельной статьи будет способствовать более эффективной борьбе с экологической преступностью, однако данная надежда не оправдалась [1].

По оценкам Б.Б. Тангиева, латентность экологических преступлений составляет 96–99 %. Несмотря на большое число совершаемых экологических правонарушений, количество

уголовных дел, возбужденных по ст. 250 УК РФ, весьма мало. Статистические данные показывают, что количество возбуждаемых уголовных дел по ст. 250 УК РФ резко снизилось по отношению к ст. 223 УК РСФСР. Так, в 1996 г. было зарегистрировано 37 уголовных дел, возбужденных по факту загрязнения вод, в 1997, после принятия нового уголовного кодекса – 7, а в 2013 – и вовсе 1 уголовное дело [2].

Для решения проблем экологической безопасности необходима целенаправленная экологическая политика, включающая комплекс предупредительных мер, внедрение экологобезопасных и ресурсосберегающих технологий и материалов, методов активной экологической защиты.

Литература

1. *Агарзаева Г.А.* // Юг России: экология, развитие. 2009. № 4. С 14–17.
2. Приказ Генеральной прокуратуры РФ от 2 июля 2012 г. № 250 «Об утверждении форм федерального статистического наблюдения № 1-ЕГС, № 2-ЕГС, № 3-ЕГС, № 4-ЕГС» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.garant.ru.

СЕКЦИЯ 1

НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

THEORETICAL STUDY OF FERRITE NANOMATERIALS

B. Khongorzul [1], N. Tsogbadrakh [2], D. Sangaa [1], H. Hirazawa [3]
[1] *Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Science*
[2] *Department of Physics, National University of Mongolia*
Ulaanbaatar, Mongolia
[3] *Department of Environment Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, Japan*
khongorzul_unique@yahoo.com

We presented the phase transition from cubic structure to tetragonal structure of $CuFe_2O_4$ compound and we hypothesise assumption that magnetic phase transition of $MgAl_xFe_{2-x}O_4$. In this study also we calculated electronic structure and magnetic structure of $MgFe_2O_4$ and $CuFe_2O_4$ using DFT based on First-principles method.

Structure and magnetic phase transition

The atomic position of copper, iron and oxygen when tetragonal phase transition from cubic phase.

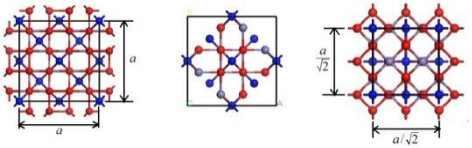


Fig. 1. How to occure a structure phase transition in $CuFe_2O_4$ spinel.

Theoritical study of (Cu/Mg)$Al_xFe_{2-x}O_4$ alloys

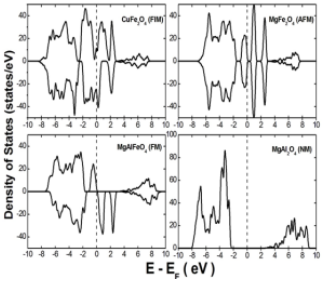


Fig. 2. Electronic density of states.

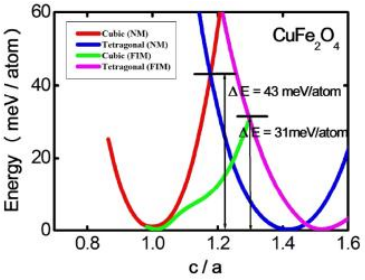


Fig. 3. Structural phase transition in $CuFe_2O_4$.

The optimized lattice parameters, magnetic energy ΔE between the AFM/FN and *NM* states ($\Delta E = E_{tot}[FIM|AFM|FM] - E_{tot}[NM]$), stable spin states, magnetic moments for each atomic site (unit of μ_B/atom) and total absolute magnetizations (unit of μ_B/cell) of $CuFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $MgAlFe_2O_4$, and $MgAl_2O_4$ alloys in the cubic phase.

Study of phase transition from tetragonal to cubic calculated by theory when we consider magnetic spin effect.

References

1. *Hideyuki H., Yoshiki I., Deleg S. et al. //* AIP Conf. Proc. 2016.
2. *Odkhuu D., Taivansaikhan P., Won Seok Yun, Soon Cheol Hong* // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 17. P. 115.

HEAT GENERATION ABILITY OF $Mg_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ FERRITE IN AC MAGNETIC FIELD

B. Enkhmend [1], D. Sangaa [1], H. Hirazawa [2], T. Shiraishi [2]

[1] *Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Science, Ulaanbaatar, Mongolia*

[2] *National Institute of Technology, Niihama College, , Niihama, Japan*

Mendee0323@gmail.com

The magnetic material such as spinel ferrite powder samples having high heat generation ability in AC magnetic field was studied for application to hyperthermia treatment of cancer tumor [1]. These properties of ferrites are strongly depending on their chemical composition, ion distribution, spin orientation and method of preparation in general and crystal structure in particular nature of material. In previous studies, $MgFe_2O_4$ was found to exhibit the highest heat generation among various commercial ferrites [2]. Moreover, heat generation ability in an AC magnetic field was improved by Cu^{2+} ion doping of the $MgFe_2O_4$.

Crystal structure study of $Mg_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ carried by using X-ray powder diffraction and X-ray absorption spectroscopy. $Mg_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ (x = 0–1.0) series was prepared by solid state reaction method. XRD results shows that new tetragonal $CuFe_2O_4$ phase forms from cubic $MgFe_2O_4$ phase by Cu^{2+} ion doping.

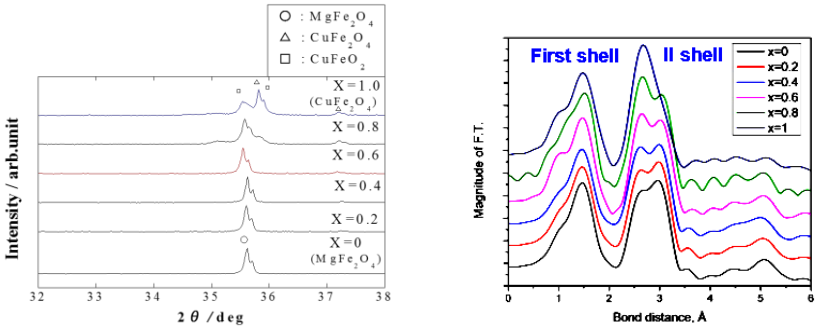


Fig 1. XRD results for $Mg_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ferrite powder (left), EXAFS spectrum of $Mg_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ (right).

Oxidation state of iron was Fe^{3+} and no other differences were detected in Fe-K XANES region. In EXAFS study Fe^{3+} ions are occupied mainly at *B* site until $x = 0.4$ (about 2.6 Å). Above $x = 0.4$, Fe ions are occupied mainly at A site.

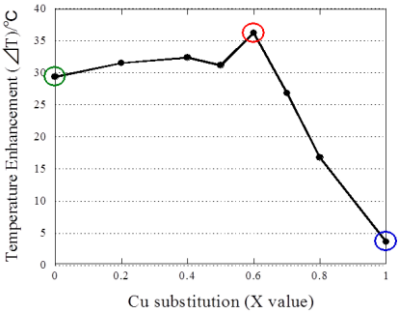


Fig 2. Heat generation ability for $Mg_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ powder in an AC magnetic field.

In measurement of heat generation ability, a powder sample (1.0 g) was placed in a glass vessel (Pyrex: 20 mm diameter, 45 mm long), and an AC magnetic field (H = 370 kHz, I = 1.77 kA/m) was applied to the sample for 20 min using an external coil which consisted of 8 loops of copper pipe (6.0 mm diameter) wound around a polypropylene bobbin (48 mm diameter, 40 mm long). Heat generation ability of $MgFe_2O_4$ increased by Cu^{2+} ion substitution. The highest heat generation (ΔT = 37ºC) in the AC magnetic field was obtained for $Mg_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ x = 0.6 sample.

Bibloghrapy

1. *Sharifi I., Shokrollahi H., Amiri S.* // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2012. Vol. 324, № 6. P. 903.
2. *Maehara T., Konishi K., Kamimori T. et al.* // J Mater Sci. 2005. Vol. 40, № 1. P. 135.

ПОИСК, СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ $Na_2ЭO_4$–$Rb_2ЭO_4$–$Sc_2(ЭO_4)_3$ (*Э* = Mo, W)

Е. П. Белых [1], А. А. Савина [2], С. Ф. Солодовников [3, 4], С. В. Асылова [1], З. А. Солодовникова [3], Т. С. Спиридонова [1, 2], Е. Г. Хайкина [1, 2]

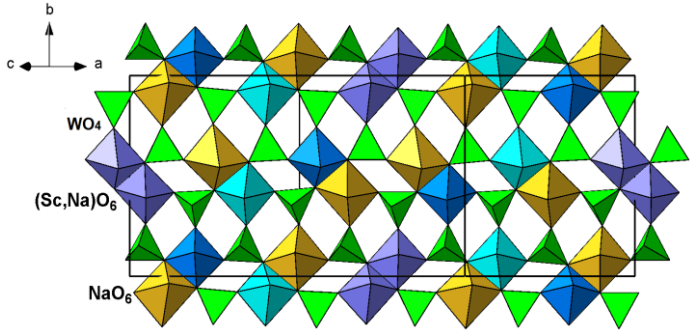
[1] *Бурятский государственный университет*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН г. Улан-Удэ*
[3] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск*
[4] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*
elena.belych1996@yandex.ru

Сложнооксидные соединения Mo (VI) и W (VI) благодаря широкому разнообразию составов, структур, физико-химических характеристик и возможности их варьирования находят применение в современной технике в качестве основы для получения материалов с полифункциональными свойствами.

В настоящей работе рентгенографически исследованы субсолидусные области систем $Na_2ЭO_4$–$Rb_2ЭO_4$–$Sc_2(ЭO_4)_3$ (*Э* = Mo, W), построены их фазовые диаграммы и установлено образование четырех новых тройных молибдатов (вольфраматов), принадлежащих к двум группам.

Первая группа соединений представлена фазами $Na_5Rb_7Sc_2(ЭO_4)_9$, которые изоформульны тройным молибдатам из аналогичных цезийсодержащих систем и имеют сходное с ними строение.

Во вторую группу фаз входят тройные соединения, родственные структуре аллюодита (Na, Ca)(Fe, Mn, Mg)$(PO_4)_3$ [1]. Получены кристаллы тройного вольфрамата, определены его строение и состав. Структура $Na_{17.48}Rb_{4.24}Sc_{3.22}(WO_4)_{15}$ (пр. гр. *C*2/*c*, Z = 2, *a* = 27.3176(9), *b* = 13.8490(5), *c* = 17.4518(5) Å, β = 108.213(1)°, *R* = 0.050) относится к новому структурному типу и является сверхструктурой к типу аллюодита с пятикратно увеличенным объемом ячейки. Вектора элементарной ячейки связаны с осями ячейки аллюодита соотношениями: $\boldsymbol{a} = \boldsymbol{a}_0 - 2.5\boldsymbol{c}_0$, $\boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}_0$, $\boldsymbol{c} = \boldsymbol{a}_0 + 2.5\boldsymbol{c}_0$. В структуре октаэдры вокруг позиций (Sc, Na) и Na соединяются между собой ребрами и по общим вершинам с тетраэдрами WO_4 в типичный для аллюодитов слой (рис.) и далее – в сложный трехмерный каркас, в сквозных каналах которого, идущих вдоль [101], совместно расположены катионы Na^+ и Rb^+ с КЧ = 6–9.



Отдельный слой полиэдров структуры $Na_{17.48}Rb_{4.24}Sc_{3.22}(WO_4)_{15}$. Кристаллографически различные (Sc, Na)O_6-октаэдры показаны разными оттенками синего.

Особенности строения рассматриваемого вольфрамата позволяют ожидать повышенной ионной проводимости, характерной для многих соединений типа аллюодита.

В ходе изучения системы Na_2MoO_4–Rb_2MoO_4–$Sc_2(MoO_4)_3$ нами подтверждены данные о существовании ранее полученного и структурно охарактеризованного в [2] тройного молибдата $Na_3Rb_3Sc_2(MoO_4)_6$, который изоструктурен двойному молибдату α-$K_2Mn_2(MoO_4)_3$ [3].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-03-00510 и 17-03-00333).

Литература

5. *Moore P.B.* // Amer. Miner. 1971. Vol. 56, № 11–12. P. 1955.
6. *Турсина А.И., Ефремов В.А., Гасанов Ю.М., Трунов В.К.* // Кристаллография. 1990. Т. 35, № 3. С. 625.
7. *Солодовников С.Ф., Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф.* // Кристаллография. 1986. Т. 31, № 6. С. 440.

ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ СЕРЕБРА, ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ЖЕЛЕЗА И ГАЛЛИЯ

А. И. Вандышева [1], И. Ю. Котова [1, 2]

[1] *Бурятский государственный университет*

[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ*

sakura29-93@mail.ru

Рентгенографически исследовано твердофазное взаимодействие в системах Ag_2MoO_4–$MMoO_4$–$R_2(MoO_4)_3$ (M = Ni, Mg, Zn, Co, Mn; R = Fe, Ga). Установлено, что в них образуются фазы состава $AgM_3R(MoO_4)_5$. В железосодержащих системах наряду с этими соединениями зафиксировано формирование еще двух групп тройных молибдатов.

Фазы переменного состава $Ag_{1-x}M_{1-x}Fe_{1+x}(MoO_4)_3$ с различной областью гомогенности имеют ромбоэдрическую решетку (пр. гр. $R\bar{3}c$, Z = 6) и принадлежат к структурному типу NASICON.

Строение второй группы фаз определено в результате РСА монокристалла $Ag_{0.935}Mg_{0.935}Fe_{1.065}(MoO_4)_3$ (триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, Z = 2) [1].

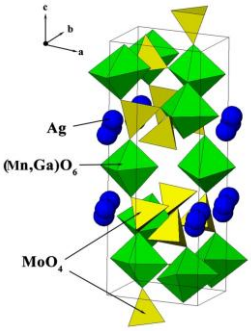
По данным РФА, синтезированные $AgM_3R(MoO_4)_5$ (R = Fe, Ga) изоструктурны между собой, $NaMg_3R(MoO_4)_5$ (R = In, Al) [2, 3] и кристаллизуются в триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$, Z = 2). Строение этой серии тройных молибдатов уточнялось на примере $AgMn_3Ga(MoO_4)_5$ по порошковым данным методом Ритвельда с помощью пакета программ GSAS (a = 6.9844(3), b = 7.0519(4), c = 17.9700(8) Å, α = 87.796(4), β = 87.529(5), γ = 79.386(4)°).

В структуре выделяется трехмерный каркас из соединяющихся

общими вершинами тетраэдров MoO_4 и MO_6-октаэдров, в больших пустотах которого расположены разупорядоченные катионы серебра (рис.).

Особенности строения данных соединений (наличие сообщающихся полостей, дефектность позиций катионов серебра, их низкая и открытая координация) способствуют проявлению высокой ионной проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-03-00510 и 17-03-00333).



Общий вид структуры $AgMn_3Ga(MoO_4)_5$.

Литература

1. *Котова И.Ю., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Хайкина Е.Г.* // Матер. Всерос. науч. конф. с межд. участием «II Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. Ч. 1. С. 74.
2. *Клевцова Р.Ф., Васильев А.Д. Кожевникова Н.М. и др.* // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34, № 5. С. 147.
3. *Hermanowicz K., Maczka M., Wolcyrz M. et al.* // J. Solid. State chem. 2006. Vol. 179. P. 685.

ГИБРИДНЫЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТОВ И КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА-Б

К. В. Гржегоржевский [1], В. В. Фазылова [1], С. А. Михайлов [1], Г. А. Ким [2], А. А. Остроушко [1]

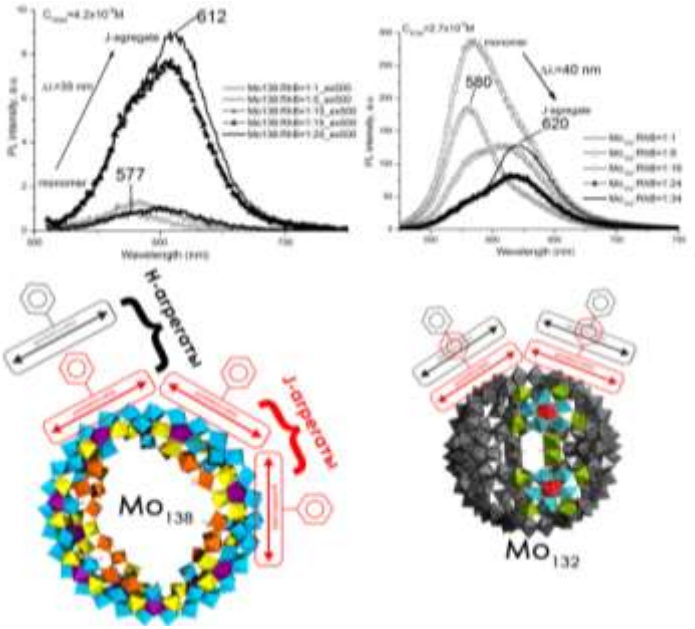
[1] *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург*

[2] *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН*

kirillica5@mail.ru

Полиоксомолибдаты (ПОМ) $Mo_{138} = (NH_4)_{32}[Mo^{VI}_{110}Mo^{V}_{28}O_{416}H_6(H_2O)_{58}(CH_3COO)_6]\cdot(\approx 250)\ H_2O$ и $Mo_{132} = (NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^{V}_{60}$

$O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]\cdot 300\ H_2O\cdot 10\ CH_3COONH_4$ представляют собой наноразмерные объекты (нанокластеры) и обладают высокосимметричной пространственной структурой – тороидальной ($d_{внешн}$ = 3.6 нм) и кеплератной ($d_{внешн}$ = 2.9 нм), соответственно. В водных растворах ПОМ диссоциируют с образованием многозарядных полиоксоанионов, способных спонтанно формировать надмолекулярные ансамбли, в частности, полые одностенные глобулы (диаметром от десятков до сотен нанометров). Изученная в рамках данной работы адсорбция молекул ксантенового красителя родамина-Б в катионной форме на поверхности ПОМ ($C\,[Mo_{138}] = 4.2 \times 10^{-6}$ M и $C\,[Mo_{132}] = 2.7 \times 10^{-6}$ M) позволила создать методику контролируемой функционализации нанокластеров в водном растворе.



Спектры флуоресценции и образование димеров на поверхности ПОМ (стрелкой в молекулах родамина-Б показан дипольный момент HOMO / LUMO перехода).

В ряду различных молярных соотношений ПОМ : РдБ в водном растворе от 1:1 до изоэлектрической точки (1 : 35 и 1 : 42 для Mo_{138}

и Mo_{132}, соответственно) посредством спектрофотометрического определения концентрации свободных молекул РдБ, предварительно экстрагированных в хлороформ, были построены изотермы адсорбции (с учетом коэффициента распределения РдБ между H_2O / $CHCl_3$) в трех параллелях.Обработка изотерм по модели Ленгмюра показала следующие значения предельной емкости слоя Γ_∞ (число молекул РдБ на 1 ПОМ) и энергии Гиббса: $\Gamma_\infty = 37 \pm 3.5$ и $\Delta G = -42.5 \pm 4.1$ кДж/моль (для Mo_{132}); $\Gamma_\infty = 23.0 \pm 2.3$ и $\Delta G = -47.8 \pm 8.3$ кДж/моль (для Mo_{138}). Близкие значения ΔG процессов указывают на единую природу адсорбционной поверхности ПОМ.

Комплексный анализ фото-физических свойств (ЭСП, флуориметрия) и пространственного строения ассоциатов ПОМ-$(РдБ)_n$ (ИК- и КР спектроскопия) показал следующее (рис.). На поверхности ПОМ РдБ присутствует в виде как единичных молекул – мономолекулярный слой, в котором происходит тушение люминесценции красителя, так и в виде двух типов димеров: нефлуоресцирующих H-агрегатов и флуоресцирующих с батохромным сдвигом *J*-агрегатов. Образование последних для РдБ при комнатной температуре наблюдается впервые. Таким образом, ПОМ могут выступать в качестве темплата при получении гибридных органо-неорганических материалов, в частности, обладающих потенциальными фотосенсибилизационными свойствами.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЕВ БОРИДОВ ВАНАДИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ШТАМПОВОЙ СТАЛИ Х12МФ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ В ВАКУУМЕ

Б. А. Данжеев, А. С. Милонов, Н. Н. Смирнягина
Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ
bel.tunka@mail.ru

Термодинамические расчеты, выполненные с использованием многоцелевого комплекса TERRA, позволили при каждой температуре определить мольное содержание сосуществующих фаз, давление

газообразных продуктов взаимодействия оксида ванадия, бора и углерода с металлической матрицей на различные глубины от 5 до 150 мкм. Кроме того, рассчитаны термодинамические свойства, в том числе полная энтальпия ΔH, энтропия ΔS, равновесная теплоемкость C_p. Анализ зависимости $H(T)$ в определенных температурных интервалах предоставил возможность выявить резкие изменения, которые можно было отнести к химическим локальным равновесным превращениям, связанным с образованием продуктов реакций и промежуточных соединений (рис. 1).

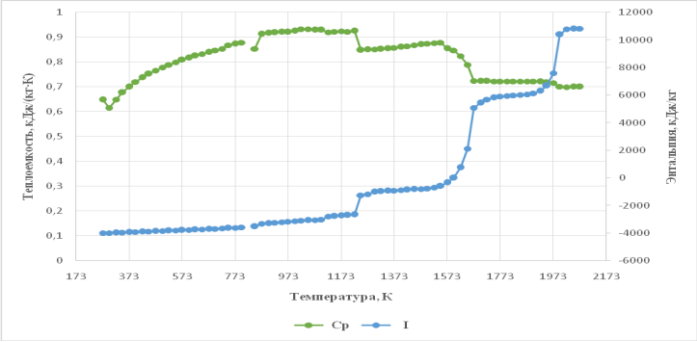


Рис. 1. Термодинамические свойства при образовании VB_2 (Fe84Cr12Mo0.5V0.2C1.5–5 %)+(V44.5B18.9C15.7O20.9–95 %) при P = 10^{-3}Па.

Для импульсной обработки поверхностных слоев использован источник сильноточных низкоэнергетических импульсных электронных пучков (энергия электронов eU = 10–30 кэВ, плотность энергии E_S = 2–100 Дж/см^2, длительность импульса t = 2–200 мкс). Следует отметить, что импульсные электронные пучки с указанными параметрами обеспечивают синтез, закалку из расплава и формирование поверхностных слоев со скоростями охлаждения в интервале от 10^6 до 10^9 К/с. В зависимости от условий эксперимента (энергии электронного пучка, количества и продолжительности импульсов) варьировалась толщина формируемых слоев от 1 до 30 мкм. В результате импульсной электронно-лучевой обработки формировались поверхностные слои с нано- и субмикрокристаллической многофазной структурой, обладающие повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

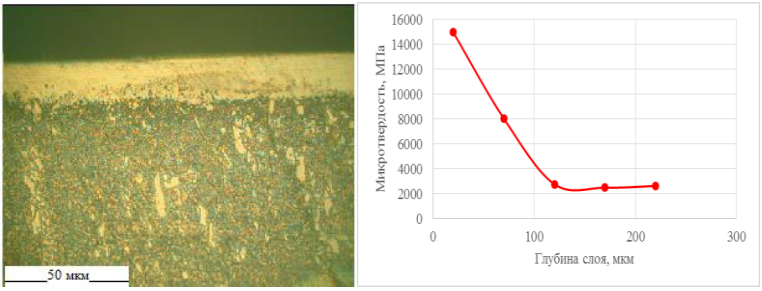


Рис. 2. Строение и микротвердость слоя VB_2 на стали Х12МФ.

На рис. 2 представлено строение слоя и результаты измерения его микротвердости на легированной штамповой стали Х12МФ (ток дугового разряда I = 30 А, напряжение высоковольтного блока питания U = 10 кВ, частота импульсов F = 10 Гц, количество импульсов N = 400). Измерение микротвердости показало неравномерное распределение ее по толщине в поперечном шлифе. Отдельные включения имеют $HV \approx 15000$ МПа и располагаются в приповерхностных зонах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-48-030875 рег-а).

ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ СЛОЖНЫХ МОЛИБДАТОВ В СИСТЕМАХ K_2MoO_4–Na_2MoO_4 И K_2MoO_4–Na_2MoO_4–$NiMoO_4$

О. А. Гуляева [1, 2], **З. А. Солодовникова** [1], **С. Ф. Солодовников** [1, 2]
[1] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск*
[2] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*
gulyaeva00ks@gmail.com

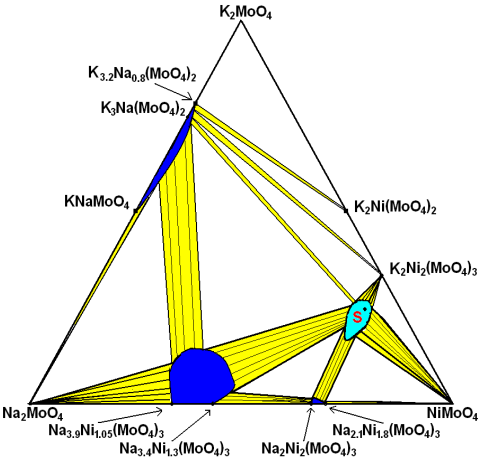
Ранее нами изучено фазообразование и построена предварительная триангуляция субсолидусной области системы K_2MoO_4–Na_2MoO_4–$NiMoO_4$ [1], найден ромбоэдрический тройной молибдат (*S*) $K_3NaNi_4(MoO_4)_6$, изоструктурный $K_{3-x}Li_{1-x}M_4(MoO_4)_6$ (*M* = Mn, Co, Mg) [2] и натрий-ионному проводнику II-$Na_3Fe_2(AsO_4)_3$

[3]. Задачей данной работы являлось определение области гомогенности тройного молибдата, а также двойных молибдатов $K_3Na(MoO_4)_2$ типа глазерита, $Na_{4-2x}Ni_{1+x}(MoO_4)_3$ ($0.05 \le x \le 0.30$) типа аллюодита и $Na_{2-2y}Ni_{2+y}(MoO_4)_3$ ($0 \le x \le 0.10$) типа лайонсита. Образцы в предполагаемых областях гомогенности отжигали на воздухе с шагом 5 мол. % при 460–550°C в течение 200–280 ч.

По данным РФА закаленных от 500°C образцов уточнена протяженность в ограняющей системе K_2MoO_4–Na_2MoO_4 фазы типа глазерита, которой ранее приписывали состав $K_3Na(MoO_4)_2$ ($\bar{п}р.$ гр. $P\bar{3}m1$, Z = 1), рассчитаны параметры ее решетки в зависимости от состава (табл.). Установлено, что при данной температуре область гомогенности этой фазы простирается от 20 до 50 мол. % Na_2MoO_4.

Зависимость параметров решетки фазы $K_{3-x}Na_{1+x}(MoO_4)_2$ типа глазерита от состава

Значение x	Параметры решетки		Значение x	Параметры решетки	
	a, Å	b, Å		a, Å	b, Å
–0.6*	6.070(10)	7.6661(8)	0.6	6.001(3)	7.5119(3)
–0.2	6.070(4)	7.6642(2)	0.8	5.985(5)	7.4716(6)
0	6.043(6)	7.6254(7)	1.0	5.965(8)	7.4391(9)
0.2	6.024(11)	7.5920(10)	1.2*	5.96(2)	7.388(8)
0.4	6.019(4)	7.5498(4)	* Примесь K_2MoO_4 или Na_2MoO_4.		



Триангуляция системы K_2MoO_4–Na_2MoO_4–$NiMoO_4$ при 500°C.

Область гомогенности тройного молибдата достигает по разрезу $K_3NaNi_4(MoO_4)_6$–$Na_2Ni_2(MoO_4)_3$ 50 мол. %, по остальным разрезам составляет 5–35 мол. %. Протяженность фазы типа аллюодита по разрезу с K_2MoO_4 составляет 45 мол. % K_2MoO_4, а по остальным разрезам – не более 10–30 мол. %. Области гомогенности фаз типа лайонсита и глазерита в тройной системе не превышают 5 мол. %.

Триангуляция системы K_2MoO_4–Na_2MoO_4–$NiMoO_4$ при 500°C с учетом найденных областей гомогенности представлена на рисунке. Полученные данные могут быть использованы для синтеза образцов твердых растворов с повышенной ионной проводимостью.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00-333).

Литература

1. *Солодовникова З.А., Гуляева О.А., Солодовников С.Ф. и др.* // Матер. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «II Байкальский материаловедческий форум». 2015. Ч. 1. С. 117.
2. *Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Солодовникова З.А. и др.* // Докл. РАН. 2007. Т. 416. С. 60.
3. *D'Yvoire F., Bretey E., Collin G.* // Solid State Ionics. 1988. Vol. 28–30. P. 1259.

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛОВ $Ba_3TR(BO_3)_3$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Dy^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}

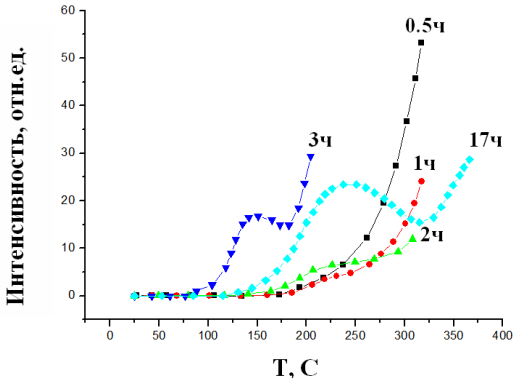
Д. Ж. Занданова [1], Д. В. Устинов [1], Т. Н. Хамаганова [2]
[1] *Бурятский государственный университет*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
г. Улан-Удэ
tigrul95@mail.ru

Перспективность боратов щелочноземельных и редкоземельных элементов как материалов обусловлена их нелинейно-оптическими, лазерными, термоэмиссионными и люминесцентными свойствами.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию термолюминесцентных свойств боратов $Ba_3TR(BO_3)_3$, легированных разными ионами. Анализ литературы показал отсутствие информации об изучении термостимулированной люминесценции соединений указанного состава.

Исследуемые фазы получены керамической технологией из соответствующих оксидов при 970–980ºС. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью экспериментальных данных, полученных на порошковом автодифрактометре D8 Advance (медное излучение, позиционный детектор Vantec-1). Кристаллографические характеристики синтезированных соединений уточнены по программе TOPAS-4. Изменение параметров решеток синтезированных чистых и легированных фаз хорошо согласуются между собой в соответствии с количеством и размерами вводимого в решетку допанта.

Для соединения α-$Ba_3Y(BO_3)_3$: 1 ат. % Dy^{3+} определены температуры фазового перехода и плавления, которые составили 1126–1249ºС и 1280ºС, соответственно, (термоанализатор Jupiter STA NETZSCH 449 C, Pt-тигель, скорость нагрева 10 °/мин).



Зависимость интенсивности TL α-$Ba_3Y(BO_3)_3$: 1 ат. % Dy^{3+} от времени воздействия β-источником излучения.

Измерение термолюминесценции выполняли в Геологическом институте СО РАН путем построения кривых свечения по методике [1] при температурах 20–400°С. Экспериментальная установка регистрировала интенсивность излученного света в зависимости от температуры. Она состояла из печи, терморегулятора, самописца

и фотоэлектронного умножителя. Для облучения использовали контрольный стронций-иттриевый β-источник. Результаты измерений термолюминесцентной чувствительности нормировали по сигналу от эталона, которым служил фторид лития LiF: Mg, Ti.

В работе варьировали как различными легирующими добавками, так и содержанием ионов активатора и продолжительностью воздействия источником излучения. На рисунке представлена зависимость TL легированного образца от времени воздействия β-источником облучения. Показано, что на выход TL влияет как структура матрицы, так и содержание допирующего агента.

Литература

1. *Даниельс Ф., Бойд Ч., Саундерс Д.* // Успехи физ. наук. 1953. Т. LI. Вып. 2. С. 271.

ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ И ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ-1

А. Е. Лапина, Н. Н. Смирнягина, Д. Э. Дашеев
Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ
ann_lapin@mail.ru

Получение изделий с оптимизированными под заданные условия функционирования свойствами и структурой является актуальной задачей современных производств.

Эксперимент проводили на электронно-лучевой установке специальной конструкции, укомплектованной мощной электронной пушкой на термокатодах ЭПА-60-04.2 с блоком управления БУЭЛ и высоковольтным выпрямителем В-ТПЕ-2-30к-2У ХЛ4 [1]. Была предложена новая вакуумная технология формирования защитных покрытий на основе боридов и карбидов переходных металлов с заданными характеристиками.

Смоделированы тепловые поля, возникающие в образце в ходе электронно-лучевой обработки. Процесс распределения

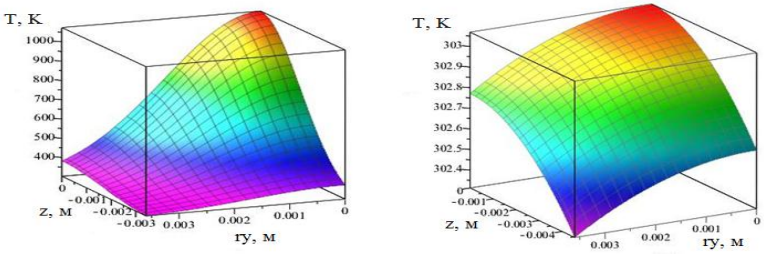
температуры T (z, r) быстродвижущимся пучком описывается выражением:

$$T(r,z) = \frac{2 \cdot A \cdot P}{c\rho \cdot V} \cdot \frac{\exp\left(\frac{-z^2}{4 \cdot \alpha \cdot t}\right) \cdot \exp\left(\frac{-r^2}{4 \cdot \alpha \cdot (t + t_0)}\right)}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot t} \cdot \sqrt{4 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot (t + t_0)}} \qquad (1)$$

где V – скорость сканирования электронного пучка; cρ – объемная теплоемкость; a – температуропроводность; t – текущее время; r – расстояние от центра координат.

На рис. 1. представлено распределение температур по глубине и в перпендикулярном направлении движению пучка T (r, z).

Далее были смоделированы термические свойства и характер диссоциации боридов Fe_2B и FeB в зависимости от общего давления в системе. Установлено влияние температуры и давления на их поведение. Показано, что температура начала образования боридов зависит от общего давления в системе.



а *б*

Рис. 1. Распределение температур: *а* – в момент вхождения электронного пучка (по фронту); *б* – по истечении времени t, когда пучок вернется в точку *x* = 0, т.е совершит один проход по одной строчке.

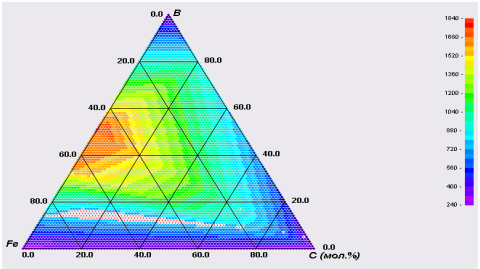


Рис. 2. Изотермы в системе Fe–B-C при давлении 10^{-3} Па.

На рис. 2. показаны изотермы в системе Fe–B–C при давлении

10^{-3} Па. Они свидетельствуют о значительном выделении энергии, которая вызывает СВС процесс взаимодействия Fe с карбидом бора B_4C.

В данной работе был проведен анализ тепловых процессов и рассмотрены вопросы моделирования теплопередачи при обработке металлов и сплавов высококонцентрированными источниками энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-48-04217- сибирь-а).

Литература

1. *Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г.* // Технология металлов. 2001. № 4. С. 32.
2. *Лапина А.Е., Смирнягина Н.Н., Дашеев Э.Д.* // Сборник матер. VI Всерос. конф. по наноматериалам. Москва, 2016. С. 211.

ТРОЙНЫЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ МОЛИБДАТЫ И ВОЛЬФРАМАТЫ ИНДИЯ И СКАНДИЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Т. С. Спиридонова [1, 2], К. В. Черных [2], Ю. М. Кадырова [1], А. А. Савина [1], С. Ф. Солодовников [3, 4], В. Н. Юдин [3], З. А. Солодовникова [3]

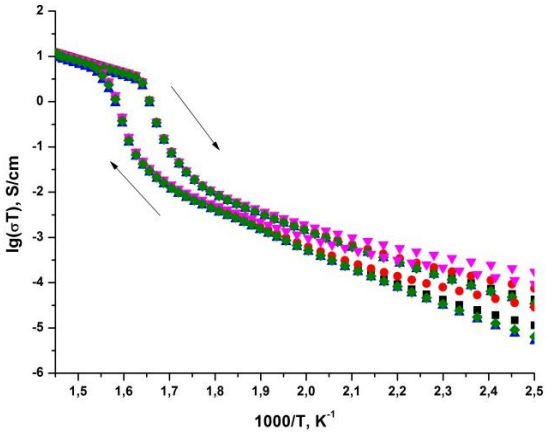
[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
[2] *Бурятский государственный университет г. Улан-Удэ*
[3] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН г. Новосибирск*
[4] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*
spiridonova-25@mail.ru

Развитие техники и технологий неосуществимо без разработок новых высокоэффективных функциональных материалов, существенная доля которых приходится на сложнооксидные

соединения. Широкую известность получили соединения, содержащие разновалентные катионы и тетраэдрический анион.

В настоящей работе представлены результаты исследования десяти тройных молибдатов и вольфраматов составов $Ag_{13-3x}M_{11}In_{2+x}(MoO_4)_{15}$ (M = Rb, Cs), $AgM_2In(MoO_4)_3$ (M = Tl, Rb), $Ag_3Cs_3In_2(MoO_4)_{15}$, $Ag_3Rb_9Sc_2(ЭO_4)_9$ ($Э$ = Mo, W), $Ag_5M_7Sc_2(ЭO_4)_9$ ($MЭ$ = RbMo, RbW, CsMo), выявленных при изучении систем $Ag_2ЭO_4$–$M_2ЭO_4$–$R_2(ЭO_4)_3$ (M = Tl, Rb, Cs; R = In, Sc; $Э$ = Mo, W). Установлено, что указанные соединения принадлежат к пяти структурным типам. Спонтанной раствор-расплавной кристаллизацией получены кристаллы двух из них и методом РСА определено их кристаллическое строение ($AgRb_2In(MoO_4)_3$ – пр. гр. $R\,\bar{3}\,c$, a = 10.3982(9), c = 38.858(4) Å, Z = 12, R = 0.0278; $Ag_3Rb_9Sc_2(MoO_4)_9$ – пр. гр. $Cmc2_1$, a = 17.8277(6), b = 10.3699(4), c = 23.9725(8) Å, Z = 4, R = 0.0453).

С использованием в качестве исходных параметров координат базисных атомов структуры $Ag_3Rb_9Sc_2(MoO_4)_9$ методом Ритвельда (пакет программ GSAS) по порошковым данным уточнено строение $Ag_3Rb_9Sc_2(WO_4)_9$ (пр. гр. $Cmc2_1$, a = 17.9250(13), b = 10.4553(8), c = 24.237(2) Å, Z = 4, R = 0.0430). Температуры плавления 796 (Mo) и 817 (W) K.



Температурные зависимости проводимости $AgTl_2In(MoO_4)_3$.

Изучены ионопроводящие свойства $AgM_2In(MoO_4)_3$ (M = Tl (I), Rb (II)), $Ag_3Rb_9Sc_2(ЭO_4)_9$ ($Э$ = Mo (III), W (IV)). Соединения

претерпевают фазовые превращения при 626 (I), 535 (II), 540 (III) и 570 K (IV), которые, исходя из наличия температурных гистерезисов на зависимостях $\lg(\sigma T)$–$(10^3/T)$ в цикле нагревание – охлаждение, можно интерпретировать как размытые фазовые переходы первого рода. После перехода значения проводимости достигают порядка 10^{-2}–10^{-3}См/см при E_a = 0.3–0.4 эВ, что позволяет рассматривать эти фазы как перспективные объекты для разработки высоко ионопроводящих материалов. В качестве примера на рисунке приведены температурные зависимости проводимости для $AgTl_2In(MoO_4)_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00510).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЕВ НАНОКОМПОЗИТА TiN–Cu В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ СОПРЯЖЕННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Д. Б.-Д. Цыренов, А. П. Семенов, Н. Н. Смирнягина
Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ
dmitriyzak@mail.ru

В данной работе проведено моделирование процесса осаждения слоев TiN–Cu на подложке при заданных условиях. Приводятся формулы, которые позволяют рассчитывать толщину пленок и равномерность распределения пленки по подложке в случае, когда подложкодержатель расположен под углом 45° к нормалям взаимно перпендикулярных плоскостей испаряемого титанового катода и распыляемого медного катода магнетрона. Это позволит оценивать равномерность распределения пленки по радиусу подложки.

В расчетах сделаны следующие допущения: I – распыляемые и испаряемые атомы имеют направленное движение и распространяются в пространстве по закону косинуса; II – распыленные и испаренные атомы не сталкиваются друг с другом и с атомами рабочего газа, III – распыленные

и испаренные атомы конденсируются в точке соударения с подложкой.

В расчетах применяли выражение (1), для магнетронного распыления.

$$h = 2 \cdot V_p \cdot t \int_R \frac{H^2 \cdot R}{\left[\left(H^2 + R^2 - l^2\right)^2 + \left(2 \cdot l \cdot H\right)^2\right]^{3/2}} dR \quad (1)$$

где H – расстояние от торца катода магнетрона до поверхности обработки;

l – радиус подложки;

R – радиус катода магнетрона;

V_p – скорость распыления по толщине;

t – время распыления.

Выражение (2) применялось для расчета толщины пленки в случае вакуумно-дугового испарения плоской дисковой мишени конечных размеров

$$h = V_k \cdot t \quad (2)$$

где V_k – скорость конденсации покрытия;

t –время нанесения.

Скорость конденсации покрытия определяется из выражения:

$$V_k = \frac{m_i}{\overline{z_i} \cdot e \cdot \rho} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left(\alpha_k \cdot j_{H,l} - S_p \cdot j_{H,l}\right) \quad (3)$$

где ρ – удельная масса конденсирующегося вещества;

α_k – коэффициент конденсации;

S_p – коэффициент распыления;

$\overline{z_i}$ – среднее зарядовое число ионов;

$j_{H,l}$ – ионный ток насыщения;

H – расстояние от торца катода испарителя до поверхности обработки.

В расчетах применялись параметры процесса, характеристики оборудования и константы, используемые при нанесении покрытия на установке ВУ-1М. Графики распределения толщины напыляемой пленки от смещения относительно оси катода и расстояния до испарителя и магнетрона, полученные в результате расчетов с использованием программного комплекса Маткад 14.0, представлены на рис. 1, 2.

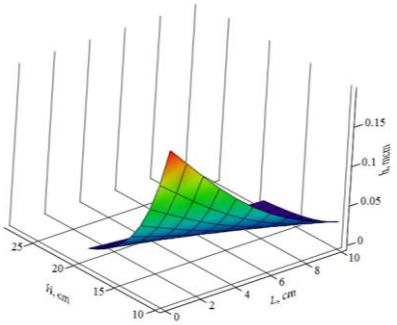


Рис. 1. Распределение толщины осаждаемого слоя от смещения относительно оси катода и расстояния до катода магнетрона.

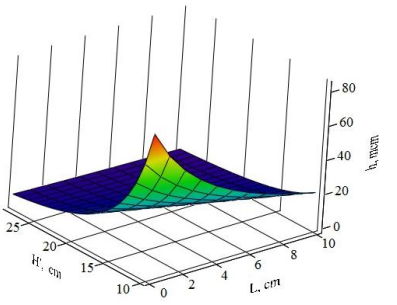


Рис. 2. Распределение толщины осаждаемого слоя от смещения относительно оси катода и расстояния до катода испарителя.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФАНО России (проект № 0336-2014-0001) и при частичной поддержке РФФИ (проект № 15-48-04086-р_сибирь_а).

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ Cs_2MoO_4–Na_2MoO_4–$MgMoO_4$, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИПА АЛЛЮОДИТА

В. Н. Юдин [1, 2], Е. С. Золотова [1], З. А. Солодовникова [1], С. Ф. Солодовников [1, 2], С. Ю. Стефанович [3]

[1] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск*

[2] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*

[3] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

yuvasilij@yandex.ru

С помощью твердофазного синтеза и кристаллизации из раствора в расплаве изучено фазообразование в системе Cs_2MoO_4–Na_2MoO_4–$MgMoO_4$, построена триангуляция ее субсолидусной области при 480°С (рис. 1).

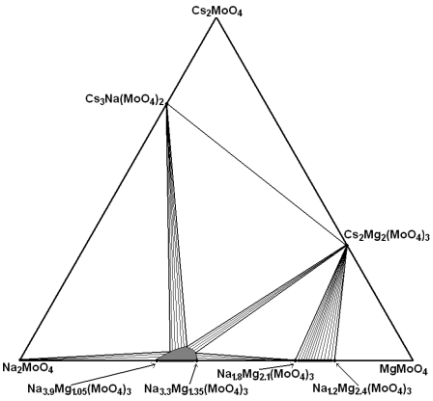


Рис. 1. Триангуляция системы Cs_2MoO_4–Na_2MoO_4–$MgMoO_4$.

Обнаружены твердые растворы на основе моноклинного натрий-магниевого молибдата типа аллюодита $(Na, Ca)(Fe, Mn, Mg)(PO_4)_3$, исследована область их существования, кристаллическая структура и электропроводность. Определена структура кристалла состава $Cs_{0.04}Na_{3.90}Mg_{1.03}(MoO_4)_3$ (рис. 2) из ряда твердых растворов: пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$, $a = 12.6609(5)$ Å, $b = 13.5966(5)$ Å, $c = 7.1646(3)$ Å, $\beta = 112.284(1)$, $V = 1141$ Å^3, $R = 0.0233$.

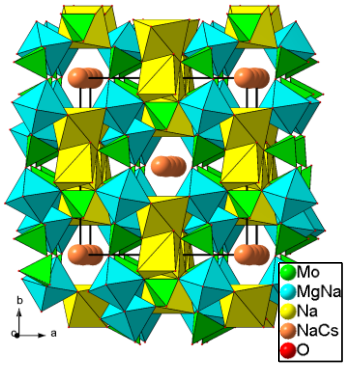


Рис. 2. Общий вид структуры $Cs_{0.04}Na_{3.90}Mg_{1.03}(MoO_4)_3$.

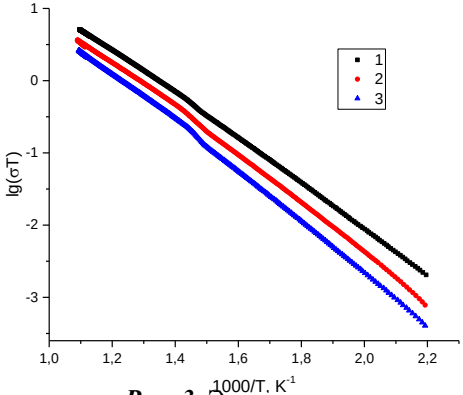


Рис. 3. Электропроводность образцов из ряда твердых растворов:
1 – $Cs_{0.06}Na_{3.24}Mg_{1.35}(MoO_4)_3$;
2 – $Cs_{0.12}Na_{3.20}Mg_{1.34}(MoO_4)_3$;
3 – $Cs_{0.18}Na_{3.16}Mg_{1.33}(MoO_4)_3$.

В его структуре кислородные октаэдры вокруг катионов Mg^{2+} и Na^+ соединяются между собой общими ребрами и гранями и далее по общим вершинам с тетраэдрами MoO_4 в трехмерный каркас, который параллельно (100) разбивается на два вида слоев. В одном

из таких слоев параллельно оси *c* проходят широкие сквозные каналы, заполненные ионами натрия и цезия, имеющими КЧ = 8. Кристаллохимический анализ показывает, что вдоль этих каналов может осуществляться транспорт ионов натрия, что подтверждают данные измерений электропроводности. На рис. 3 приведены температурные зависимости электропроводности для трех образцов из ряда твердых растворов, наибольшая удельная проводимость достигает $5.6 \cdot 10^{-3}$ См/см при 640°C для состава $Cs_{0.06}Na_{3.24}Mg_{1.35}(MoO_4)_3$. Как видно из рис. 3, с увеличением содержания цезия проводимость снижается, что можно объяснить блокированием каналов проводимости натрия крупными катионами цезия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-33-50140, № 17-03-00333).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТИТАНАТА НАТРИЯ В ОТРИЦАТЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

А. А. Кузьмина [1], Т. Л. Кулова [1], И. А. Стенина [2], А. Б. Ярославцев [2]

[1] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

[2] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН г. Москва*

nyurka_92@mail.ru

В связи с ограниченностью мировых запасов лития в последнее время особо актуальной стали проблема создания натрий-ионных аккумуляторов, не имеющих ограничений по сырью.

В настоящей работе исследовалась возможность создания отрицательных электродов натрий-ионного аккумулятора на основе титаната натрия, синтезированного оригинальным золь-гель методом [1]. Проводили гальваностатические измерения при нагрузке от 20 до 3200 мА/г активного вещества (от C/8 до 20°C) и потенциодинамические измерения при скоростях

наложения потенциала от 0.1 до 1.0 мВ/с с использованием 1 М $NaPF_6$ в эквиобъемной смеси этиленкарбоната, пропиленкарбоната и диметилкарбоната в качестве электролита.

Типичные гальваностатические кривые приведены на рис. 1. На самой первой катодной кривой отмечается небольшая пологая площадка в области потенциалов от 0.8 до 0.6 В, соответствующая восстановлению компонентов электролита, а затем площадка при потенциалах отрицательнее 0.2 В, соответствующая внедрению натрия. На последующей анодной кривой отмечается площадка при потенциалах 0.25–0.30 В. Столь отрицательное значение разрядного потенциала выгодно отличает титанат натрия от его литиевого аналога, для которого рабочий потенциал при разряде близок к 1.5 В.

Общая анодная емкость на первом цикле составила около 170 мАч/г, что близко к теоретическому значению. При последующем циклировании в том же режиме необратимая емкость снижается до очень малых значений, что свидетельствует об образовании качественной пассивной пленки. Скорость деградации электрода с титанатом натрия при циклировании в режиме *C*/5 в течение 50 циклов составила 0.24 мАч/г за цикл или 0.17 % за цикл.

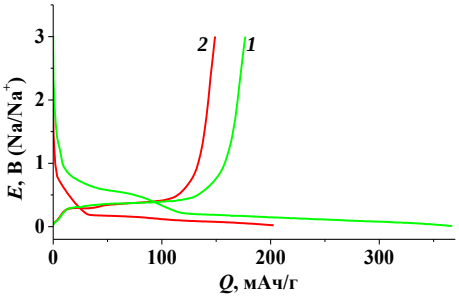


Рис. 1. Гальваностатические зарядные и разрядные кривые первого и второго циклов в режиме C/5 Конечный потенциал заряда: 1-ый цикл 0.01 В, 2-ой цикл 0.02 В.

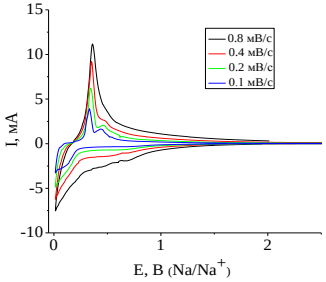


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы при разных скоростях развертки потенциала.

Результаты потенциодинамических измерений приведены на рис. 2. На этих кривых отмечается узкий анодный пик,

соответствующий горизонтальной площадке на гальваностатических кривых. Высота этого пика пропорциональна корню из скорости наложения потенциала, что свидетельствует о диффузионной природе замедленной стадии электродного процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 16-13-00024).

Литература

1. *Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B.* // Mat. Res. Bull. 2016. Vol. 75. P. 178.

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $La_{0.9}Me_{0.1}MnO_{3\pm y}$ (*Me* = Na, K, Cs)

О. В. Русских [1], А. Е. Пермякова [2], А. А. Остроушко [1]
[1] *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина*
[2] *Гимназия № 5*
г. Екатеринбург
o.v.russkikh@urfu.ru

В настоящее время защита окружающей среды от техногенного воздействия является одной из наиболее актуальных проблем. Пути ее решения могут заключаться как в уменьшении выбросов путем модернизации производств или транспортных средств, так и их очистки с использованием, например, каталитических методов. К экономичным направлениям относится создание термокаталитических устройств на основе сложнооксидных материалов, например, на основе манганита лантана. Их использование позволяет уменьшить содержание металлов платиновой группы в составе каталитического элемента, что дает возможность удешевить его производство.

В настоящей работе методом пиролиза полимерно-солевых композиций были синтезированы сложнооксидные соединения $La_{0.9}Me_{0.1}MnO_{3\pm y}$ (*Me* = Na, K, Cs). В качестве исходных соединений взяты нитраты соответствующих металлов и поливиниловый спирт

(ПВС) в стехиометрическом соотношении, рассчитанном на получение воды, азота и углекислого газа в качестве газообразных продуктов реакции, помимо самого сложного оксида.

Фазовый состав полученных композиций изучен методом РФА на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ($Cu_{K\alpha}$, $\lambda = 1.5418$ Å, $2\Theta = 20–70^{o}$). Идентификация фаз проведена с использованием базы данных ICDD. Показано, что при введении всех трех щелочных металлов в манганит лантана происходит образование твердых растворов на его основе (рис. 1).

Каталитическая активность полученных образцов оценена в реакции окисления «реальной» сажи кислородом воздуха. Для исследований взята сажа, образующаяся при неполном сгорании топлива при тестировании вертолетных турбин на обкаточном стенде после ремонта. Сажу смешивали с четырехкратным количеством катализатора, тщательно перетирали для создания плотного контакта между частицами. Реакцию проводили на воздухе в открытом реакторе при ступенчатом повышении температуры в диапазоне 200–450ºС с шагом 50ºС. При каждой температуре исходную навеску смеси сажи с катализатором выдерживали 10 или 60 минут.

Показано, что введение допантов приводит к увеличению каталитической активности манганита лантана, а увеличение ионного радиуса щелочного металла от натрия до цезия – к возрастанию активности в ряду $La_{0.9}Me_{0.1}MnO_{3\pm y}$ (рис. 2).

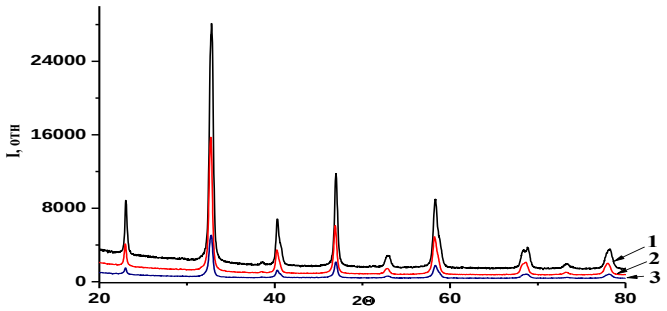


Рис.1. Рентгенограммы полученных образцов:
1 – $LaMnO_3$; 2 – $La_{0.9}Na_{0.1}MnO_3$; 3 – $La_{0.9}K_{0.1}MnO_3$.

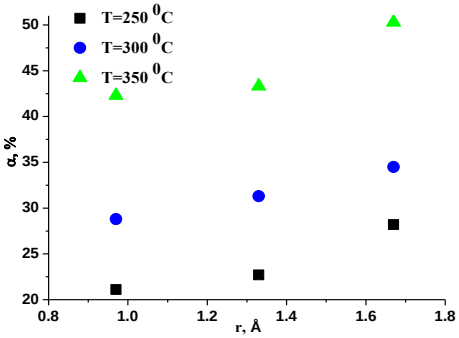


Рис. 2. Зависимость степени превращения сажи от ионного радиуса допанта (экспозиция 10 мин).

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России (проект № 4.6653.2017/БЧ) и Программы повышения конкурентоспособности УрФУ (код проекта 14.594.21.0011).

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{70} ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ, ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Б. О. Цыренов [1], Н. Н. Смирнягина [1], А. П. Семенов [1], Д. Э. Дашеев [1], Л .А. Ураханова [2, 1], С. А. Лхасаранов [2]

[1] *Институт физического материаловедения СО РАН*

[2] *Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления*

г.Улан-Удэ

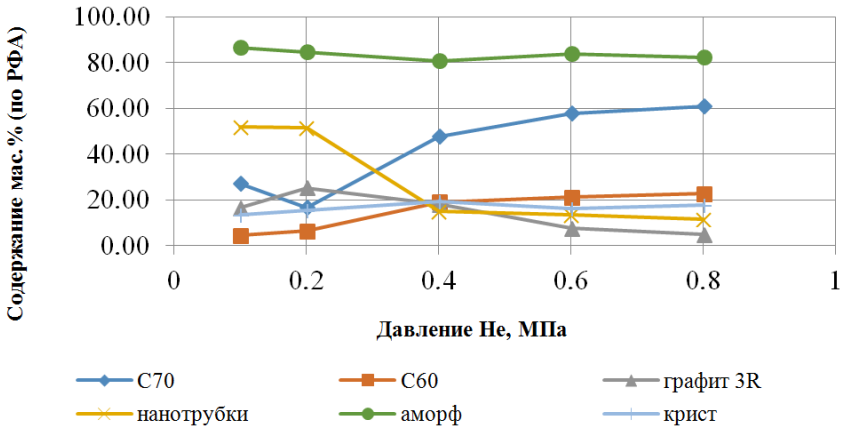
bulatzsk@gmail.com

Синтез исходной фуллереновой смеси проводился в установке, позволяющей получать углеродный конденсат при атмосферном давлении [1]. Эрозия стержней происходит в плазме дугового разряда, в замкнутом герметичном объеме, заполненным гелием.

Было проведено экспериментальное исследование влияния параметров синтеза фуллеренов на выход и состав получаемых

фуллеренсодержащих смесей. В процессе синтеза при изменении давления получены фуллеренсодержащие смеси различного состава. Давление буферного газа изменяли в диапазоне от 0.1 до 0.8 МПа. По данным рентгенофазового анализа при повышении давления наблюдается увеличение как кристаллической фазы, так и выхода высших фуллеренов (рис.).

Полученные фуллеренсодержащие смеси использованы для модификации минеральных связующих цементного камня в качестве углеродного наномодификатора. Введение углеродного наномодификатора (УНМ) в количестве 0.01 % от массы цемента приводит к увеличению прочности на 10 %, а в количестве 0.001 % – на 35 % [2]. При введении углеродного наномодификатора в цементную матрицу происходит изменение фазового состава, структуры и физико-механических свойств цементного камня. Термодинамические расчеты с использованием программного комплекса TERRA показали, что при введении УНМ происходит изменение фазового состава гидратных новообразований. Изменение качественного состава гидратных новообразований приводит к изменению свойств конечного композита.



Зависимость состава фуллереновой смеси от давления буферного газа.

При введении углеродного наномодификатора снижается пористость цементного камня, что приводит к высоким прочностным показателям модифицированного цемента [2].

Введение УНМ приводит к снижению пористости цементного камня за счет образования гелевидных продуктов гидратации, заполняющих межпоровое пространство. Следует отметить, что увеличение времени твердения от 3 до 7 и 28 суток приводит к существенному снижению пористости гидратного камня и уменьшению размеров кристаллитов. Все это благоприятным образом сказывается на изменении физико-механических характеристик модифицированного цементного камня.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН №II.2П (проект № II.2П./II.9–12).

Литература

1. *Чурилов Г.Н.* // Приборы и техника эксперимента. 2000. № 1. С. 5.
2. *Семенов А.П., Семенова И.А., Смирнягина и др.* // Плазменная эмиссионная электроника. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. С. 241.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОКСИФТОРИДНОГО СТЕКЛА И ПТФЭ

О. Ж. Аюрова [1, 2], М. С. Дашицыренова [1], Н. М. Кожевникова [1], В. Н. Корнопольцев [1], Д. М. Могнонов [1]

[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН*

[2] *Бурятский государственный университет*

г. Улан-Удэ

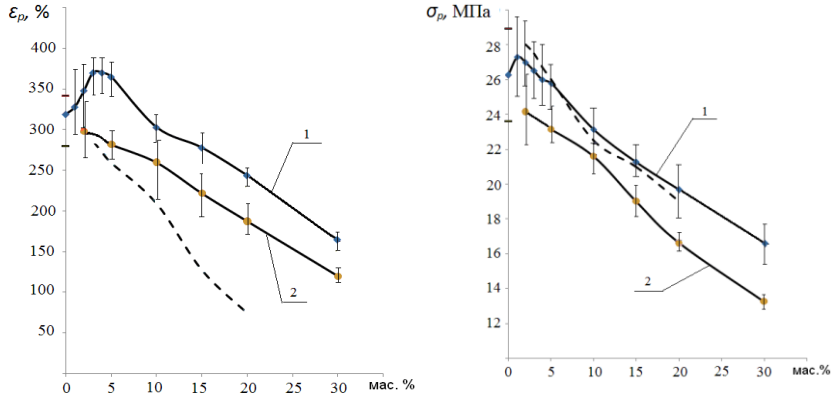
chem88@mail.ru

Перспективным направлением развития полимерного материаловедения является разработка гибридных материалов, содержащих в каркасе полимерной цепи неорганические компоненты – оксифторидные и оксидные стекла, керамику, кристаллические фазы с требуемой термической и радиационной устойчивостью [1–3]. Несмотря на востребованность таких материалов, направление является новым

В настоящей работе получены полимерные композиционные материалы на основе оксифторидного стекла состава (мас. %): $18BaF_2–31SiO_2–19B_2O_3–24BaO–8TiO_2$, $18LiF–31SiO_2–19B_2O_3–24BaO–8TiO_2$ и политетрафторэтилена (ПТФЭ, фторопласт).

Композиционные материалы получали смешением в высокоскоростном смесителе (ω = 3000 об/мин, τ = 30 сек), прессованием образцов-лопаток под давлением 50 МПа с последующим спеканием при температуре 370 ± 5ºС в печи с воздушной атмосферой. Деформационно-прочностные характеристики определяли на универсальной машине Инстрон 3367 (США). Графические данные построены по значениям 10 образцов для каждого процентного наполнения.

Наполнение ПТФЭ следует рассматривать как физическую модификацию полимерной матрицы, в которой частицы наполнителя равномерно распределены по объему полимерной матрицы. При введении в ПТФЭ оксифторидного стекла и увеличении его концентрации наблюдается стандартное уменьшение деформационно-прочностных показателей композитов. Только при малом содержании наполнителя проявляется улучшение деформационно-прочностных свойств на несколько процентов, что характерно и для других композиций.



Концентрационная зависимость относительного удлинения при разрыве (ε_p) и прочности при разрыве (σ_p) композиционного материала на основе ПТФЭ, наполненного:
1 – оксифторидным стеклом с BaF_2;
2 – оксифторидным стеклом с LiF; (---) – коксографитовой мукой.

На графиках для сравнения представлены результаты исследований деформационно-прочностных свойств композиций с

коксографитовой мукой, которые показали, что при низком наполнении (до 2–3 мас. %) фторопластовая матрица упрочняется, хотя величина относительного удлинения при разрыве (ε_p) снижается. При низком процентном содержании оксифторидного стекла, содержащего BaF_2, наблюдается увеличение прочности при разрыве (σ_p) и относительного удлинения при разрыве (ε_p). Применение данного наполнителя положительно сказывается и на сохранении относительного удлинения при увеличении его концентрации. При замене BaF_2 в стекле на LiF зафиксировано ухудшение деформационно-прочностных характеристик.

Литература

1. *Shaulov A.Yu., Berlin A.A.* // Rec. Res. Devel. Polym. Science. 2012. Vol. 11. P.21.
2. *Шаулов А.Ю., Алиев И.И., Люмпанова А.Ю. и др.* // Докл. РАН. 2007. Т. 413, № 2. С. 210.
3. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Алиев А.Д. и др.* // Докл. РАН. 2008. Т. 423, № 2. С. 198.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ СЕНСОРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ PbS, ЛЕГИРОВАННЫХ NH_4I, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА АЗОТА В ВОЗДУХЕ

А. Е. Бездетнова [1], Ю. Г. Шашмурин [1], А. В. Кочнев [1], В. Ф. Марков [1, 2], Л. Н. Маскаева [1, 2]

[1] *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина*

[2] *Уральский институт ГПС МЧС России*

г. Екатеринбург

Bezdetnova_alena@mail.ru

Одна из серьезных экологических проблем в настоящее время – контроль за содержанием в воздухе крупных городов диоксида азота. Перспективными являются газоанализаторы с полупроводниковыми адсорбционно-чувствительными элементами (АЧЭ), действие которых основано на изменении их проводимости при адсорбции газов и паров [1, 2].

Нами исследованы сенсорные свойства гидрохимически осажденных на ситалле пленок сульфида свинца в присутствии 0.22 моль/л NH_4I к NO_2. Пленки получены из цитратно-аммиачной реакционной смеси, их толщина составляла до 320 нм. Содержание NO_2 в воздухе варьировалось в пределах 0–80 мг/м^3.

В настоящем исследовании использовались пленки сульфида свинца, осажденные при добавлении в реакционную смесь NH_4I 0.22 моль/л. Приведем результаты сравнительных исследований по отклику и релаксации сенсорных элементов на основе индивидуальных пленок PbS (далее инд. PbS) и слоев PbS, легированных NH_4I 0.22 моль/л (далее PbS л. NH_4I). По результатам проведенных измерений можно сделать вывод, что для пленок PbS характерно уменьшение сопротивления в присутствии NO_2. Материал дает относительно хороший отклик, однако результаты значительно различаются в зависимости от концентрации добавки NH_4I.

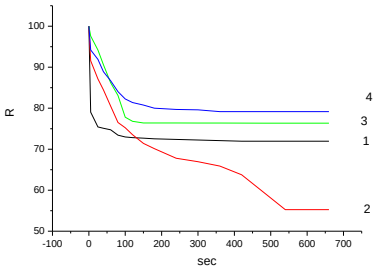


Рис. 1. Зависимости отклика инд. PbS и PbS л. NH_4I 0.22 моль/л к NO_2 [с] 0.08 и 40 мг/м^3: 1– отклик инд. PbS, [с] NO_2 0.08 мг/м^3; 2– отклик PbS л. NH_4I 0.22 моль/л [с] NO_2 0.08 мг/м^3; 3– отклик инд. PbS, [с] NO_2 40 мг/м^3; 4 – отклик PbS л. NH_4I 0.2 моль/л [с] NO_2 40 мг/м^3.

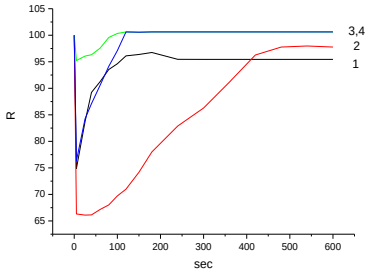


Рис. 2. Зависимости релаксация инд. PbS и PbS л. NH_4I 0.22 моль/л к NO_2 [с] 0.08 и 40 мг/м^3: 1 – релаксация инд. PbS, [с] NO_2 0.08 мг/м^3; 2 – релаксация PbS л. NH_4I 0.22 моль/л [с] NO_2 0.08 мг/м^3; 3 – релаксация инд. PbS, [с] NO_2 40 мг/м^3; 4 – релаксация PbS л. NH_4I 0.22 моль/л [с] NO_2 40 мг/м^3.

Графики представлены в виде зависимости $\Delta R = f(\tau)$. ΔR является изменением относительного омического сопротивления к исходному

(%). На рис. 1 приведена зависимость для отклика инд. PbS и PbS л. NH_4I 0.22 моль/л к NO_2 при содержании 0.08 и 40 мг/м^3. Как видно из рис. 1, отклик, полученный при содержании NO_2 0.08 мг/м^3, данных сенсорных элементов позволяет контролировать содержание NO_2 ниже значения ПДК (2 мг/м^3, [3]).

Установленно, что существует саморелаксация сенсорных элементов при нахождении сенсора в среде свежего воздуха. Из рис. 2 видно, что уже через 2 минуты саморелаксация пленки в некоторых случаях достигает 100 %.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности исследованных пленок для создания на их основе сенсорных элементов для определения NO_2.

Литература

1. *Каттрал Р.В.* Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. 145 с.
2. *Бутурлин А.И.* // Ж. Зарубежная электронная техника. 1983. № 10. С. 3.
3. ГН 2.2.5.1313-03 – ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $Ba_2In_2O_5$ С ДОБАВКОЙ 20–30 мол. % Ba_2InMO_6 (*M* = Nb, Ta)

И. В. Алябышева, Е. С. Матвеев, Н. А. Тарасова, Н. А. Кочетова, И. Е. Анимица

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

egor.matveev@urfu.ru

В последнее время ввиду стремительного уменьшения запасов ископаемого углеводородного сырья актуальной стала проблема поиска новых экологически чистых и возобновляемых источников энергии. Перспективной в этом плане является водородная энергетика, одна из задач которой заключается в поиске и разработке материалов для электролитов топливных элементов. Они должны обладать такими характеристиками как высокая протонная проводимость, химическая и термическая устойчивость,

механическая прочность. Эти материалы также могут быть использованы в других электрохимических устройствах, например, датчиках влажности и приборах дозированной подачи водорода и водородсодержащих газов.

Высокотемпературной протонной проводимостью могут обладать соединения с перовскитоподобной структурой, в частности, к ним относится сложный оксид бария-индия $Ba_2In_2O_5[V_o]_1$ (V_o – вакансия кислорода), имеющий структуру типа браунмиллерита. Особенностью данного оксида является высокая концентрация дефектов в подрешетке кислорода, что, с одной стороны, обеспечивает возможность взаимодействия с парами воды и реализацию протонного переноса в водосодержащей атмосфере, но, с другой стороны, обуславливает низкие значения проводимости из-за эффекта упорядочения большого количества дефектов. Для улучшения транспортных свойств индата бария был успешно применен метод гетерогенного допирования. Показано, что добавка инертного сложного оксида $Ba_2In\mathit{M}O_6$ (M = Nb, Ta) к $Ba_2In_2O_5$ приводит к значительному росту как кислородно-ионной, так и протонной проводимости [1]. Оптимальными значениями проводимости обладают составы с 20–30 мол. % добавки. В настоящей работе детально исследованы их термические и электрические свойства.

Образцы $(1–x)Ba_2In_2O_5{\cdot}xBa_2In\mathit{M}O_6$ (M = Nb, Ta, x = 0.2, 0.3) получены по твердофазной технологии при одновременном синтезе компонентов композита и аттестованы методом РФА. Установлено, что введение добавки $Ba_2In\mathit{M}O_6$ (M = Nb, Ta) приводит к стабилизации тетрагональной модификации структуры $Ba_2In_2O_5$ с разупорядоченным расположением кислородных вакансий уже при комнатной температуре, что для индивидуального соединения наблюдается только при температурах выше 930°C.

Показано, что исследуемые композиционные образцы способны к обратимому взаимодействию с парами воды; степень гидратации пропорциональна содержанию в них кислородно-некомплектной фазы $Ba_2In_2O_5$.

Взаимное распределение компонентов в композитах носит эвтектический характер. Температура эвтектики составляет 1355°C для системы $Ba_2In_2O_5$–Ba_2InNbO_6 и 1397°C для $Ba_2In_2O_5$–Ba_2InTaO_6.

Установлено, что исследуемые композиты имеют значения электропроводности на 2–3 порядка выше, чем индивидуальные фазы. Дифференциация проводимости на составляющие показала, что в сухой атмосфере образцы являются преимущественно кислородно-ионными проводниками, во влажной атмосфере ниже 500°C доминирует протонный перенос (число переноса t_{H+}~75 %).

Показано, что образцы $(1–x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InMO_6$ более устойчивы в атмосфере влажного углекислого газа по сравнению с $Ba_2In_2O_5$, который в этих условиях быстро деградирует с образованием карбоната бария $BaCO_3$ и оксида индия In_2O_3. Вероятно, причиной большей стабильности композитов является возникновение кинетических затруднений в процессе взаимодействия из-за присутствия стабильной к CO_2 фазы Ba_2InMO_6.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00285 мол_а).

Литература

1. *Алябышева И.В.* // Междунар. науч. журн. «Альтерн. энерг. экол.». 2011. № 6. С. 21.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (R = Cr, Fe, In, Bi)

Ж. Д. Ангархаев [1], Ю. Л. Тушинова [1, 2], Б. Г. Базаров [1, 2]
[1] *Бурятский государственный университет*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
г. Улан-Удэ
angarkhaev1995@mail.ru

В последние годы группа тройных молибдатов с различной комбинацией катионов быстро пополняется в результате интенсивных исследований соответствующих систем. Определены кристаллические структуры многих выявленных молибдатов, охарактеризованы их свойства, в том числе важные с практической точки зрения.

В настоящей работе установлен характер фазовых равновесий в тройных солевых системах Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (R = Cr, Fe, In, Bi) в субсолидусной области. Получены соединения следующих составов: $Cs_5RHf(MoO_4)_6$ (R = Cr, Fe, In, Bi), $Cs(RHf_{0.5})(MoO_4)_3$ (R = Fe, Cr), $Cs_2BiHf_2(MoO_4)_{6.5}$. Тройные молибдаты $Cs_5RHf(MoO_4)_6$ (R = Cr, Fe, In) изоструктурны $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$ (гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3$, Z = 2) [1], $Cs_5BiZr(MoO_4)_6$ кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}c$, Z = 6); структурным аналогом $Cs(RHf_{0.5})(MoO_4)_3$ (R = Cr, Fe) является $Cs(AlZr_{0.5})(MoO_4)_3$ (тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}$, Z = 6) [2].

С учетом образования новых тройных молибдатов и особенностей фазообразования в ограняющих системах проведена триангуляция рассмотренных систем и показано, что по характеру фазообразования их можно разделить на две группы: 1) Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (R = Cr, Fe, In); 2) Cs_2MoO_4–$Bi_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$.

Литература

1. *Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Цырендоржиева А.Д. и др.* // Журн. структ. химии. 2004. Т. 45, № 6. С. 1038.
2. *Намсараева Т.В.* Автореф. дис. … канд. хим. наук. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2010. 22 с.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{13-x}A_xMo_{5-y}B_yO_{34\pm\delta}$ (*A* – Ba, Mn; *B* – Fe, W)

К. В. Аришина, З. А. Михайловская

Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
arishina.ksenya@mail.ru

Работа посвящена исследованию структуры и свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$. Матричное соединение содержит в своей структуре уникальные для оксидов колончатые фрагменты $[Bi_{12}O_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси *y*, окруженные кислородно-

молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута [1, 2]. $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии (Т), переходя при 310°С в устойчивую моноклинную (М) модификацию. Перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок. Целью направленного допирования $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ является увеличение его общей электропроводности и удаление критического для материала фазового перехода. Замещение возможно в позиции молибдена и изолированных атомов висмута. В настоящей работе получены соединения составов: $Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}Fe_yO_{34.5\pm\delta}$ ($y \le 0.35$, $\Delta y = 0.05$); $Bi_{12.7}Mn_{0.3}Mo_{5-y}Fe_yO_{34.5\pm\delta}$ ($y \le 0.3$, $\Delta y = 0.1$); $Bi_{13-x}Mn_xMo_{4.7}Fe_{0.3}O_{34.5\pm\delta}$ ($x \le 0.3$, $\Delta x = 0.1$); $Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}W_yO_{34.5\pm\delta}$ ($y \le 0.5$, $\Delta y = 0.1$).

Образцы синтезированы по стандартной керамической технологии в две стадии (550°С – закалка, 880°С), фазовый состав контролировали методом РФА. Определены рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов висмута. Область гомогенности твердых растворов $Bi_{13-x}Mn_xMo_5O_{34.5\pm\delta}$ ограничена $x \le 0.7$ (до $x = 0.2$ существует Т-модификация, а с увеличением концентрации допанта – М), $Bi_{13}Mo_{5-y}Fe_yO_{34.5\pm\delta}$ однофазны при $x \le 0.35$ (Т-модификация при $x \le 0.2$), $Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}Fe_yO_{34.5\pm\delta}$ однофазны при $y \le 0.3$ (М), $Bi_{13-x}Mn_xMo_{4.7}Fe_{0.3}O_{34.5\pm\delta}$ при $x \le 0.3$ (М). Твердые растворы состава $Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}W_yO_{34.5\pm\delta}$ кристаллизуются в М-модификации до концентрации допанта $y \le 0.5$. Триклинная модификация отвечает пр. гр. $P\bar{1}$, моноклинная модификация – пр. гр. $P2/c$. Методом ДСК и ТГА в образцах $Bi_{13}Mo_{5-y}Fe_yO_{34.5\pm\delta}$ зафиксированы тепловые эффекты, соответствующие переходу из триклинной в моноклинную модификацию у составов с $y \le 0.2$. Изучена морфология и состав поверхности брикетов и порошков методами растровой электронной микроскопии и лазерного светорассеяния, установлено, что размер частиц порошков лежит в пределах 0.1–20 мкм.

Электропроводность сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии. Подобраны эквивалентные схемы ячеек для низко- и высокотемпературной области. Показано существенное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением. Наблюдается небольшое изменение энергии активации проводимости при охлаждении, что говорит о наличии перехода из ВТ моноклинной модификации в НТ моноклинную форму. Выявлены

наиболее перспективные по величине электропроводности образцы. Исследована каталитическая активность избранных образцов в реакциях селективного окисления непредельных углеводородов по двойным связям.

Исходя из достаточно высоких значений электропроводности замещенных молибдатов висмута, можно утверждать, что исследованные соединения проявляют себя как перспективные электролиты в средней области температур. Благодаря малой пористости керамики и отсутствию критического для материала фазового перехода из триклинной полиморфной модификации в моноклинную, данные электролиты могут быть рекомендованы как материалы мембран электрохимических устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК-7979.2016.3.

Литература

1. *Galy J., Enjalbert R., Rozier P. et al.* // J. Solid State Sci. 2003. Vol. 5, № 1. P. 165.
2. *Vannier R.N.* // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 122, № 2. P. 394.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $Na_2ЭO_4$–$Rb_2ЭO_4$–$In_2(ЭO_4)_3$ (*Э* = Mo, W)

С. В. Асылова [1], А. А. Савина [2], Е. П. Белых [1], Т. С. Спиридонова [1, 2], Е. Г. Хайкина [1, 2]
[1] *Бурятский государственный университет*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
г. Улан-Удэ
bocha_008@mail.ru

Среди известных сложнооксидных соединений с тетраэдрическим анионом особое место занимают тройные молибдаты и вольфраматы, которые известны как твердые электролиты, катализаторы, лазерные, нелинейно-оптические и другие материалы.

Ранее при исследовании твердофазного взаимодействия в системах Na_2MoO_4–Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$ (R – трехвалентный металл) получено и охарактеризовано около 20 новых тройных молибдатов, принадлежащих к 10 структурным типам [1]. Результаты изучения ионопроводящих свойств некоторых из них свидетельствует о перспективности использования этих соединений в качестве основы материалов с высокой ионной проводимостью.

Цель настоящей работы – установление характера фазовых равновесий в субсолидусной области тройных молибдатных и вольфраматных систем, содержащих в своем составе наряду с натрием рубидий и индий.

Исследование фазообразования в указанных системах проводили рентгенографически в интервале температур 400–600°С с шагом 20–30°С.

Установлено, что системы $Na_2ЭO_4$–$Rb_2ЭO_4$–$In_2(ЭO_4)_3$ ($Э$ = Mo, W) являются фазообразующими и характеризуются образованием в случае $Э$ = W одной, в случае $Э$ = Mo – тремя промежуточными фазами.

Соединение переменного состава $Na_{13-3x}Rb_{11}In_{2+x}(MoO_4)_{15}$ структурно близко аналогичным молибдатам, ранее обнаруженным в системах Na_2MoO_4–Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$ (R = Bi, Tm, Yb, Lu, In). Тройной молибдат $Na_3Rb_3In_2(MoO_4)_6$ изоструктурен низкотемпературной форме цезиевого аналога, но по данным дифференциально-сканирующей калориметрии не имеет высокотемпературной модификации и плавится инкогруэнтно при 622°С. Строение фаз ориентировочного состава $Na_{25}Rb_8In_5(ЭO_4)_{24}$ по данным РФА относится к структурному типу аллюадита (Na, Ca)(Fe, Mn, Mg)$_3$(PO$_4$)$_3$ [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-03-00510 и 17-03-00333).

Литература

1. *Савина А.А.* Дис. … канд. хим. наук. Улан-Удэ, 2013. 169 с.
2. *Moore P.B.* // Amer. Miner. 1971. Vol. 56, № 11–12. P. 1955.

НОВЫЕ ИНГИБИТОРЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОНОМЕРОВ

Л. З. Ахмадеева, О. М. Трифонова, И. Г. Ахметов
ПАО «Нижнекамскнефтехим»
TrifonovaOM@nknh.ru

Выпуск конкурентоспособной продукции – одна из приоритетных задач ПАО «Нижнекамскнефтехим». Это достигается стабильной и эффективной работой как в целом производства, так и отдельных узлов и установок. Улучшению технико-экономических показателей производств дивинила, изопрена, стирола способствует использование правильно подобранных технологий ингибирования побочных процессов.

В ПАО «Нижнекамскнефтехим» разработаны комплексные технологические решения, направленные на ингибирование процессов термополимеризации и смолообразования непредельных соединений, гидролиза экстрагентов при производстве широкого спектра мономеров. Изменение состава сырьевых фракций, модернизация производств, экологические аспекты приводят к необходимости дальнейшего повышения эффективности ингибирующих композиций. Для решения поставленных задач специалистами Научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим» разработаны эффективные, экономически выгодные ингибиторы ИТ-100, ИТ-200, ИТ-210, ИТ-300, ИТ-500, ИТ-600, использование которых позволит снизить потери мономеров, увеличить межремонтный цикл работы технологического оборудования, уменьшить влияние негативных факторов на окружающую среду. Кроме того, в результате совместной работы с ООО «Фосфорос» разработаны ингибиторы термополимеризации «ИТП-20» и гидролиза диметилформамида «Ингидрол», которые успешно используются при выделении и очистки мономеров ректификацией.

В докладе будут представлены результаты лабораторных исследований и промышленных испытаний разработанных композиций.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОД-СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

А. Л. Бардамова [1], С. Ц. Ханхасаева [1, 2], Э. Ц. Дашинамжилова [2]

[1] *Бурятский государственный университет*

[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*

г.Улан-Удэ

bardamova@bk.ru

В настоящее время одной из актуальных проблем экологии является защита природных водных объектов от токсичных веществ, содержащихся в сточных водах различных производств. Результаты многолетних наблюдений за динамикой качества поверхностных вод на территории Российской Федерации обнаружили тенденцию к росту их загрязнения. Для очистки сточных вод от различных соединений применяют физико-химические, электрохимические, химические и биологические методы. Одним из перспективных методов является адсорбционный метод, который имеет ряд преимуществ: низкие энергетические затраты, простота аппаратурного выполнения, небольшой расход химических реагентов, отсутствие вторичных загрязнений и возможность многоразового использования сорбентов. Широко применяемые в очистке сточных вод сорбенты, такие как активные угли и синтетические ионообменные смолы, характеризуются большой площадью поверхности и высокой эффективностью очистки. Но они являются достаточно дорогими и имеют малую механическую прочность. Поэтому поиск альтернативных недорогих сорбентов, обеспечивающих достаточное качество очистки сточных вод, представляет научный и практический интерес. К таким сорбентам относятся углерод-силикатные материалы (УСМ), получаемые на основе природных цеолитов и глинистых минералов и различных углеродсодержащих веществ. Они обладают свойствами как активных углей, так и минеральных сорбентов и могут проявлять высокие адсорбционные свойства по отношению к органическим и неорганическим веществам [1].

Целью данной работы является получение углерод-силикатных материалов из бентонитовой глины и изучение их физико-химических свойств. Исходным материалом для синтеза УСМ служила

бентонитовая глина с 80 % содержанием монтмориллонитовой фракции, имеющей химический состав (масс. %): SiO_2 – 65.50, Al_2O_3 – 14.30, Fe_2O_3 – 1.78, MgO – 1.42, CaO – 1.08, K_2O – 0.20, Na_2O – 0.10, FeO – 0.22, MnO – 0.02, TiO_2 – 0.19, P_2O_5 – 0.03, H_2O – 15.60. В качестве органических модификаторов использовались додецилсульфат натрия и арилметановый краситель «кристаллический фиолетовый». Получение углерод-силикатных материалов осуществляли путем пропитки глины раствором органического модификатора, высушивания суспензии глины при комнатной температуре до полного удаления воды и последующей термообработки в атмосфере водяного пара при 300–350°С. При термообработке происходит карбонизация органического модификатора, и образцы УСМ приобретают черную окраску, характерную для углеродсодержащих материалов. Методом ИК-спектроскопии определен состав углеродсодержащей фазы на поверхности частиц глины. По данным низкотемпературной адсорбции азота карбонизация приводит к уменьшению удельной поверхности и изменению характеристик пористой структуры глины. Тестирование адсорбционных свойств УСМ показало, что они обладают большей анионообменной способностью по сравнению с исходной глиной.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-030852 р_а).

Литература

1. *Тарасевич Ю.И.* // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. С. 789.

СИНТЕЗ $LiMgSc(MoO_4)_3$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

С. Ю. Батуева, А. В. Логвинова,
Н. М. Кожевникова, Т. Н. Хамаганова
Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ
tsyretarova@inbox.ru

На протяжении последних десятилетий интенсивно ведутся исследования в области химии сложных оксидов на основе *d*- и *f*-элементов. Молибдаты и вольфраматы редкоземельных

элементов удовлетворяют потребности в люминесцентных, лазерных, сегнетоэлектрических, нелинейно-оптических, ионопроводящих материалах [1]. Большинство люминофоров на основе молибдатов и вольфраматов синтезированы с использованием традиционного твердофазного метода, который является длительным и энергозатратным [2, 3]. Для достижения оптимальных эксплуатационных свойств кристаллофосфоров должны быть достигнуты равномерность фазового состава, одинаковый размер кристаллитов и совершенство их формы. В отличие от классического твердофазного метода, золь-гель метод обладает множеством преимуществ, таких как более высокая степень чистоты, узкое распределение частиц, меньший их размер и сравнительно малые температуры получения [4, 5].

Ранее в системе Li_2MoO_4–$MgMoO_4$–$Sc_2(MoO_4)_3$ было изучено фазообразование, твердофазным методом получен тройной молибдат $LiMgSc(MoO_4)_3$, измерены спектры возбуждения и люминесценции $LiMgSc(MoO_4)_3$: Eu^{3+} [1, 6]. Целью данной работы явилось разработка методики получения $LiMgSc(MoO_4)_3$ золь-гель методом. В качестве комплексообразователя использовали водный раствор лимонной кислоты. Молярное соотношение содержания лимонной кислоты к содержанию ионов металлов составило 2 : 1.

Приготовленные водные растворы исходных солей ($LiNO_3 \cdot 3H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Sc(NO_3)_3$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) и лимонной кислоты тщательно перемешивали и выпаривали до получения прозрачного желтоватого геля. Гель высушивали при 70ºС в течение 10–12 ч, прокаливали ступенчато при 120 и 350ºС с промежуточным перетиранием. Конечная температура отжига составила 600ºС в течение 40–50 час. В результате синтеза получен мелкокристаллический порошок $LiMgSc(MoO_4)_3$. Электронно-микроскопические исследования $LiMgSc(MoO_4)_3$ показали, что размер частиц составляет от ~ 0.1 до 5 мкм.

Идентификацию проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Полученный образец изоструктурен $LiMgIn(MoO_4)_3$ (пр. гр. $P\bar{1}$, Z = 2) [7]. Параметры триклинной ячейки, рассчитанные с использованием пакета программ TOPAS, составили: a = 6.9786(4) Å, b = 8.4474(4) Å, c = 9.756(3) Å, α = 96.96°, β = 106.42°, γ = 101.19°, что согласуется с параметрами $LiMgSc(MoO_4)_3$, синтезированного твердофазным методом [6]. Легирование полученного образца ионами

РЗЭ и сравнение люминесценции образцов, полученных разными методами, будет являться предметом наших дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00149).

Литература

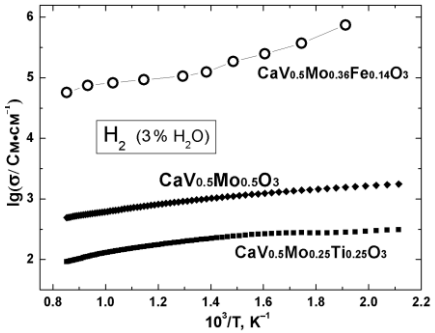
1. *Батуева С.Ю., Еремина Н.С., Кожевникова Н.М. и др.* // Матер. докл. VIII школы-семинара молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона». 2016. Улан-Удэ. С. 230.
2. *Md. Masuqul Haque, Dong-Kuk Kim* // Materials Letters. 2009. Vol. 63. P. 793.
3. *Yuewei Liu, Zijun Wang, Jiuping Zhong et. al* // Materials Letters. 2014. Vol. 129. P. 130.
4. *Chongfeng Guo, Fei Gao, Lifang Liang et. al.* // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 479. P. 607.
5. *Jinsheng Liao, Dan Zhou, Bin Yang et. al.* // J. Luminescence. 2013. Vol. 134. P. 533.
6. *Кожевникова Н.М., Батуева С.Ю.* // Журн. неорган химии. 2016. № 10. С. 1379.
7. *Хажеева З.И., Мохосоев М.В., Смирнягина Н.Н. и др.* // Доклады Академии наук. 1985. Т. 284, № 1. С. 128.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТОТЭ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННОГО ВАНАДАТ-МОЛИБДАТА КАЛЬЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

С. А. Беляков, С. Н. Шкерин
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
bca2@mail.ru

Среди устройств прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) выгодно отличаются индифферентностью к топливу, когенерацией тепла и водорода в виде синтетического топлива для

других устройств. Увеличение ресурса работы топливного элемента требует понижения его рабочей температуры. Это становится возможным при использовании электролитического материала на основе замещенного галлата лантана $La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{2.85}$ (LSGM) со структурой перовскита, имеющего высокую кислород-ионную проводимость в диапазоне температур 600–800°C. Анодные материалы, разработанные для ячеек с электролитом на основе диоксида циркония (YSZ), химически неустойчивы в контакте с LSGM, что ставит задачу поиска новых электродных материалов. Среди альтернатив особое внимание привлекают различные молибдаты со структурой перовскита, которые обладают смешанной электронной и кислород-ионной проводимостью. Поскольку чистые молибдаты щелочноземельных катионов $AMoO_3$ (A = Ca, Sr) имеют крайне низкую устойчивость при высоких температурах в восстановительных атмосферах, основные усилия были направлены на стабилизацию молибдена в решетке перовскита в четырехзарядном состоянии при помощи добавления в B-подрешетку катиона пониженной валентности (Mg, Co, Ni, Fe, V).



Электропроводность замещенных молибдатов кальция.

За счет комбинации ванадия и молибдена в $CaV_{0.5}Mo_{0.5}O_{3-\delta}$ удается повысить устойчивость структуры перовскита относительно чистых ванадата и молибдата кальция при высоких температурах в восстановительных условиях. Однако материал претерпевает фазовый переход при повышении $p(O_2)$ более 10^{-14} атм., окисляясь до $CaV_{0.5}Mo_{0.5}O_{3+\delta}$ со структурой шеелита. Также в сильно-восстановительных условиях существуют случаи частичного разложения $CaV_{0.5}Mo_{0.5}O_{3-\delta}$ с восстановлением молибдена

до металлического состояния. Таким образом, целью настоящей работы является исследование влияния замещения молибдата кальция катионами ванадия, титана и железа на стабильность перовскитной структуры в восстановительной атмосфере, термические и электрические свойства.

В данной работе растворным методом были синтезированы ванадий-, титан- и железозамещенные молибдаты кальция, определена область существования твердых растворов. Для изучаемых соединений показана химическая совместимость с такими широко используемыми твердыми электролитами, как иттрий стабилизированные диоксид циркония (YSZ) и цирконат бария, а также стронций- и магнийзамещенный галлат лантана (LSGM). Для изучаемых соединений проведены измерения электропроводности четырехзондовым методом на постоянном токе, коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) дилатометрическим методом и термо-ЭДС. Показано, что замещение молибдена в $CaV_{0.5}Mo_{0.5}O_{3-\delta}$ титаном и железом приводит как к смещению $p(O_2)$ перехода шеелит – перовскит, так и к изменению величины электропроводности, как показано на рисунке.

Работа выполнена с применением оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ БРОМИДОВ И МОЛИБДАТОВ НАТРИЯ И ЦЕЗИЯ И ПОИСК НИЗКОПЛАВКОГО СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Н. С. Бертасова, Е. Г. Данилушкина, И. К. Гаркушин
Самарский государственный технический университет
n-bertasova@mail.ru

Соли галогенидов и молибдатов используют в качестве электролитов для среднетемпературных источников тока и теплоаккумулирующих веществ. Построение фазовых диаграмм

имеет большое значение для поиска и синтеза новых соединений и смесей [1].

Целью работы является поиск низкоплавких составов. Для достижения цели исследования проведено разбиение трехкомпонентной взаимной системы и экспериментальное изучение ее стабильных элементов.

Квадрат составов системы Na, Cs || Br, MoO_4 приведен на рис. 1. Элементы огранения системы изучены ранее [23]. В точке К протекает реакция обмена: $2\,NaBr + Cs_2MoO_4 \leftrightarrow 2\,CsBr + Na_2MoO_4$. Стабильной является диагональ $CsBr–Na_2MoO_4$, которая разбивает квадрат составов системы на два стабильных треугольника: $CsBr–Cs_2MoO_4–Na_2MoO_4$ и $CsBr–NaBr–Na_2MoO_4$.

Экспериментальные исследования проведены методом ДТА, эталонным веществом является Al_2O_3, масса навески равна 0.4 г [4].

Экспериментально изучена стабильная диагональ $CsBr–Na_2MoO_4$ (рис. 2). Определены характеристики эвтектической точки е428 (CsBr 40 %, Na_2MoO_4 60 %). Для экспериментального изучения в стабильном треугольнике $CsBr–NaBr–Na_2MoO_4$ исследован разрез АА'.

Установлено наличие тройной эвтектической кристаллизации (E_1 = 428), найдено направление на тройную эвтектическую точку. Исследованием разреза $CsBr–E_1$, исходящего из вершины CsBr, найден состав тройной эвтектической точки: E_1 428, CsBr 37 % экв., Na_2MoO_4 47 % экв., NaBr 16 % экв.

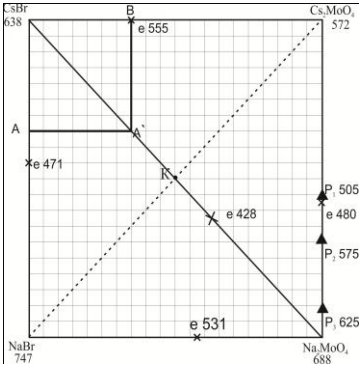


Рис. 1. Квадрат составов системы Na, Cs || Br, MoO_4.

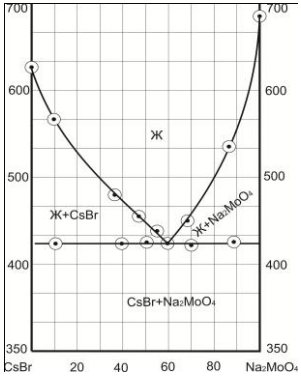


Рис. 2. Стабильная диагональ $CsBr\text{-}Na_2MoO_4$.

Аналогично проведено экспериментальное изучение стабильного треугольника $CsBr–Cs_2MoO_4–Na_2MoO_4$. Исследованы разрезы A'B и $CsBr–E_2$ и определены характеристики тройной эвтектической точки: E_2 421: CsBr 29 % экв., Na_2MoO_4 53 % экв., Cs_2MoO_4 18% экв.

Для эвтектических составов экспериментально определена энтальпия плавления: $\Delta H_{(E1)}$ = 24.4536 кДж/моль, $\Delta H_{(E2)}$ = 23.4694 кДж/моль [5].

Найденные эвтектические составы могут быть рекомендованы в качестве электролитов для среднетемпературных источников тока и теплоаккумулирующих веществ.

Литература

1. *Гаркушин И.К., Истомова М.А.* Словарь-справочник по физико-химическому анализу. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2011. С. 255.
2. *Дворянова Е.М., Данилушкина Е.Г., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К.* // Матер. XIII Всерос. конф. по термич. анализу. Самара: Изд-во Самарск. гос. арх.-стр. акад. 2003. С. 52.
3. *Искендеров Э.Г.* //Журн. неорган. химии. 2007. № 3.
4. *Гаркушин И.К., Истомова М.А., Демина М.А., Колядо А.В.* Курс физико-химического анализа. Уч. пособие. Самара: Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 2013. С. 352.
5. База данных Термические константы веществ. Интернет-ресурс: edu.ru.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА СВИНЦА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ И СЕРЕБРА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А. Е. Бобылев

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н .Ельцина, г. Екатеринбург

boblv@e1.ru

В настоящее время актуальна проблема сорбционного извлечения палладия и серебра из растворов активации диэлектриков и растворов серебрения в микроэлектронике, солевой состав которых довольно сложен [1, 2]. Использование для сорбции

Pd и Ag наиболее распространенных ионообменных смол затрудняется их низкой селективностью. По этой причине предлагается концентрация палладия и серебра из водных растворов сложного солевого состава сорбентом КУ-2×8, модифицированным частицами PbS (КУ-2×8−PbS), ввиду его высокой селективности по отношению к халькофильным металлам [3].

На рис. 1 и 2 представлены выходные кривые сорбции Ag и Pd сорбентами КУ-2×8 и КУ-2×8−PbS из растворов, содержащих 0.1 М соли натрия.

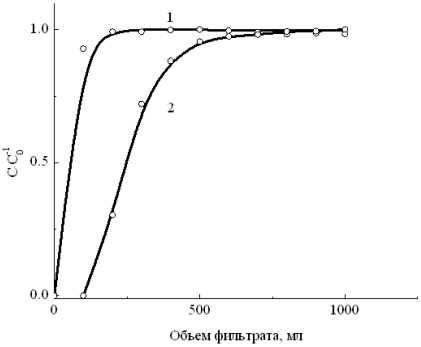


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции Pd (II) из 0.005 М раствора $PdCl_2$ с добавкой NaCl 0.1 М на КУ-2×8 (1) и на КУ-2×8–PbS (2).

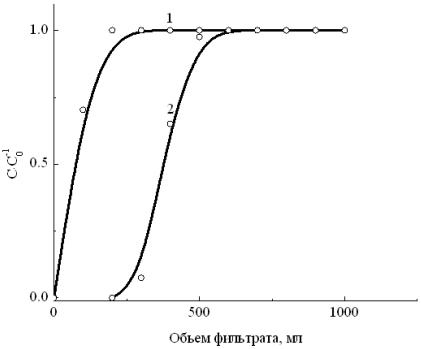


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции Ag из 0.01 М раствора $AgNO_3$ с 0.1 М фоновой добавкой $NaNO_3$ на КУ-2×8 (1) и на КУ-2×8–PbS (2).

Установлено, что емкость «до проскока» сорбента КУ-2×8−PbS при извлечении Pd (II) из 0.1 М раствора хлорида натрия составила около 0.51 ммоль·г$^{-1}$, в то время как для катионита КУ-2×8 этот показатель практически равен нулю. Емкость композиционного сорбента по палладию (II) составила 1.15 ммоль·г$^{-1}$.

Сравнительные результаты сорбции Ag на катионите КУ-2×8 и на сорбенте КУ-2×8−PbS из 0.01 М раствора $AgNO_3$ с 0.1 М фоновой добавкой $NaNO_3$ представлены на рисунке 2. Значения ДСЕ и ПДСЕ при извлечении серебра сорбентом КУ-2×8−PbS составляют 1.99 и 3.29 ммоль·г$^{-1}$, соответственно, в то

время как для КУ-2×8 ДОЕ практически равно нулю и ПДОЕ составляет лишь 0.30 ммоль·г$^{-1}$.

Литература

1. *Еремина А.О., Головина В.В., Соболев А.А., Чесноков Н.В.* // Журнал Сибирского федерального университета. Сер. Химия. 2015. № 8. С. 541.
2. *Шаулина Л.П., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П. и др.* // Вестн. БГУ. 2015. № 3. С. 26.
3. *Бобылев А.Е., Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15, № 3. С. 238.

МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ СИНТЕЗА ФЕРРИТА ИТТРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

Н. И. Бойков, Е. В. Томина, В. Д. Чуркин, О. В. Иванова, В. С. Пузенко

Воронежский государственный университет

boykov-hfmm@bk.ru

Одним из перспективных направлений материаловедения является создание эффективных магнитоэлектрических ферритов с использованием новых методов. Ферриты демонстрируют одновременное наличие диэлектрических и магнитных свойств и служат, в частности, основой для разработки многофункциональных приборов в СВЧ-технике [1].

Объектом исследования в данной работе является наноразмерный ортоферрит иттрия, легированный ионами кобальта.

Синтез $YFeO_3 : Co\,(10\,\%)$ проводился под воздействием микроволнового излучения мощностью 700 Вт в течение 10 минут из растворов солей в эквивалетном соотношении по следующему уравнению:

$$Fe(NO_3)_3 + 0.8\,Y(NO_3)_3 + 0.2\,Co(NO_3)_2 + NaOH + 2\,H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Co_{0.2}Y_{0.8}FeO_3 + NaNO_3 + HNO_3$$

Гидроксид натрия добавлялся в таком количестве, чтобы pH раствора соответствовал значению 7. Образовавшийся коричневый осадок промывался дистиллированной водой и отделялся центрифугированием. После сушки порошок отжигался в муфельной печи в течение двух часов при температуре 700°C. На рис. 1 приведена дифрактограмма $YFeO_3:Co\,(10\,\%)$. Образец является практически однофазным, на дифрактограмме присутствует 2 пика слабой интенсивности, соответствующих фазе феррита со структурой граната ($Y_3Fe_5O_{12}$). По результатам РФА видно, что какие-либо фазы, содержащие кобальт, отсутствуют. Это может свидетельствовать о встраивании ионов кобальта в решетку феррита.

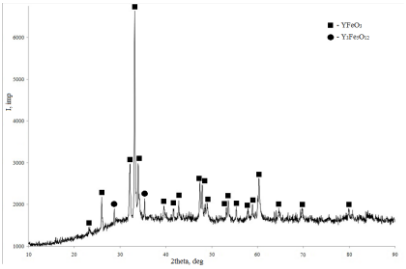


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма $YFeO_3$: Co (10 %).

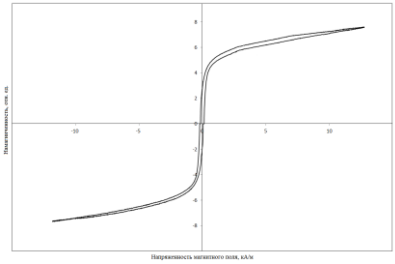


Рис. 2. Магнитный гистерезис образца $YFeO_3$: Co (10 %).

Исследованием магнитных свойств (рис. 2) установлено, что нанопорошок ортоферрита иттрия, легированного кобальтом (10 %), характеризуется низкой коэрцитивной силой (H_c = 150 А/м) и является магнитомягким материалом. Анализ петли гистерезиса показывает, что при незначительном наложении внешнего магнитного поля намагниченность резко возрастает примерно до значения 4 отн. ед., и достигает максимальной величины (M_s= 7.5 отн. ед.) в поле 12.5 кА/м.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00022).

Литература

1. *Кумеков С.Е., Саухимов А.А., Мартиросян К.С.* // Вестник КазНТУ. 2015. № 3. С. 249.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $YFe_{1-x}Co_xO_3$ В СИСТЕМЕ Y–Fe–Co–O

А. В. Брюзгина, А. С. Урусова, В. А. Черепанов
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
anna.bryuzgina@mail.ru

Образцы для исследования получены по стандартной керамической и глицирин-нитратной технологиям. Отжиг образцов проводили при температуре 973–1373 К на воздухе. По результатам РФА построен разрез фазовой диаграммы Y–Fe–Co–O при 1373 К на воздухе.

В зависимости от температуры изучена структура и термодинамическая стабильность твердого раствора на основе феррита иттрия $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$.

По результатам РФА установлено, что замещение железа на кобальт привело к образованию твердого раствора $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$, который подобно незамещенному ферриту иттрия был описан в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pnma*). Кристаллическая структура изучаемых оксидов подтверждена методом просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что граница растворимости кобальта в феррите иттрия с увеличением температуры уменьшается.

Более подробно изучен ряд твердых растворов $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$ ($0 \le x \le 0.45$), синтез которых проводился при 1373 К на воздухе. Методом ТГА получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры (Т = 298–1373 К) на воздухе. Показано, что введение кобальта в позиции железа в $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$ ($0 \le x \le 0.45$) приводит к незначительному уменьшению содержания кислорода в образцах. Из данных относительного линейного расширения частично замещенных ферритов рассчитаны коэффициенты термического расширения, значения которых варьируются от 10.56 до 14.87 КТР $\times 10^6$, $К^{-1}$ при 298–650 К и от 11.14 до 21.80 КТР$\times 10^6$, $К^{-1}$ при 650–1373 К. С ростом температуры общая электропроводность $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_{3\pm\delta}$ заметно увеличивается начиная с 800 К и достигает значения 19.28 См/см при 1373 К.

РАЗБИЕНИЕ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li, Na || Cl, VO_3, CrO_4

Е. А. Бузгон, Т. В. Губанова, И. К. Гаркушин
Самарский государственный технический университет
Ekaterina.buzgon@mail.ru

Изучение фазовых диаграмм позволяет выявлять процессы, протекающие при плавлении и кристаллизации сплавов, устанавливать фазы, находящиеся в равновесии при данных термодинамических условиях, а также определять характеристики – составы и температуры плавления, важных в прикладном отношении композиций.

Цель работы – поиск стабильных элементов четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na || Cl, VO_3, CrO_4. Необходимой информацией для разбиения многокомпонентной системы является определение положения стабильных секущих элементов в системах низшей размерности (рис. 1) [1].

В двухкомпонентной системе Li_2CrO_4–Na_2CrO_4 образуется соединение инконгруэнтного типа плавления (D).

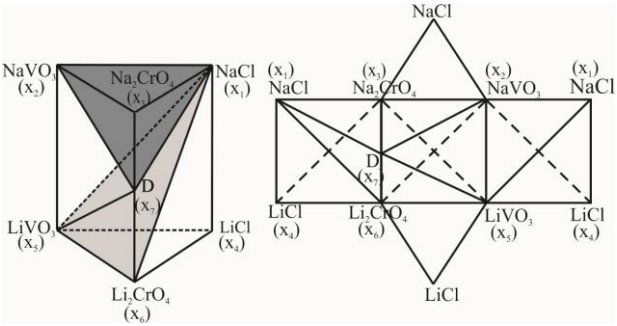


Рис. 1. Остов и развертка призмы составов системы Li, Na || Cl, VO_3, CrO_4

Исходные данные по разбиению элементов огранения тройных и тройных взаимных систем заносим в матрицу смежности четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na || Cl, VO_3, CrO_4 (таблица).

Составляем логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин, число которых зависит от числа компонентов и образуемых ими химических соединений: $(x_2+x_4)(x_2+x_6)(x_3+x_4)(x_3+x_5)(x_3+x_6)(x_4+x_7)$. (1)

После всех преобразований с учетом закона поглощения выражение (1) приобретает вид: $x_2x_3x_4 + x_3x_4x_6 + x_4x_5x_6 + x_2x_3x_7$. (2)

Матрица смежности системы Li, Na || Cl, VO_3, CrO_4

	Индексы	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7
NaCl	X_1	1	1	1	1	1	1	1
$NaVO_3$	X_2		1	1	0	1	0	1
Na_2CrO_4	X_3			1	0	0	0	1
LiCl	X_4				1	1	1	0
$LiVO_3$	X_5					1	1	1
Li_2CrO_4	X_6						1	1
D_1	X_7							1

Для каждого произведения (2) выпишем вершины из общего числа вершин политопа и получим произведения символов вершин, отвечающих стабильным элементам – тетраэдрам:

$x_1x_5x_6x_7$ – NaCl–$LiVO_3$–Li_2CrO_4–D;

$x_1x_2x_5x_7$ – NaCl–$NaVO_3$–$LiVO_3$–D;

$x_1x_2x_3x_7$ – NaCl–$NaVO_3$–Na_2CrO_4–D;

$x_1x_4x_5x_6$ – NaCl–LiCl–$LiVO_3$–Li_2CrO_4.

Общие грани каждой пары смежных стабильных тетраэдров определяют 3 стабильных секущих треугольника: NaCl–Li_2CrO_4–$LiVO_3$, NaCl–$LiVO_3$–D, NaCl–$NaVO_3$–D.

Древо фаз системы Li, Na || Cl, VO_3, CrO_4 линейное, состоит из четырех стабильных тетраэдров, связанных между собой секущими треугольниками (рис. 2).

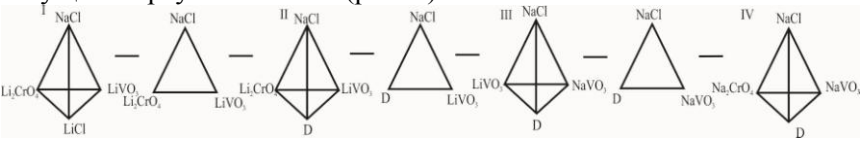


Рис. 2. Древо фаз системы Li, Na|| Cl, VO_3, CrO_4.

Литература

1. *Трунин А.С.* // Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: Изд-во Самар. гос. тех. ун-та, 1997. С. 308.

ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС СИСТЕМЫ Li, K || F, CrO_4

А. В. Бурчаков, Е. М. Егорова, И. М. Кондратюк
Самарский государственный технический университет
turnik27@yandex.ru

Система Li, K || F, CrO_4 является трехкомпонентной взаимной. Общее число индивидуальных компонентов (веществ) системы равно шести (с учетом двух соединений $LiKCrO_4$ и K_3FCrO_4), в системе протекают следующие реакции в точках конверсии:

K_1: $Li_2CrO_4 + 2\ KF \rightarrow K_2CrO_4 + 2\ LiF$;

D_1: $Li_2CrO_4 + K_2CrO_4 \rightarrow 2\ LiKCrO_4$;

D_2: $2\ KF_2 + K_2CrO_4 \rightarrow 2K_3FCrO_4$.

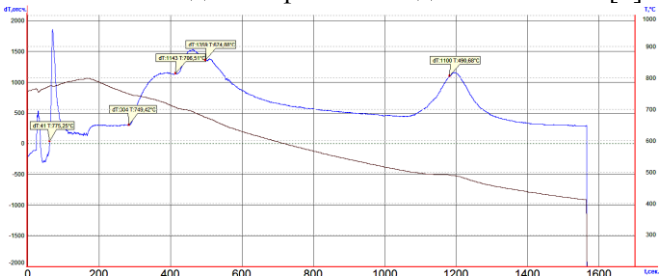
Тогда с учетом этих двух утверждений мерность системы (или компонентность) составит К = ИВ – ЧХР = 6 – 3 = 3 (ИВ – число индивидуальных веществ, ЧХР – число химических реакций). Для системы создана математическая модель химических превращений, базирующаяся на данных о разбиении системы и протекающих в системе химических реакциях. В таблице предложен один вариант решения материального баланса для состава *x*, выполненного с помощью химической модели.

Материальный баланс компонентов системы Li, K || F, CrO_4, рассчитанный на основе химической модели

Вещества	До реакции		После реакции	
	m, г	*x*, экв. %	*m*, г	*x*, экв. %
LiF	0.1	56	0.1200	67
KF	0.1	25	0.0552	14
K_2CrO_4	0.05	8	0.1248	19
Li_2CrO_4	0.05	11		
$LiKCrO_4$	–	–	–	–
Итого:	0.3	100	0.3	100

Проведено повторное экспериментальное изучение трехкомпонентной взаимной системы Li, K || F, CrO_4 (система ранее была изучена в работе [1]). Определены составы и температуры плавления нонвариантных точек. На основе полученных экспериментальных данных построена компьютерная 3D-модель фазового комплекса системы в программе КОМПАС-3D – фазовая

модель системы. Для состава *x* выполнен прогноз кристаллизации фаз при предварительном сплавлении компонентов с помощью фазовой модели. Получена экспериментальная термограмма кристаллизации сплава (рисунок). Относительное отклонение спрогнозированных значений температур кристаллизации фаз по сравнению с экспериментальными не превышало 0.9 %, что свидетельствует о высокой точности методики прогноза в виде связки «химическая модель + фазовая модель» системы [2].



Экспериментальная кривая охлаждения состава *x* системы Li, K || F, CrO_4.

Литература

1. *Бухалова Г.А., Топшиноева З.Н., Ахтырский В.Г.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. С. 235.
2. *Тимошин Д.В.* // Выпускная квалификационная работа. Самара. 2016. 50 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН-СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ГРАФЕНА

А. С. Буинов [1], Б. Ч. Холхоев [1, 2]

[1] *Бурятский государственный университет*

[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*

г. Улан-Удэ

buinov.aleksandr.96@mail.ru

В настоящее время огромный исследовательский интерес представляют полимерные материалы. Спектр их применения достаточно широк, т.к. в зависимости от типа полимерной матрицы

свойства композиционных материалов существенно изменяются. Одним из самых популярных армирующих наполнителей является графен [1], обладающий высокими механическими, электрическими, оптическими, термическими и магнитными характеристиками [2].

Вполне естественно, что функциональность композита, помимо наполнителя, зависит также от полимерной матрицы. Так, в частности, для получения биосовместимых материалов в качестве матрицы может использоваться хитозан. Достоинства хитозана предполагают его применение в получении экологичных упаковочных материалов, систем доставки лекарственных средств, сорбентов и скаффолдов [3].Таким образом, целью данной работы являлось получение электропроводящих композитов на основе хитозана и графена.

Дисперсии графена получали из мультислойного графена (МСГ), синтезированного в режиме термоудара интеркаллированных соединений поли(фторид диуглерода). Дисперсии приготовлены при помощи ультразвуковой обработки (УЗ) в водном растворе поливинилпирролидона (ПВП) с концентрацией 10 мг/мл. Установлено, что оптимальной продолжительностью УЗ-обработки является интервал от 2 до 4 часов. В результате получены стабильные дисперсии графена с концентрацией до 1.2 мг/мл. Результаты ПЭМ показали, что графеновые частицы состоят из 1–4 слоев, а по данным АСМ можно заключить, что латеральные размеры частиц варьировались в интервале 50–400 нм.

В дальнейшем дисперсии использовались для получения полимерных композитов. Пленки формировались методом полива из раствора, при этом для растворения хитозана применялась молочная кислота. Материалы получены в виде непрозрачных, эластичных пленок с содержанием графена 1–4 % (масс.), при этом массовое соотношение хитозана к ПВП составляло 2:1. Композиционные материалы исследованы методами СЭМ, РФА и КР-спектроскопии. Из полученных данных можно сделать вывод, что агломераты на поверхностях пленок не наблюдаются, и наполнитель во всем объеме матрицы распределен гомогенно.

Добавление графена в полимерную матрицу приводит к существенному увеличению электропроводности, достигающей значений $2 \cdot 10^{-2}$ См/см. Кроме того, испытания на механическую прочность показали, что эти композиты обладают улучшенными

физико-механическими характеристиками, в сравнении с образцами без наполнителя.

Таким образом, в результате работы получены стабильные дисперсии графена с концентрацией до 1.2 мг/мл. Получены однородные и эластичные пленки на основе хитозана и графена. Установлено, что материалы обладают высокой электрической проводимостью, а также улучшенными механическими характеристиками, в сравнении с материалами без наполнителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60155мол_а_дк).

Литература

1. *Kim. H., Abdala A.A., Macosko C.W. et al.* // Macromolecules. 2010. Vol. 43. P. 6515.
2. *Rao C. N. R., Biswas K., Subrahmanyam K.S. et al.* // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19. P. 2457.
3. *Muzzarelli R.A.A.* // Carbohydr. Polym. 2009. Vol. 76. P. 167.

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. Р. Говоруха, Н. В. Нефедова, А. Ю. Петров, С. А. Синицин, В. И. Ванчурин
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва
Eugenia.govoruha@yandex.ru

Независимо от способа получения, оксиды переходных металлов, как и природные и искусственные материалы на их основе, в значительной степени тяготеют к самопроизвольному формированию структурных дефектов на поверхности и в объеме кристаллической решетки, а также – к их последующему самоупорядочиванию [1]. Для многих переходных металлов свойственна переменная степень окисления, что ведет к формированию двойных оксидов с высокодефектной структурой шпинели $A^{+2}A^{+3}{}_2O_4$. Для двухкомпонентных оксидов или композиций

более сложного состава характерны не только шпинелеподобная структура $A^{+2}B^{+3}{}_2O_4$, но и перовскитоподобная ABO_3. В обоих случаях формирующиеся структуры тяготеют к сверхдиффузии, которая, в частности, проявляется в полиморфизме и надструктурных взаимодействиях [1]. Комплексный физико-химический анализ исходных соединений и продуктов синтеза в рамках поискового эксперимента обеспечивает многофакторную оптимизацию методик синтеза, что позволяет оперативно проектировать и синтезировать новые функциональные материалы с требуемыми целевыми характеристиками. Экспериментально показано, что структурную, фазовую и термическую устойчивость материалов можно повысить, исключив влияние предыстории исходных соединений на свойства продуктов [2]. Кроме того, предлагаемый подход позволяет улучшить ряд эксплуатационных характеристик синтезируемых материалов, в первую очередь, морфологических и реологических. Авторами разработаны и успешно апробированы методики, реализующие технологию объемного термического расширения. Помимо традиционно используемого термолиза солей органических кислот, в частности, оксалатов требуемых металлов, рассмотрена возможность введения в состав шихты многокомпонентного флюса, представляющего собой смесь аммонийных солей различных органических кислот. Специально рассчитанные высокодисперсные композиции шихты обеспечивают максимально возможную интенсификацию диффузионных процессов непосредственно в процессе контролируемого термолиза, данные эксперимента хорошо согласуются с диффузионными моделями Вагнера и Гинстлинга. Характерной особенностью продуктов синтеза являются искусственно стабилизированные структура и состав агломератов, что подтверждено средствами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Поскольку методика обеспечивает синтез агломератов требуемого размера, продукт синтеза можно адаптировать для эксплуатации в составе различного оборудования. Интересные данные получены для процессов каталитической очистки газовых выбросов различного состава и происхождения, в первую очередь, от монооксида углерода. Разработанное семейство новых оксидных материалов будет востребовано и в других каталитических техпроцессах, в частности, для синтеза аммиака. Новые материалы на основе сложнозамещенных оксидов нетоксичны, биодеградабельны, не содержат дорогостоящих

и/или токсичных компонентов, не нуждаются в техническом обслуживании, утилизации и регенерации, характеризуются увеличенным жизненным циклом, нечувствительны к известным каталитическим ядам и способны адаптироваться к переменным условиям эксплуатации. Активность сопоставима с известными промышленными катализаторами на основе благородных металлов и соединений редкоземельных элементов, либо превышает их, при существенно меньшей стоимости.

Литература

1. *Martin J.W. (Ed*). Concise Encyclopedia of the Structure of Materials. Elsevier. 2007. 465 p.
2. *Andreas Mortensen*. Concise Encyclopedia of Composite Materials. Elsevier. 2nd Ed. 2006. 1050 p.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ BaClI: Eu^{2+}

А. О. Васильковский [1], А. И. Русаков [1], Р. Ю. Шендрик [1, 2], А. А. Шалаев [1, 2], А. К. Субанаков [3]

[1] *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск*

[2] *Иркутский государственный университет*

[3] *Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ*

avasilkovskiy@igc.irk.ru

Неорганические сцинтилляторы используются для регистрации ионизирующего излучения и имеют широкий спектр применения в таких сферах как физика, медицина, геология. Благодаря высокому световыходу, близкому к теоретическому пределу, в последние несколько лет большое внимание исследователей уделяется щелочноземельным галоидным сцинтилляторам [1, 2]. В данной работе рассматриваются вопросы получения монокристаллов BaClI: Eu^{2+}, а так же изучения их сцинтилляционных свойств.

При выращивании кристаллов особое внимание уделялось подготовке сырья. Так как исходные соединения содержат воду, основным этапом перед ростом кристаллов была сушка сырья. Для удаления воды и гидроксильных групп сырье помещали в кварцевую ампулу, и затем производился медленный нагрев при постоянном

вакууме. Режимы сушки сырья выбирались согласно данным дифференциально-сканирующей калориметрии.

Кристаллы выращивались из расплава вертикальным методом Бриджмена в многозонной термической установке. Скорость роста 1 мм/ч и температурный градиент 10°C/см.

Из спектров фотолюминесценции и рентгенолюминесценции видно, что европий входит в кристаллическую решетку BaClI в двухвалентном состоянии. Спектр свечения представляет собой широкую полосу с пиком в 412 нм, что, по литературным данным, соответствует свечению Eu^{2+}. Дальнейшие исследования будут направлены на улучшение оптических характеристик кристаллов и изучение влияния различных концентраций редкоземельных активаторов на сцинтилляционные характеристики кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-02-06514).

Литература

1. *Bourret-Courchesne E.D., Bizarri G.A., Borade R. et al.* // J. Cryst. Growth. 2012. Vol. 352. P. 78.
2. *Gundiah G., Bizarri G., Hanrahan S.M. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2011. Vol. 652. P. 234.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С REDOX-АКТИВНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕСАТОРОВ

Е. Н. Горенская, В. Ф. Бурдуковский
Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ
gorenskaia.elena@mail.ru

Всеобщая потребность в электрических транспортных средствах и портативных электронных устройствах порождает необходимость создания новых технологий сохранения и преобразования энергии. Среди прочих, за счет высокой плотности мощности, высокой скорости зарядки, длительного времени эксплуатации и т.п. все растущий интерес вызывают суперконденсаторы. Особое место занимают разработки материалов для электродов

суперконденсаторов на основе графена. Так, одним из перспективных является ковалентно функционализированный графен redox-активными молекулами [1].

В настоящей работе описывается способ получения на поверхности оксида графена redox-активных бензимидазольных циклов. Такие циклы образуются в результате взаимодействия 3,3’,4,4’-тетрааминодифеноксида с карбоксильными группами ОГ в водной среде в автоклаве при 180°С в течение 12 часов в атмосфере аргона. Образование бензимидазольных фрагментов подтверждено данными ИК-, КР-спектроскопии, ТГА и РФА. Количественное содержание бензимидазольных циклов оценивали по содержанию азота в продукте реакции, которое составляло 13–16 %. Полученные материалы показали высокие значения емкости (до 353 Ф/г), что свидетельствует об их перспективности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00022).

Литература

1. *Ai W., Zhou W., Du Zh. et al*. // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 23439.

ТОКСИЧНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИГУАНИДИНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ТЕПЛОКРОВНЫМ ЖИВОТНЫМ

М. Н. Григорьева, С. А. Стельмах
Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ
gmn_07@bk.ru

Полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) и его соли как дезинфекционные средства применяются давно [1], их биоцидная эффективность доказана и не уступает по своим показателям многим широко используемым препаратам [2]. Однако, чувствительность микроорганизмов к их действию постепенно ослабевает, причем эта тенденция наблюдается для всех используемых для дезинфекции препаратов и обусловлена процессами адаптации. Несмотря на это, существенным достоинством препаратов полигуанидинового ряда является их

строение, модификация которого позволяет регулировать биоцидную активность [3], тем самым открывая широкие возможности создания новых высокоэффективных веществ.

В работе изучена токсичность ряда новых полимеров на основе полигуанидинов как одно из основных требований к использованию дезинфекционных средств.

Ранее [4] установлено, что наибольший интерес с точки зрения антимикробного действия, технологичности синтеза и низкой себестоимости конечного полимерного продукта представляют N-октил- (с высокой степенью замещения: 50 % октильных фрагментов) и N-фенилзамещенные (с низкой степенью замещения: 10 % фенильных фрагментов на одно элементарное звено) производные ПГМГгх. Исходя из этого, для данных образцов, а также сополимера на основе ГМДА:ОМДА:ГГХ (при мольном соотношении 0.5 : 0.5 : 1.0) и ПГМГгх (в качестве образца сравнения) на лабораторных мышах определена среднесмертельная доза (LD50) при пероральном введении (табл.).

Полученные значения среднесмертельной дозы для ПГМГгх сопоставимы с литературными данными [5].

Для замещенных образцов характерно увеличение LD50 по сравнению с ПГМГгх, что делает их более привлекательными с точки зрения безопасности использования.

Сравнительные данные по определению LD_{50}ПГМГгх и его производных различными методами, мг/кг

N	Препарат	LD_{50} по Першину	LD_{50} по Беренсу	LD_{50} по Керберу
1	ПГМГгх	850.0±112.02	850.0±112.02	850.0±112.02
2	N-октилзамещенного ПГМГгх	1150.0±137.40	1166.6±137.40	1150.0±137.40
3	N-фенилзамещенного ПГМГгх	1399.9±120.51	1421.4±120.51	1400.0±120.51
4	Сополимера на основе ГМДА:ОМДА:ГГХ (0.5:0.5:1.0)	1266.4±100.34	1270.0±100.34	1266.7±100.34

Таким образом, согласно требованиям табуляции классов токсичности, все исследованные препараты при внутрижелудочном пути введения относятся к четвертому классу токсичности

($LD_{50} > 300 \leq 2000$ мг/кг), являются малоопасными и не требуют средств защиты при обработке в присутствии пациентов [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Бурятия (проект № 15-43-04205).

Литература

1. *Жук Д.С., Гембицкий П.А., Скворцова Е.К. и др*. Бактерицидное средство // Авт. св. № 247463 СССР / Опубл. 1969.
2. *Ефимов К.М., Гембицкий П.А., Снежко А.Г.* // Дез. дело. 2000. № 4. С. 32.
3. *Стельмах С.А., Базарон Л.У., Могнонов Д.М.* // Журн. прикл. химии. 2010. Т 83, № 2. С. 344.
4. *Стельмах С.А., Гаркушева Н.М., Очиров О.С.* // Успехи совр. естествознания. 2016. № 6. С. 795.
5. *Воинцева И.И, Гембицкий П.А.* Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс, 2009. 304 с.
6. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.3.2630 – 10. 2010.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА V_2O_3@C

Р. С. Городецкий [1, 2], Q. Zhu [3], Г. С. Захарова [1, 2]
[1] *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина*
[2] *Институт химии твердого тела УрО РАН г. Екатеринбург*
[3] *Wuhan University of Technology, Wuhan, China*
rgorodetsky@mail.ru

Оксиды ванадия и их производные вызывают интерес в связи с их перспективным применением в качестве катализаторов и катодных материалов литий-ионных батарей. Для улучшения свойств данных соединений важным аспектом является разработка новых методов их получения.

Разработан и защищен патентом новый гидротермальный метод получения нанокомпозита V_2O_3@C. Проведение реакции в условиях жидкофазного взаимодействия химических ингредиентов обеспечивает равномерное формирование оксидной и углеродной составляющих композита. При этом происходит мягкое восстановление ионов ванадиядо V^{3+}.

Композит V_2O_3@C кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: a = 4.9504 Å, c = 14.0248 Å. Согласно данным СЭМ частицы V_2O_3@C имеют форму пластин с размером частиц 200–300 нм. Методом КР-спектроскопии подтверждено присутствие углерода в композите. В области спектра 1100–1700 $см^{-1}$ наблюдаются две интенсивные линии, характерные для графитоподобного углерода: 1359 $см^{-1}$ (D–линия) и 1592 $см^{-1}$ (G–линия). На кривой ДСК в интервале температур 300–400°C фиксируется сильный экзоэффект, соответствующий окислению углеродной составляющей композита до CO_2. Процесс горения сопровождается убылью массы на 16.37 вес. %, позволяющий оценить содержание углерода в композите. Методом БЭТ определены площадь удельной поверхности V_2O_3@C и преимущественный диаметр пор, равные 25.8 $м^2/г$ и 5 нм, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-ГФЕН Китая (проект № 16-53-53069).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ОКСИДА $Sm_{1.875}Ba_{3.125}FeO_{3-\delta}$

И. Б. Головачев, М. Ю. Мычинко, Н. Е. Волкова
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
heromant1995@gmail.com

Исследование перовскитоподобных фаз состава $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ (*A* – лантаноид, допированный щелочноземельным металлом *A*'; *B* и *B*′ – атомы 3d-металла (Fe,Co)) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Данные сложные оксиды

могут использоваться как кислородные мембраны, электроды топливных элементов и т.д. Цель настоящей работы – изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и общей проводимости перовскитоподобных материалов $Sm_{1.875}Ba_{3.125}FeO_{3-\delta}$ в зависимости от температуры. Образцы синтезировали по глицерин-нитратному методу. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Отжиг образцов проводился при температуре 1100ºС на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Кислородную нестехиометрию (δ) сложного оксида $Sm_{1.875}Ba_{3.125}FeO_{3-\delta}$ изучали методом кулонометрического титрования как функцию температуры (в интервале 700–1100°С) и парциального давления кислорода (от 10^{-7} до 0.21 атм.). Абсолютное содержание кислорода в образце, приведенное к комнатной температуре на воздухе, определяли методом йодометрического титрования.

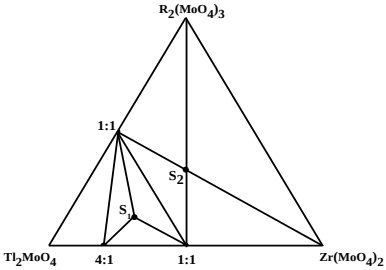
Общую электропроводность и коэффициент Зеебека (коэффициент Термо-ЭДС) оксида $Sm_{1.875}Ba_{3.125}FeO_{3-\delta}$ изучали 4-х контактным методом в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода. Кристаллическая структура сложного оксида $Sm_{1.875}Ba_{3.125}FeO_{3-\delta}$ описана в рамках кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) элементарной ячейки. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что при замещении самария на барий происходит пятикратное увеличение параметра *c* кристаллической решетки относительно параметра кубического перовскита.

ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ В СИСТЕМАХ Tl_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$A(MoO_4)_2$ (*R* = Al, Cr, Fe; *A* = Zr, Hf)

В. Г. Гроссман, **Б. Г. Базаров**
Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ
grossmanv@mail.ru

В продолжение исследований, связанных с изучением фазообразования в тройных солевых системах типа Tl_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$A(MoO_4)_2$ (*R* – трехвалентные металлы, *A* = Zr, Hf), впервые проведено исследование систем Tl_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$A(MoO_4)_2$ (*R* = Al, Cr, Fe; *A* = Zr, Hf). Выявлены и выделены в индивидуальном

состоянии десять тройных молибдатов составов $Tl_5RA(MoO_4)_6$, $TlRA_{0.5}(MoO_4)_3$ (R = Al, Cr; A = Zr, Hf), $Tl_5AlZr(MoO_4)_6$ и $TlAlZr_{0.5}(MoO_4)_3$. На рисунке представлены субсолидусные фазовые диаграммы исследованных систем.



Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем Tl_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (R = Al, Cr, Fe)
S_1 –$Tl_5RZr(MoO_4)_6$ (5 : 1 : 2);
S_2 – $TlRZr_{0.5}(MoO_4)_3$ (1 : 1 : 1).

Индицирование рентгеновских порошкограмм некоторых синтезированных тройных молибдатов проведено по монокристальным данным изоструктурных соединений $TlFeHf_{0.5}(MoO_4)_3$ [1] и $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$ [2] с использованием программы TOPAS-4.

Литература

1. *Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др.* // Изв.АН. Сер. хим. 2012. № 8. С. 1529.
2. *Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Цырендоржиева А.Д. и др.* // Журн. структ.химии. 2004. Т. 45, № 6. С. 1038.

ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ InP В ПРИСУТСТВИИ $BiPO_4$, ВВОДИМОГО ЧЕРЕЗ ГАЗОВУЮ ФАЗУ

Д. А. Гусенкова, И. Я. Миттова, В. Ф Кострюков
Воронежский государственный университет
vc@chem.vsu.ru

При транзитном воздействии хемостимулятора происходит ускоренная передача кислорода компонентам полупроводниковой подложки. Взаимодействие хемостимулятора с полупроводником может протекать по двум механизмам: транзитному и каталитическому. Эффективная энергия активации (ЭЭА) процесса может быть либо ниже, либо выше по сравнению

с таковой для собственного оксидирования. Каталитическое взаимодействие предусматривает быстрое восстановление высокой степени окисления активного вещества. Эффективная энергия активации процесса заметно ниже ЭЭА при собственном оксидировании (синхронный механизм) [1, 2]. Данный метод является эффективным способом создания тонких функциональных пленок на поверхности InP при его термическом оксидировании. Цель работы – изучение термооксидирования InP под воздействием $BiPO_4$, вводимого через газовую фазу.

На первом этапе проводился синтез фосфата висмута. Избран метод, в котором $Bi(NO_3)_3$ и $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ растворяют в небольшом количестве подкисленной азотной кислотой воды в химическом стакане. Затем по каплям приливают воду до тех пор, пока не начнут выделяться микроскопические кристаллики. Кристаллы отделяют от раствора и сушат при 100ºС.

При термооксидировании InP навеску $BiPO_4$ помещали в цилиндрический кварцевый контейнер, крышкой которого служил оксидируемый образец InP. Контейнер устанавливали в печь резистивного нагрева, куда подавался ток кислорода с объёмной скоростью потока 30 л/ч, и образец подвергали термооксидированию в режимах 530 и 550ºС, 60 минут методом доокисления. В работе для экспресс-контроля толщин растущих слоёв использовался одноволновый лазерный эллипсометр ЛЭФ-754, в котором источником излучения служит HeNe лазер с длиной волны излучения, равной 632.8 нм.

Основной прирост пленки происходит в первые 10–15 минут, после чего кинетические кривые выходят на «плато». Для обеих температур имеет место относительное увеличение скорости роста оксидной пленки под воздействием $BiPO_4$ по сравнению с оксидированием эталонного InP. Так, для температуры 530ºС за первые 10 минут прирост оксидной пленки увеличился в 2 раза в сравнении с собственным оксидированием; что касается температуры 550ºС, то прирост пленки увеличился в 1.7 раза. По мере роста времени термооксидирования величина относительного ускорения несколько падает, оставаясь при этом больше 1.5 раза.

Морфология поверхности образца исследовалась методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) на комплексе

нанотехнологического оборудования «УМКА» в режиме постоянного тока.

Морфология поверхности довольно однородна, присутствуют кристаллиты цилиндрической формы со скругленными краями, которые уложены в одном направлении. Высота рельефа составляет около 20 нм. При уменьшении области сканирования, кристаллиты наблюдаются более детально. Они имеют приблизительно одинаковые размеры и располагаются под одним углом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-360595_р_а).

Литература

1. *Миттова И.Я., Томина Е.В., Лапенко А.А., Сладкопевцев Б.В.* // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3, № 2. С. 116.
2. *Миттова И.Я.* // Неорган. материалы. 2014. Т. 50, № 9. С. 948.

НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ $Ca_8MgGd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$

Д. В. Дейнеко [1, 2], И. В. Никифоров [1], А. Е. Савон [3], Д. А. Петрова [1, 4], С. Ю. Стефанович [1], Б. И. Лазоряк [1]

[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
[2] *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН*
[3] *Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына*
[4] *Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина*
г. Москва
deynekomsu@gmail.com

Материалы на основе $Ca_3(PO_4)_2$, допированные катионами-люминофорами из РЗЭ-ряда, привлекли большое внимание в последние годы. Известно, что материалы на основе фосфатов применяются при создании плазменных электронных матриц и ламп, не содержащих ртуть. Ранее было показано, что наиболее используемыми активаторами люминофоров для получения зеленой, красной и синей флуоресценции являются катионы Ho^{3+}, Er^{3+} и Tm^{3+} [1]. Однако сами катионы РЗЭ не могут эффективно

излучать из-за отсутствия соответствия уровней энергии с длиной волны 980 нм и энергии фотонов или низкой эффективности излучения. Именно поэтому для применения ценных люминесцентных свойств РЗЭ необходимо использование матрицы. Трикальций фосфат — это прекрасный материал для матрицы: химически, механически и термически стабилен [2–4].

Описывается процесс переноса энергии $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ в системе витлокитоподобных фосфатов. После поглощении электрона матрицей, происходят безызлучательные переходы и система переходит на $^5D_0$ уровень катиона Eu^{3+}, далее происходит переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$. Кроме того, некоторое количество энергии может перейти на электронные уровни катиона Gd^{3+}, расположенные в вакуумной ультра-фиолетовой области (ВУФ) (такие, как ^6G_J). Затем процесс перехода энергии $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, будет происходить за счет перехода энергии между уровнем ^6P_J катиона Gd^{3+} на ^5I_J уровень Eu^{3+} и последующего безызлучательного перехода на уровень $^5D_0$ катиона Eu^{3+}. Решающую роль в процессе переноса энергии между Gd^{3+} и Eu^{3+} близи ВУФ-области играют более высоко возбужденные 4 *f* мультиплеты катиона Gd^{3+}.

Так же в работе показано, что большее поглощение в ВУФ диапазоне матрицей будет наблюдаться для образцов, содержащих катион Gd^{3+}. Изучен спектр возбуждения, на котором присутствуют линии, отвечающие переходам с уровня $^8S_{7/2}$ на $^6G_{7/2}$, ^6I_J и ^6P_J, которые указывают на существование переноса энергии с Gd^{3+} на Eu^{3+}. При длинах волн 275 нм, то есть в области зоны с переносом заряда (Charge Transfer Band – CTB), возбуждение фотолюминесценции наиболее интенсивно происходит для образца состава $Ca_8MgGd_{0.25}Eu_{0.75}(PO_4)_7$. Такое поведение спектров связано, по-видимому, с большим накоплением энергии и переносом по связям Gd–O, что и ведет к заметному росту в области CTB.

Совместное заселение кристаллографических позиций *M*1–*M*3 катионами кальция, гадолиния и европия, таким образом, влияет на поведение спектров возбуждения фотолюминесценции, заметно повышая интенсивность в области переноса заряда, а также спектров фотолюминесценции, которое проявляется в установленном оптимальном составе и наличии тушения при повышении количества центров свечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00197) и гранта Президента Российской Федерации (проект МК-7926.2016.5).

Литература

1. *Sleight A.W., Huang J.* // Patent 5202891 USA. 1993.
2. *Deyneko D.V., Stefanovich S.Yu., Mosunov A.V. et al.* // Inorg Mater. 2013. Vol. 49, № 8. P. 865.
3. *Beskorovaynaya D.A., Deyneko D.V., Baryshnikova O.V. et al.* // J. Alloys and Comp. 2016. Vol. 674. P. 323.
4. *Deyneko D.V., Morozov V.A., Hadermann J. et al.* // J. Alloys and Comp. 2015. Vol. 64. P. 965.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ Na_2CO_3–$NaHCO_3$–NaF–H_2O ПРИ 25°С

С. Р. Рахмонов, Л. Солиев, И. М. Низомов
Таджикский государственный педагогический университет им С. Айни, Душанбе, Таджикистан
Isokhon@mail.ru

Данная четырехкомпонентная система является составной частью более сложной шестикомпонентной системы $Na, K \| SO_4, CO_3, HCO_3, F–H_2O$. Закономерности фазовых равновесий в ней определяют условия переработки полиминеральных руд, состоящих из сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов натрия и калия, а также жидких отходов промышленного производства алюминия. Сточные воды отделений регенерации криолита алюминиевых заводов содержат фторид, карбонат, гидрокарбонат и сульфат натрия и калия [1].

В данной работе рассматриваются результаты исследования фазовых равновесий и растворимости в четырехкомпонентной системе Na_2CO_3–$NaHCO_3$–NaF–H_2O при 25°С методом трансляции.

Исследуемая четырехкомпонентная система включает следующие трехкомпонентные системы: Na_2CO_3–$NaHCO_3$–H_2O, Na_2CO_3–NaF–H_2O и $NaHCO_3$–NaF–H_2O. Равновесные твердые фазы,

характерные для нонвариантных точек приведенных систем, заимствованы из [3] и представлены в табл. 1. В табл. 1 и далее Е обозначают нонвариантную точку, где показатели степени указывает на компонентность системы, а нижний индекс – на порядковый номер точки. Приняты следующие условные обозначения равновесных твердых фаз: С·10 – $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; Тр – трона $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 10H_2O$; Нх – нахколит $NaHCO_3$; Во – вильомит NaF.

Таблица 1

Фазовые равновесия в нонвариантных точках трехкомпонентных систем, составляющих систему Na_2CO_3–$NaHCO_3$–NaF–H_2O при 25°С

Система	Нонвариантные точки	Равновесные твердые фазы
Система Na_2CO_3–$NaHCO_3$–H_2O	E_1^3	С·10 + Тр
	E_2^3	Тр + Нх
Система Na_2CO_3–NaF–H_2O	E_3^3	С ·10 + Во
Система $NaHCO_3$–NaF–H_2O	E_4^3	Во + Нх

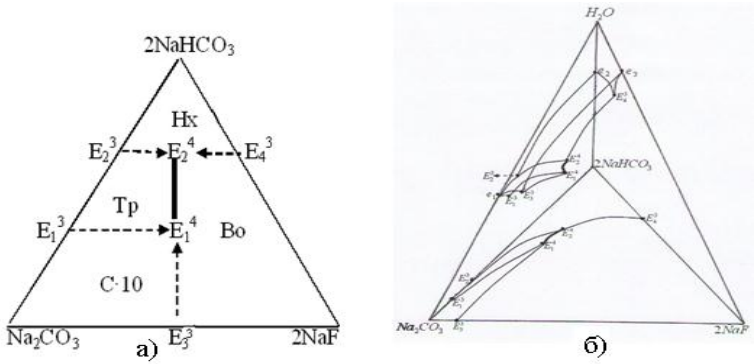
Таблица 2

Растворимость в узловых (нонвариантных) точках системы Na_2CO_3–$NaHCO_3$–NaF–H_2O при 25°С

Нонвариантные точки	Состав насыщенного раствора, масс. %				Фазовый состав осадков
	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	NaF	H_2O	
e_1	22.94	–	–	77.06	С × 10
e_2	–	9.39	–	90.61	Нх
e_3	–	–	3.77	96.23	Во
E_1^3	22.46	2.84	–	74.7	Тр + С × 10
E_2^3	17.62	4.62	–	77.76	Нх + Тр
E_3^3	21.1	–	1.76	77.14	С × 10 + Во
E_4^3	–	7.1	3.47	89.43	Нх + Во
E_1^4	11.28	17.85	2.65	68.22	Тр+С × 10 +Во
E_2^4	10.74	17.1	2.43	69.73	Тр + Нх + Во

На основании данных табл. 1 методом трансляции [2] определены возможные нонвариантные точки уровня четырехкомпонентного состава исследованной системы с последующим построением ее фазовой диаграммы. Методом растворимости подтверждена построенная методом трансляции диаграмма системы Na_2CO_3–$NaHCO_3$–NaF–H_2O при 25°С. В табл. 2 представлены экспериментальные данные по растворимости исследованной системы, а на рисунке – схематическое строение (*а*) и диаграмма растворимости (*б*) этой системы при 25°С, построенная масцентрическим методом [4].

Результаты изучения растворимости системы Na_2CO_3–$NaHCO_3$–NaF–H_2O при 25°С (рис., *б*) показывают, что поле кристаллизации вильомита (NaF) при данных условиях занимает значительную часть диаграммы, что связано с его малой растворимостью. Полученные данные могут быть использованы при регенерации жидких отходов промышленного производства алюминия, содержащих карбонаты, гидрокарбонаты и фториды натрия.



Схематическая диаграмма (*а*) и диаграмма растворимости (*б*) четырехкомпонентной системы Na_2CO_3–$NaHCO_3$–NaF–H_2O при 25°С.

Литература

1. *Мирсаидов У.М., Исматдилов М.Э., Сафиев Х.С.* Проблемы экологии и комплексная переработка минерального сырья и отходов производства. Душанбе: Дониш, 1999. 53 с.

2. *Солиев Л.* Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. М. 1987 г. 28 с. Деп. В. ВИНИТИ АН СССР 20.12.88г. №8990-В 87.
3. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Том 1, кн.1–2. СПб.: Химиздат, 2003. 1152 с.
4. *Горощенко Я.Г.* Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наукова думка, 1982. 264 с.

ЭПОКСИУРЕТАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛОКАРБОНАТОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Е. С. Дудина, К. А. Медведева, Д. Г. Милославский, Е. М. Готлиб, Е. Н. Черезова
Казанский национальный исследовательский технологический университет
glory@mail.ru

Рассмотрены физико-химические и физико-механические свойства эпоксигидроксиуретановых полимеров, полученных на основе эпоксидных и циклокарбонатсодержащих олигомеров при участии отвердителей аминного типа. В качестве источника образования гидроксиуретановых групп в полимерной матрице рассматривались циклокарбонатсодержащие олигомеры, полученные на основе эпоксидированного соевого масла (ЦКСМ) по методике [1]. Конверсия эпоксидных групп в циклокарбонатные составляла 90 %.

В качестве эпоксидного олигомера использована эпоксидно-диановая смола: ЭД-20, отвердитель АФ-2 и аминофенол, полученный по методике [2]. Содержание модификатора в композиции варьировалось в пределах 5–25 %. Количество отвердителя рассчитано, исходя из количества функциональных групп. Влияние дозировки и типа ЦКСМ на адгезионную прочность клеевого соединения иллюстрирует табл. 1. В качестве склеиваемых поверхностей использовали две полосы листового алюминия,

в соответствии с ГОСТ 14759-69. Отверждение проводили при комнатной температуре. Адгезионную прочность клеевого соединения определяли в соответствии с ГОСТ 28840-90.

Показано (табл. 1), что введение ЦКСМ в количестве до 20 %, увеличивает адгезионную прочность клеевого соединения по сравнению с контрольным образцом. При дальнейшем увеличения содержания ЦКСМ-90 роста адгезионной прочности не отмечено.

Количество гель-фракции, определенное методом экстракции из горячего ацетона, не превышало 85 %. В ИК-спектрах отвержденного полимера после 3 суток выдержки наблюдается уменьшение интенсивности пиков, относящихся к эпоксидным (2970 $см^{-1}$) и ЦК (1790 $см^{-1}$) группам. Данные пики фиксируются и по истечении 14 дней, что позволяет говорить о неполной конверсии циклокарбонатных и эпоксидных групп.

Таблица 1

Влияние количества ЦКСМ-90 на адгезионную прочность клеевого соединения Al-Al (без подвода тепла) и содержание гель-фракции (отвердитель АФ-2)

ЭД-20 / ЦКСМ-90, мас. %	Адгезионная прочность, МПа	Содержание гель-фракции, %
100 / 0	2.7	79.4
95 / 5	3.3	80.3
90 / 10	3.4	85.0
85 / 15	4.5	83.9
80 / 20	5.7	79.7
75 / 25	5.6	–

Таблица 2

Влияние количества ЦКСМ-90 на адгезионную прочность клеевого соединения Al–Al (отверждение с подводом тепла: 50°С, 6 часов; отвердитель АФ-2)

ЭД-20 / ЦКСМ-90, мас. %	Адгезионная прочность, МПа	Содержание гель-фракции, %
100 / 0	2.8	79.4
90/10	3.8	86.1
70/25	5.9	88.6

Полученные результаты позволили высказать предположение о необходимости проведения отверждения с подводом тепла для формирования оптимальной пространственной сетки. Экспериментальные данные показали, что повышение температуры отверждения приводит к незначительному увеличению адгезионной прочности.

Литература

1. *Милославский Д.Г., Лиакумович А.Г., Ахмедьянова Р.А. и др.* // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 16, № 9. С. 201.
2. *Медведева К.А., Черезова Е.Н.* // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2011. Т. 14, № 14. С. 201.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ПРИРОДНОГО КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ВСПЕНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Евченко [1], В. В. Дмитриев [1], Н. Н. Клименко [2], Л. М. Делицын [2]

[1] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*

[2] *Объединенный институт высоких температур РАН г. Москва*

anastasiyaevchenko@yandex.ru

Лидирующие позиции на рынке теплоизоляционных материалов занимает пеностекло, благодаря выдающимся эксплуатационным и эколого-гигиеническим свойствам. Однако из-за отсутствия налаженной системы сбора и утилизации стеклобоя и высоких затрат на стекловарение актуальными остаются вопросы получения вспененных материалов, не уступающих по свойствам пеностеклу, на основе более доступного, недефицитного природного и техногенного сырья и снижения энергоемкости технологии.

Для производства вспененных материалов повышенный интерес представляют тонкодисперсные кремнезёмсодержащие сырьевые материалы, частично или полностью аморфизованные. Наиболее

перспективными природными материалами, удовлетворяющими указанным критериям, являются опаловые породы, такие как опока, трепел, диатомит. Среди техногенных материалов наиболее подходящими являются золошлаковые отходы (ЗШО) тепловых электростанций [1].

Целью данной работы является аттестация выбранного кремнеземсодержащего сырья природного и техногенного происхождения; определение возможностей его применения в качестве альтернативной замены стеклобою для синтеза энергоэффективных пеностеклокристаллических материалов.

В качестве объектов исследования выбраны следующие материалы природного происхождения: диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области, трепел Фокинского месторождения Брянской области; и техногенного происхождения: зола-унос Каширской ГРЭС (г. Кашира, Московская область), зола-унос Рефтинской ГРЭС (пос. Рефтинский, Свердловская область), зола из золошлакотвала ТЭЦ-22 (г. Дзержинский, Московская область), золошлак из золошлакотвала Старобешевской ТЭС (Донбасс) и шлак Черепетской ГРЭС (г. Суворов, Тульская область).

С применением современных методов исследования (РФА, ДСК, СЭМ и др.) проведен комплексный анализ химико-минералогического, гранулометрического состава и структуры выбранных природных и техногенных сырьевых материалов.

По результатам рентгенофазового анализа обнаружено, что все исследуемые материалы содержат значительное количество аморфной фазы (более 60 %), что позволяет прогнозировать возможность снижения температуры синтеза пеноматериалов на их основе. Наибольшее количество стеклофазы обнаружено в Инзенском диатомите, шлаке Черепетской ГРЭС и золошлаке Старобешевской ТЭС.

При синтезе пеноматериалов для получения стеклофазы при температуре менее 900°С дисперсность кремнеземсодержащего компонента должна быть менее 100 мкм [2]. По результатам лазерной гранулометрии установлено, что исследуемые диатомит и трепел практически полностью удовлетворяют этому требованию. Золы Каширской, Рефтинской ГРЭС и ТЭЦ-22 более чем на 80 % состоят из фракции менее 100 мкм. Гранулометрический состав золошлаков и шлаков Старобешевской

ТЭЦ и Черепетской ГРЭС на 90 % представлен фракцией более 100 мкм, что означает необходимость включения стадии помола в технологическую цепочку.

Таким образом, благодаря высокому содержанию аморфного кремнезема, высокой дисперсности и наличию тонкой пористой структуры, выбранные материалы могут быть рекомендованы в качестве сырьевых компонентов при синтезе энергоэффективных пеностеклокристаллических материалов.

Литература

1. *Делицын Л.М., Власов А.С.* // Теплоэнергетика. 2010. № 4. С. 49.
2. *Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н.* // Изд-во ТПУ. 2014.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ

В. А. Жигарев [1, 2], А. А. Моронцев [1], М. А. Гусева [1], М. Л. Грингольц [1]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва*

[2] *Московский технологический университет*

Zhigarev_vsv@mail.ru

Одной из проблем мембранного газоразделения является поиск полимерных материалов для мембран, обладающих высокой проницаемостью наряду с высокой селективностью. Путь к таким полимерам можно проложить изучением влияния строения полимера на его газоразделительные свойства. Перспективными объектами исследований для такого пути стали метатезисные полимеры, в частности, полинорборнены с различными заместителями [1]. Среди них привлекательное сочетание газопроницаемости, селективности и химической стабильности показывают именно фторсодержащие полинорборнены [2].

В данной работе с помощью гем-дифторциклопропанирования двойных связей основной цепи метатезисных полимеров получены новые фторсодержащие полинорборнен (ДФПНБ)

и поли(триметилсилилнорборнен) (ДФПНБSi). Исходные полимеры (ПНБ и ПНБSi) были синтезированы путем полимеризации норборнена (НБ) и 5-триметилсилилнорборнена (НБSi) по схеме метатезиса в присутствии Ru-карбенового комплекса Граббса 1-го поколения (рис. 1). Затем было проведено гем-дифторциклопропанирование двойных связей под действием $ClF_2CCOONa$ в среде полярного, высокотемпературного растворителя – метилбензоата ($T_{кип}$ = 199°C), в результате которого происходит декарбоксилирование соли с выделением дифторкарбена ($:CF_2$), присоединяющегося по двойной связи полимерной цепи (рис. 2). Проведению последней реакции мешают как кислород, так и соединения состава H–*X*, среди которых H_2O, т.к. они могут вступать в побочные реакции как с полимером, так и дифторкарбеном. Такие побочные пути реакции были исключены созданием инертной атмосферы аргона, очищенного от следов кислорода.

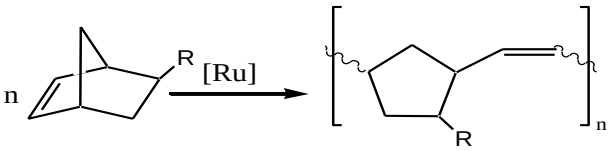


Рис. 1. Получение метатезисных полинорборненов: ПНБ (*R* = H) ПНБSi (*R* = Si*Me*$_3$).

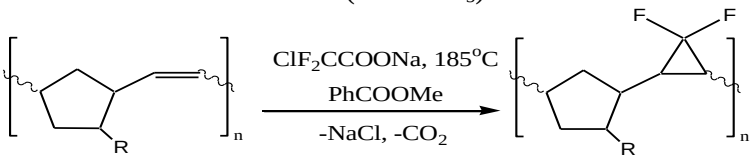


Рис. 2. Гем-дифторциклопропанирование полинорборненов.

В результате исследования найдены условия практически исчерпывающего дифторциклопропанирования двойных связей (85-99 % для ДФПНБSi и ДФПНБ, соответственно) с выходами полимеров 80-95 % при сохранении достаточно высокой молекулярной массы (M_w = 200000 для ДФПНБSi и 450000 для ДФПНБ). Полученные полимеры охарактеризованы методами ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{29}Si-ЯМР, ИК-спектроскопии, ГПХ и ДСК. Изучены их механические свойства. Показано, что новые полимеры обладают хорошими прочностными и пленкообразующими

свойствами, необходимыми для дальнейшего изучения их газоразделительных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-19-01362).

Литература

1. *Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V., Gringolts M.L. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2011. Vol. 80. P. 341.
2. *Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Sterlin S.R. et al.* // Pet. Chem. 2015. Vol. 55. P. 753.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Gd–Sr–Fe–O

Л. В. Зубаткина, Н. Е. Волкова, В. А. Черепанов
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
lada.zubatkina@yandex.ru

Перовскитоподобные оксиды привлекают к себе огромное внимание со стороны большого количества исследователей как перспективные материалы для использования в различных электрохимических устройствах. В связи с этим целью данной работы является исследование фазовых равновесий, изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств индивидуальных соединений, образующихся в системе Gd–Sr–Fe–O.

Согласно результатам РФА закаленных образцов, в системе Gd–Sr–Fe–O при 1100°C на воздухе образуются три типа твердых растворов. Кристаллическая структура феррита стронция $SrFeO_{3-\delta}$ описывается в тетрагональной ячейке (пр. гр. *I*4/*mmm*), а $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ $(0.05 \le x \le 0.30)$ – в кубической (пр. гр. *Pm*3*m*). Рентгенограммы образцов $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ $(0.8 \le x \le 1.0)$, подобно $GdFeO_{3-\delta}$, имеют орторомбическую структуру (пр. гр. *Pbnm*). Образец с соотношением элементов в *A* и *B* подрешетке 2 к 1: $Sr_{1.15}Gd_{0.85}FeO_{4-\delta}$ (пр. гр. *I*4/*mmm*). Ферриты $Sr_{3-z}Gd_zFe_2O_{7-\delta}$

($0 \le z \le 0.30$) имеют тетрагональную ячейку (пр. гр. *I*4/*mmm*). Образец состава $Sr_{1.1}Gd_{1.9}Fe_2O_{7-\delta}$ обладает тетрагональной структурой (пр. гр. *P*42/*mnm*).

Для всех однофазных образцов методом термогравиметрического анализа (ТГА) изучена кислородная нестехиометрия (δ) как функция температуры на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами йодометрического титрования и полного восстановления образцов в токе водорода.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$

И. В. Иванова [1, 2], И. В. Бакланова [2], Р. Ф. Самигуллина[2]
[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина*
[2]*Институт химии твердого тела УрО РАН*
г. Екатеринбург
iwanova.irina21@yandex.ru

Силикат цинка Zn_2SiO_4 со структурой виллемита известен как превосходная матрица для люминофоров и пигментов, благодаря возможности замещения ионов цинка атомами редкоземельных и переходных металлов. Нами были разработаны технологии золь-гель и твердофазного методов синтеза $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$. Золь-гель медьзамещенного силиката цинка был приготовлен при смешении ТЭОС и растворов $Cu(CH_3COO)_2$ и $Zn(CH_3COO)_2$ с последующим отжигом в интервале температур от 900 до 1350°С. Размер частиц этих образцов не превысил 50 нм. Твердофазный синтез проведен по стандартной керамической технологии. Полученные образцы состояли из частиц микронных размеров. Методом РФА (метод Ритвельда) были аттестованы полученные составы $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ (рис. 1), а также определено, что максимальная емкость катионного замещения определяется величиной $x = 0.15$. Температура плавления образцов из области твердого раствора меняется от 1512

(x = 0) до 1500°C (x = 0.15). Определены параметры элементарной ячейки и их зависимость от концентрации Cu^{2+} (рис. 2).

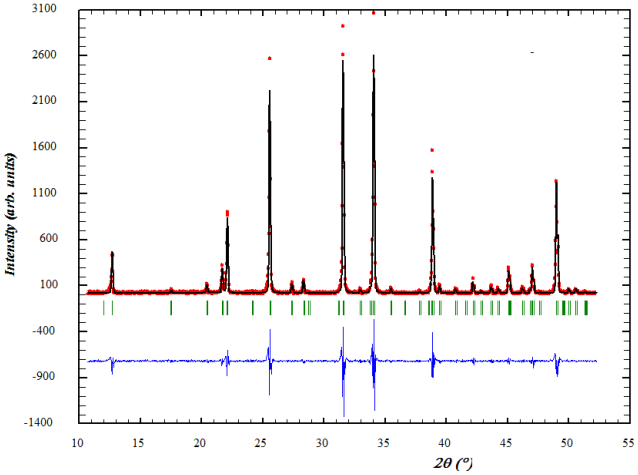


Рис. 1. Рентгенограмма образца состава $Zn_{1.9}Cu_{0.1}SiO_4$.

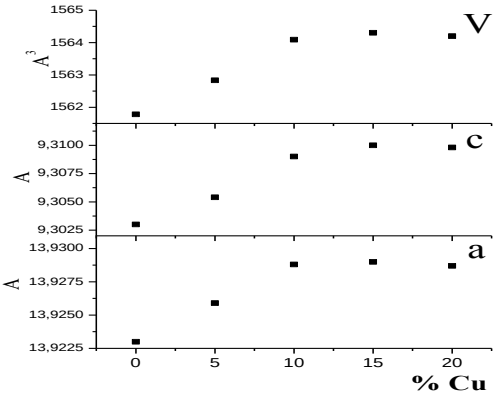


Рис. 2. Зависимость объема и параметров элементарной решетки от концентрации меди.

На спектрах поглощения наблюдаются четыре полосы: 300, 580, 750 и наиболее интенсивная – 1320 нм. Анализ полученных в работе спектров поглощения в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах показал, что для твердых растворов край полосы

поглощения смещается в длинноволновую область относительно чистого Zn_2SiO_4. Согласно расчету, ширина запрещенной зоны образцов составляет 5.3 (x = 0), 3.55 (x = 0.05), 3.4 (x = 0.1), 3.3 (x = 0.15 и x = 0.2) эВ. Наличие интенсивной полосы поглощения в длинноволновой области предполагает необходимость исследования люминесценции в дальней ИК-области, что актуально для прикладных работ в области физиологии и медицины.

Авторы благодарны Т.А. Онуфриевой, С.С. Нохрину и Т.И. Красненко за помощь в поставке эксперимента и обсуждение полученных результатов.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОКОНСОЛИДАЦИЕЙ

М. В. Кислица [1], Э. С. Геворкян [1], В. А. Чишкала [2]
Украинский государственный университет железнодорожного транспорта, г. Харьков
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
Украина
kis-r@mail.ru

Создание изделий из нанокомпозитных материалов является перспективным, так как, благодаря их превосходным характеристикам, востребовано во многих отраслях. С другой стороны, остро стоит вопрос экономии ресурсов при производстве. Учитывая это, нами проводятся исследования по получению изделий на основе различных нанопорошков оксида алюминия, оксида циркония, карбида вольфрама, карбида кремния. Изучено горячее прессование порошков от разных производителей методом прямого пропускания тока [1]. Получены материалы с новым уровнем физико-механических свойств, при этом удалось снизить температуру спекания и время выдержки, что позволяет интенсифицировать процесс получения материалов за счет скорости подъема температуры, понижения самой температуры спекания и времени выдержки. При этом подавляется рост зерна, что в конечном итоге благоприятно сказывается на физико-

механических характеристиках полученных материалов. Многочисленными исследованиями установлено, что наноструктурная керамика обладает уникальными свойствами и эксплуатационными характеристиками [2, 3]. Нанометровые и субмикронные размеры структурных элементов обусловливают повышенную трещиностойкость, прочность и твердость керамики, композитов и потенциально позволяют достичь параметров «*керамической стали*». Важнейшей стадией технологии изготовления нанокерамики является формирование качественных прессований (компактов) заданной формы. Применяемый метод компактирования обеспечивает равномерное распределение плотности в прессовке сложной формы без применения каких-либо пластификаторов, являющихся потенциальными источниками примесей и дополнительной пористости в изделиях, которые запекаются. В прессовке минимизируются внутренние напряжения и макродефекты (расслоение, трещины и т.п.); тем самым исключаются зародыши возникновения таких макродефектов и при спекании прессовок нанокомпозитов.

Экономическая эффективность результатов исследований заключается в повышении качества и эксплуатационных характеристик изделий (пластичности и твердости вместе с прочностью, износостойкостью, равномерностью плотности и т.п.) вследствие формирования наноструктуры в керамике, исключении пластификаторов в технологии, повышении экономичности технологического процесса за счет применения серийного оборудования, сокращении числа операций, энерго- и трудоемкости процесса. Применение метода получения изделий из ультрадисперсных порошков с размером зерна 0.1–0.2 мкм прямым пропусканием тока позволяет получить высокоплотные материалы как из электропроводящих порошков, так и из диэлектрических.

Проведены эксперименты получения инструментальных режущих пластин на основе ZrO_2–SiC(волокна). Спекания проводили в графитовых формах при температуре 1600°С и давлении 30 МПа. Весь процесс нагрева занимал 8–10 мин, то есть скорость подъема температуры составляла 150–200°С/мин. Твердость полученных образцов HRA 91–94, трещиностойкость K_{Ic} = 8–10 МПа $м^{1/2}$, т.е. данный материал не уступает наиболее

популярной инструментальной керамике ВОК 71 (7 % Al_2O_3, 21 % TiC, 9 % ZrO_2), получаемой обычным способом горячего прессования индукционным нагревом.

Литература

1. *Геворкян Э.С.* // Вестн. НТУ «ХПИ». Технология машиностроения. 2004. № 44. С. 162.
2. *Хасанов О.Л.* // Огнеупоры и техническая керамика. 2001. № 1. С. 41.
3. *Хасанов О.Л.* // Конструкции из композиционных материалов. 2001. № 4. С. 4.

БИОПОЗИТИВНЫЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Н. Н. Клименко, Н. Ю. Михайленко, А. С. Чайникова, А. В. Закалашный

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

klimenko.muctr@gmail.com

В настоящее время определяющим фактором развития строительного материаловедения является создание ресурсо- и энергоэффективных материалов и технологий и их внедрение в промышленное производство. Наиболее перспективны материалы, обладающие выдающимися эксплуатационными свойствами, экономически эффективные и экологически безопасные (биопозитивные), то есть не оказывающие негативного воздействия на здоровье человека и состояние окружающей среды.

К критериям оценки экологичности строительных материалов относят: возобновляемость сырьевых материалов; низкие энергетические затраты и минимальное загрязнение биосферы на стадиях добычи и подготовки сырья, производства, эксплуатации и утилизации строительных материалов [1]. С этой точки зрения большой интерес для стройиндустрии представляют безобжиговые материалы на основе недефицитного и техногенного сырья, производство которых имеет обширную сырьевую базу, доступную

в различных регионах, способствует утилизации побочных промышленных отходов, не требует высокотемпературной обработки, не сопровождается выбросами CO_2 и образованием парниковых газов.

Разработанные в РХТУ им. Д.И. Менделеева безобжиговые высококремнеземистые композиционные материалы (ВКМ) [2] на основе недефицитного местного сырья, отходов промышленности и неорганического связующего (натриевое жидкое стекло) являются перспективными строительными материалами в материаловедческом, строительно-техническом, промышленно-технологическом, экономическом и экологическом аспектах.

Одним из путей совершенствования материалов в направлении повышения биопозитивности является использование в качестве сырья недефицитных, то есть широко представленных в земной коре минеральных ресурсов, и утилизация отходов. Комплексное использование распространенных сырьевых материалов (кварцевый песок) и отходов промышленности (доменные шлаки) для производства ВКМ позволяет получить экономически эффективный материал, удовлетворяющий критериям экологической безопасности (ресурсо- и энергоэффективность, рециклирование).

Важный критерий биопозитивности – долговечность материалов. Разработанные ВКМ характеризуются повышенной механической прочностью (95–140 МПа), устойчивостью к истиранию (0.09–0.15 г/см^2) и устойчивостью к агрессивному воздействию окружающей среды, что позволяет прогнозировать сохранение функциональных свойств на длительный срок.

Выдающиеся эксплуатационные характеристики разработанных высококремнеземистых материалов достигнуты благодаря проведенной научно обоснованной разработке составов сырьевых смесей, их активации и модифицированию, а также усовершенствованию технологии производства, исключающей высокотемпературную обработку, оптимизации условий и параметров всех технологических стадий [3].

Таким образом, разработанные высококремнеземистые материалы соответствуют критериям экологической безопасности и экономической эффективности, что указывает на перспективность

их применения в качестве альтернативы традиционным строительным материалам, в частности, цементсодержащим.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-01095 мол_а).

Литература

1. *Лосева М.В., Чеснокова Т.В., Торопова М.В.* // Города России. 2015. С. 62.
2. Патент 2502697 РФ; заявл. 6.03.2012; опубл. 27.12.2013 г. Бюл. № 36.
3. *Михайленко Н.Ю., Клименко Н.Н.* // Стекло и керамика. 2013. № 5. С. 11.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Л. Ю. Коваленко, В. А. Бурмистров, А. А. Симонова
Челябинский государственный университет
LKovalenko90@mail.ru

Некоторые неорганические вещества – оксиды и кислоты, обладают высокими значениями ионообменной емкости [1]. Однако применение этих соединений для очистки рек и водоемов от различных ионов ограничено по причине их дисперсного строения [1]. Использование таких соединений становится возможным при создании на их основе композитных материалов [2–4].

Одним из перспективных неорганических ионообменников является полисурьмяная кислота (ПСК), представляющая собой мелкодисперсный порошок с размером частиц 150 мкм. В связи с этим, целью работы было исследование ионообменных свойств мембран на основе ПСК и поливинилового спирта (ПВС).

В качестве объектов исследования взяты ПСК и композитная мембрана на основе ПСК и ПВС, содержащая 50 % ПСК (по массе). Воздушно-сухой образец ПСК состава $H_2Sb_2O_6 \cdot 2.2H_2O$ получен

по стандартной методике [1] путем гидролиза раствора хлорида сурьмы (V) в 10-ти кратном избытке воды и дальнейшего прокаливания при температуре 100°С. Состав ПСК контролировали методами РФА и ДТГ.

Мембрана получена смешением ПСК и ПВС, в качестве пластификатора использован глицерин. Для равномерного распределения ПСК в органической матрице исходную смесь диспергировали с помощью ультразвука. Исследуемый образец представлял собой тонкую пленку.

Для изучения ионообменных свойств полученную мембрану помещали в растворы *Me*OH (*Me* = Li^+, Na^+, K^+) заданной концентрации (0.02 н), выдерживали в течение 24 часов. Количество ионов металлов, поглощенных композитной мембраной, определяли обратным потенциометрическим титрованием аликвотной части растворов *Me*OH раствором HCl (0.1 н).

На кривых обратного потенциометрического титрования аликвотной части анализируемых растворов (V = 25 мл) можно выделить одну точку эквивалентности. Рассчитанная из полученных данных ионообменная емкость композитной мембраны на основе ПСК и ПВС составила 4.7 мг-экв/г (H^+ / Li^+), 4.5 мг-экв/г (H^+ / Na^+) и 4.2 мг-экв/г (H^+ / K^+) (табл.). Ионообменная емкость мелкодисперсного порошка ПСК составляет 4.4 мг-экв/г при ионном обмене H^+ / Na^+; 4.0 мг-экв/г при замещении H^+ / K^+; 5.2 мг-экв/г при обмене H^+ / Li^+ [5]. Как следует из полученных данных, композитная мембрана на основе ПВС и ПСК обладает высокими значениями ионообменной емкости.

Ионообменные емкости мембраны на основе ПСК

Ионный обмен	Ионообменная емкость мембраны (в пересчете на 1 г мембраны), мг-экв/г	Ионообменная емкость мембраны (в пересчете на 1 г ПСК), мг-экв/г
H^+ / Li^+	2.6	4.7
H^+ / Na^+	2.5	4.5
H^+ / K^+	2.4	4.2

По-видимому, ионообменные свойства композитной мембраны на основе ПСК и ПВС обусловлены присутствием в мембране

частиц ПСК, а ионный обмен протекает путем замещения протонов на ионы натрия в структуре ПСК.

Литература

1. *Белинская Ф.А., Милицина Э.А.* // Успехи химии. 1980. Т. 49, № 10. С. 1905.
2. Мембраны и мембранные технологии / Коллектив авторов. Отв. ред. *Ярославцев А.Б.* М.: Научный мир. 2013. 612 с.
3. *Ярославцев А.Б., Никоненко Б.Б., Заболоцкий В.И.* // Успехи химии. 2003. № 72, № 5. С. 438.
4. *Ярошенко Ф.А. Бурмистров В.А.* // Электрохимия. 2016. Т. 52, № 7. С. 772.
5. *Меженина О.А., Бурмистров В.А. Бирюкова А.А.* // Неорган. материалы. 2015. Т. 51, № 2. С. 208.

СИНТЕЗ ВИСМУТ-, СТРОНЦИЙ- И НИКЕЛЬ-ЗАМЕЩЕННЫХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА

Д. А. Кружков, **О. С. Каймиева**

Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
dimaemk@yandex.ru

В настоящее время остается актуальной проблема поиска новых катодных материалов, среди которых особое место занимают перовскитоподобные соединения на основе манганитов лантана. Допируя $LaMnO_3$ различными подходящими элементами, можно добиться увеличения электропроводящих характеристик, химической стабильности к материалу электролита, влиять на магнитные свойства материалов [1].

Целью данной работы является синтез, определение структурных и магнитных характеристик соединений $La_{1-2x}Sr_xBi_xMn_{1-y}Ni_yO_{3\pm\delta}$, где в качестве допанта на позицию лантана выбраны ионы стронция и висмута; на позицию марганца –ионы никеля.

Образцы $La_{1-2x}Sr_xBi_xMn_{1-y}Ni_yO_{3\pm\delta}$ (x = 0.1–0.2, y = 0.0–0.4; x = 0.05, y = 0.0–1.0) получены твердофазным методом. В качестве исходных соединений взяты La_2O_3 (LaO-D), $SrCO_3$, Bi_2O_3, MnO_2,

NiO квалификации х.ч. и выше. Синтез проводили постадийно в интервале температур 600–1200°С с последующим перетиранием после каждого отжига. Время выдержки на каждой стадии отжига составило 8 часов. Аттестация полученных порошкообразных образцов проведена с помощью РФА.

Для образцов, где $x = 0.1–0.2$, $y = 0.0–0.4$, в зависимости от состава твердые растворы кристаллизуются в орторомбической (пр. гр. *Pnma*), либо ромбоэдрической (пр. гр. $R\ \bar{3}c$) структуре. Неоднофазные образцы состава $x = 0.2$, $y = 0.3–0.4$ содержат небольшое количество примесной фазы NiO.

Для образцов, где $x = 0.05$, $y = 0.0–1.0$, происходит переход от $LaMnO_3$ орторомбической структуры (пр. гр. *Pbnm*) к La_2NiO_4 тетрагональной структуры (пр. гр. *P*42/*ncm*). Переход происходит при концентрации Ni, равной 0.5.

Методом гидростатического взвешивания определена пористость спеченных брикетов, равная 19–28 %. Методом лазерной дифракции найдено, что средний размер частиц порошков составляет 0.5–20 мкм. Методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии уточнен химический состав исследуемых соединений. С помощью метода СЭМ подтверждено формирование пористой керамики с зернами различных форм и размеров гомогенным составом, отвечающим формуле $La_{1-2x}Sr_xBi_xMn_{1-y}Ni_yO_{3\pm\delta}$. Проведено ТГ/ДСК исследование в интервале температур 25–1000°С. Образцы термически стабильны, фазовых переходов не выявлено. Исследование магнитных характеристик представленных соединений на магнетометре Фарадея в интервале температур 2–300 К показало, что при нормальных температурах образцы обладают парамагнитными свойствами. При температурах, близких к 0 К, образцы демонстрируют ферромагнитное поведение. Определены температуры Кюри для данных соединений.

Для образцов, где $x = 0.05$, $y = 0.0–1.0$, методом гидростатического взвешивания определена пористость спеченных брикетов, равная 15–34 %. С помощью метода СЭМ подтверждено формирование пористой керамики с зернами различных форм и размеров гомогенным составом, отвечающим формуле $La_{1-2x}Sr_xBi_xMn_{1-y}Ni_yO_{3\pm\delta}$.

Изучена совместимость материала $La_{0.9}Sr_{0.05}Bi_{0.05}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O_{3\pm\delta}$ с материалами электролитов. Для композита состава $La_{0.9}Sr_{0.05}Bi_{0.05}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O_{3\pm\delta}$ / $La_{0.9}Bi_{0.1}Nb_{0.9}W_{0.1}O_3$ при T = 500°C, $\sigma = 0.044$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$; при T = 300°C, $\sigma = 0.01888$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$. Для композита состава $La_{0.9}Sr_{0.05}Bi_{0.05}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O_{3\pm\delta}$ / $Bi_3Nb_{0.8}Er_{0.2}O_{6.8}$ при 600°C, $\sigma = 6.7562\times10^{-4}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$; при T = 300°C $\sigma = 4.7065\times10^{-5}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00390).

Литература

1. *Grundy A. N., Chen M., Hallstedt B. et al.* // J. Phys. Eq. Diff. 2005. Vol. 26, № 2. P. 131.
2. *Shannon R. D.* // Acta Crystallogr. 1976. Vol. 32, № 2. P. 751.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ВОЛЬФРАМАТОВ НАТРИЯ, ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СКАНДИЯ И ИНДИЯ

П. В. Кучанский [1], И. Ю. Котова [1, 2], Е. Г. Хайкина [1, 2]
[1] Бурятский государственный университет
[2] Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ
kuchansky@mail.ru

Поиск, получение и расширение областей использования новых соединений, обладающих набором специальных свойств, является важной задачей материаловедения.

Ранее в системах Ag_2WO_4–$MgWO_4$–$R_2(WO_4)_3$, R = Al, Sc было установлено образование насиконоподобных фаз $Ag_{1-x}Mg_{1-x}R_{1+x}(WO_4)_3$ с широкими областями гомогенности [1].

Для изучения возможности образования подобных соединений в системах Na_2WO_4–MWO_4–$R_2(WO_4)_3$ (M = Ni, Mg, Zn, Co, Mn; R = Sc, In) и установления влияния природы одно-, двух- и трехвалентных металлов на их получение предпринято настоящее исследование.

Образцы $Na_{1-x}M_{1-x}R_{1+x}(WO_4)_3$, приготовленные из средних вольфраматов с шагом $\Delta x = 0.1$ в интервале $0 \le x \le 0.7$, ступенчато отжигали на воздухе через 50°С, начиная с 550°С.

Установлено, в системах Na_2WO_4–MWO_4–$Sc_2(WO_4)_3$ (M = Ni, Mg, Co, Mn) образуются фазы переменного состава $Na_{1-x}M_{1-x}Sc_{1+x}(WO_4)_3$. Однофазные образцы $Na_{1-x}Mg_{1-x}R_{1+x}(WO_4)_3$ ($0.1–0.3 \le x \le 0.6$) получены прокаливанием стехиометрических смесей исходных компонентов при 750−800 °С (R = Sc) и 930−970 °С (R = In) в течение 150−200 ч. Область гомогенности $Na_{1-x}M_{1-x}Sc_{1+x}(WO_4)_3$ (M = Ni, Co, Mn) при 920–930°С находится в интервале $0.3–0.4 \le x \le 0.5$.

По данным РФА, $Na_{1-x}M_{1-x}R_{1+x}(WO_4)_3$ изоструктурны тройному молибдату $Na_{0.625}Zn_{0.625}Sc_{1.375}(MoO_4)_3$ [2] и принадлежат к структурному типу NASICON (пр. гр. $R\bar{3}c$, Z = 6). Для ряда образцов определены кристаллографические и термические характеристики.

На примере натрий магний скандиевой фазы исследована возможность увеличения концентрации ионов натрия в каналах проводимости подходящими гетеровалентными анионными замещениями для получения новых соединений, обладающих высокой электропроводностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-03-00510 и 17-03-00333).

Литература

4. *Котова И.Ю., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Хайкина Е.Г.* // Научное обозрение. 2016. № 5. С. 143.
5. *Лазоряк Б. И., Ефремов В. А.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32, № 3. С. 652.

СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИСМУТ- И ВОЛЬФРАМЗАМЕЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА ЛАНТАНА

А. А. Левина, Н. О. Богдан, О. С. Каймиева, С. А. Петрова
Уральский федеральный университет
им.первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
la34370@yandex.ru

В современном научном обществе ведется активный поиск материалов, обладающих высокой ионной проводимостью и химической устойчивостью при высоких температурах. Благодаря этим свойствам ортониобаты редкоземельных элементов (*Ln*) вызывают большой интерес в сфере материаловедения и могут считаться перспективными соединениями для использования в качестве материалов мембран электрохимических сенсоров, газоразрядных мембран и конверторов, компонентов топливных элементов, каталитических материалов и т.д. Данные сложные оксиды кристаллизуются в моноклинной сингонии (структура фергусонита) при низких температурах и обратимо переходят в тетрагональную сингонию (структура шеелита) при нагреве выше 760–820 К (в зависимости от способа синтеза) [1].

Замещение в сложных оксидах типа $LnMO_{4\pm\delta}$ осуществляется с целью модификации проводящих свойств. Допирование подрешетки La успешно осуществлено для ряда редкоземельных элементов и элементов IIA подгруппы [2]. При этом внедрение акцепторных допантов (Ca, Sr) приводит к увеличению протонной проводимости образцов.

В связи с повышенным интересом к этим соединениям в рамках данной работы были поставлены следующие задачи: синтез ниобатов лантана, замещенных Bi и W в подрешетку *A* или *B* соответственно, а также совместное допирование, аттестация полученных образцов методом РФА, установление структурных особенностей полученных соединений, измерение электропроводности полученных серий твердых растворов методом импедансной спектроскопии в зависимости от температуры.

Для серии $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ (x = 0.1–1.0, Δx = 0.1) образуются твердые растворы на основе либо ниобата лантана $LaNbO_4$, либо ниобата висмута $BiNbO_4$. Область существования моноклинной модификации $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ ограничена составом с x = 0.3 (пр. гр. *I*2/*b*), триклинная модификация (на основе ниобата висмута) существует в диапазоне $0.8 \le x \le 1.0$ (пр. гр. $P\bar{1}$). В средней области концентраций обе фазы присутствуют совместно.

Образцы в серии $LaNb_{1-y}W_yO_4$ (y = 0.1–0.3, Δy = 0.05) во всей изученной концентрационной области однофазны. При y = 0.0–0.15 образуется моноклинная модификация (пр. гр. *I*2/*b*). При увеличении содержания вольфрама до y = 0.2–0.3 твердые растворы кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр.гр. *Ima*2). У большинства образцов обнаружены дополнительные рефлексы, появление которых может быть результатом формирования несоразмерно модулированной структуры [3].

При двойном допировании – серия $La_{1-x}Bi_xNb_{1-y}W_yO_4$ (x = 0.1–0.5, y = 0.1–0.2, Δx, y = 0.1) – образуются твердые растворы, кристаллизующиеся в моноклинной модификации (пр. гр. *I*2/*b*) при x = 0.1 и y = 0.1, x = 0.1 и y = 0.2, x = 0.2 и y = 0.1. При увеличении концентрации висмута образуется дополнительная фаза со структурой $BiNbO_4$. Для всех составов также характерны сверхструктурные рефлексы на дифрактограммах.

Определение общей электропроводности образцов проводили в диапазоне температур от 1100 до 450°C в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. Общий вид температурных зависимостей электропроводности для изучаемых твердых растворов прямолинейный и является типичным для ионных проводников.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00390).

Литература

1. *Tsipis E.V., Munnings C.N., Kharton V.V. et al.* // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 1015.
2. *Skinner S.J., Kang Y.* // Solid State Sciences. 2003. Vol. 5. P. 1475.
3. *Li C., Bayliss R.D., Skinner S. J.* // Solid State Ionics. 2014. Vol. 262. P. 530.

ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ $K_5RZr(MoO_4)_6$ (*R* = Al, Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi): СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

А. В. Логвинова [1], Ю. Л. Тушинова [1, 2], Б. Г. Базаров [1, 2], С. Г. Доржиева [1], Ж. Г. Базарова [1, 2]

[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН*

[2] *Бурятский государственный университет*

г. Улан-Удэ

Logvinova_Alexsandra@bk.ru

С учетом литературных данных методом «пересекающихся разрезов» исследовано фазообразование в субсолидусной области (450–650ºС) систем K_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Zr(MoO_4)_2$ (*R* = Al, Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi) и установлено образование новых тройных молибдатов состава $K_5RZr(MoO_4)_6$ со всеми указанными трехвалентными металлами. В однофазном состоянии соединения получены отжигом стехиометрических количеств реакционных смесей K_2MoO_4, $R_2(MoO_4)_3$ и $Zr(MoO_4)_2$ в интервале температур 400–550°С при ступенчатом повышении температуры с шагом 50°С и гомогенизацией перед каждым изменением режима термической обработки.

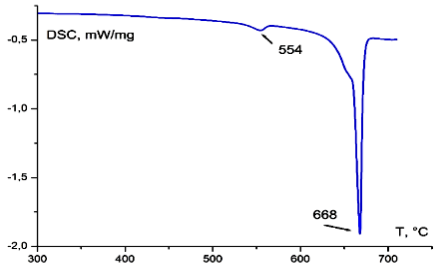
Установлено, что тройные молибдаты $K_5RZr(MoO_4)_6$ (*R* = Y, Bi) изоструктурны между собой, ранее изученному $K_5LuHf(MoO_4)_6$ [1] и кристаллизуются в тригональной сингонии, с пространственной группой $R\,\bar{3}c$, Z = 6. $K_5RZr(MoO_4)_6$ (*R* = Al, Cr, Fe, In, Sc) изоструктурны тройному молибдату $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$ [2] (гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3$, Z = 2).

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены термические свойства полученных соединений. В качестве примера на рисунке представлена кривая ДСК $K_5FeZr(MoO_4)_6$. Первый эндоэффект при температуре 554°С отнесен к фазовому переходу, следующие эффекты на кривой ДСК образца соответствуют инкогруэнтному плавлению.

Электронно-микроскопические исследования $K_5RZr(MoO_4)_6$ (*R* = Cr, In, Fe) показали, что соединения представляют собой сферические частицы с размерами от ~ 1 мкм до ~ 6 мкм.

Электрофизические свойства $K_5RZr(MoO_4)_6$ (*R* = Fe, In) изучали на керамических образцах. Температурные зависимости удельного сопротивления, диэлектрической проницаемости и тангенса

диэлектрических потерь для молибдатов изучены на переменном токе в области 120 Гц – 1 МГц в интервале температур 298–900 К с помощью измерителя иммитанса Е7-20. Температурные зависимости диэлектрических параметров имеют аномалии в области высоких температур, что коррелирует с данными ДСК. Соединения обладают высокими значениями проводимости порядка 10^{-2} См·см$^{-1}$, сравнимыми с электропроводностью суперионных проводников.



Кривая ДСК тройного молибдата $K_5FeZr(MoO_4)_6$.

Литература

1. *Романова Е.Ю., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др.*// Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 5. С. 815.
2. *Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Цырендоржиева А.Д. и др.* // Журн. структур. химии. 2001. Т. 45, № 6. С. 1038.

КИНЕТИКА ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ InP В ПРИСУТСТВИИ ХЕМОСТИМУЛЯТОРА-МОДИФИКАТОРА $Mn_3(PO_4)_2$, ВВОДИМОГО ЧЕРЕЗ ГАЗОВУЮ ФАЗУ

И. Я. Миттова, Е. С. Пронина, А. А. Самсонов, Б. В. Сладкопевцев
Воронежский государственный университет
pronina9595@mail.ru

Целью работы явилось исследование кинетики роста пленок, сформированных в процессе термооксидирования InP

в присутствии хемостимулятора-модификатора $Mn_3(PO_4)_2$, вводимого через газовую фазу.

Фосфат марганца синтезировали самостоятельно путем взаимодействия дихлорида марганца (чда, ГОСТ 612-67) и гидрофосфата аммония (чда, ГОСТ 3771-64). Фазовый состав осажденного в результате синтеза порошка подтвердили методом рентгенофазового анализа.

В эксперименте использовали полированные пластины фосфида индия марки ФИЭ-1А ориентации (100). Навеску хемостимулятора-модификатора $Mn_3(PO_4)_2$ (m = 0.25 г) помещали в цилиндрический кварцевый контейнер, крышкой которого служил оксидируемый образец InP. Расстояние от поверхности модификатора до рабочей стороны пластины во всех экспериментах было постоянным (10 мм). Контейнер устанавливали в печь резистивного нагрева (МТП-2М-50-500), куда через шлиф подавался поток кислорода с объемной скоростью потока 30 л/ч (линейная скорость потока газа в реакторе составляет 10 см/мин) и образец подвергали термооксидированию в течение 10 минут при пяти температурах: 450, 475, 500, 530 и 550°C. Температуру рабочей зоны внутри реактора регулировали с помощью измерителя-регулятора ТМП10 (точность регулировки температуры ± 1°C). Через каждые 10 минут образец извлекали из реактора и определяли толщину сформированной оксидной пленки (лазерный эллипсометр ЛЭФ-754), после чего оксидирование продолжали при обновленной навеске хемостимулятора-модификатора. Максимальное время оксидирования составило 60 минут.

Для формально-кинетической обработки результатов, полученных в результате оксидирования фосфида индия, использовали степенное кинетическое уравнение $d = (k\tau)^n$. Затем значение n для различных температур в пределах одного механизма усредняли и по полученным величинам $n_{ср}$ находили $\lg k_{ср}$. Далее, по аррениусовской зависимости $k_{ср} = A\exp(-E/RT)$ рассчитывали эффективную энергию активации (ЭЭА).

Значение ЭЭА термического оксидирования InP под воздействием вводимого через газовую фазу $Mn_3(PO_4)_2$ уменьшилось по сравнению с собственным термооксидированием InP (180 кДж/моль) и составило 144 кДж/моль. Кривые относительного ускорения роста оксидной пленки при

термооксидировании InP в присутствии фосфата марганца при всех температурах указывают на увеличение скорости роста оксидной пленки на начальном этапе оксидирования по сравнению с оксидированием эталонного InP. Так, в температурном диапазоне 450–530°C за первые 10 минут прирост оксидной пленки увеличился в 1.5–2 раза в сравнении с собственным оксидированием.

Таким образом, использование $Mn_3(PO_4)_2$ в качестве хемостимулятора-модификатора, вводимого в зону реакции через газовую фазу, оказывает ускоряющее действие на процесс термического оксидирования InP. Анализ кинетических данных показал, что для всех исследуемых температур имеет место увеличение прироста толщины ростущего слоя, максимум которого достигался в первые 10 минут оксидирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-360595р_а).

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

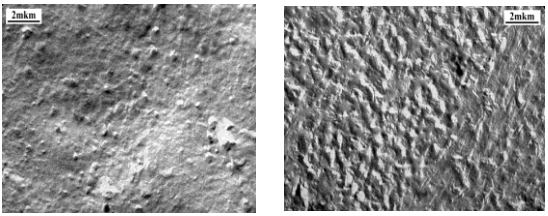
С. З. Наурызова, Ж. М. Жарасова, А. Е. Законова, Г. Ж. Елигбаева

Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Республика Казахстан

saule_nauryzova@mail.ru

Современные производства нефтехимического профиля выпускают, как правило, базовые марки немодифицированных полимеров, что значительно ограничивает сферы их применения. Основная проблема связана с низкой адгезией немодифицированных полимерных материалов к различным поверхностям [1]. Все более широкое применение в различных областях находят металлизированные полимеры [2]. В технологии классической металлизации полимеров для придания смачиваемости используют травление агрессивными реагентами,

что сопровождается большим количеством промывных вод. Для гидрофилизации поверхности полимеров можно использовать воздействие в плазме. Активные частицы плазмы проникают на незначительную глубину поверхности полимера и потому изменению подвергается очень тонкий поверхностный слой [3]. В качестве объекта исследования взяли полиэтилен низкого давления (ПЭНД). Активацию ПЭНД проводили в неравновесной плазме тлеющего разряда пониженного давления в среде гелия и кислорода, взятых в равных долях. Плазма-активированные образцы исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис.).



Снимки поверхности ПЭНД
слева – исходный, справа – активированный в плазме.

Видно, что в результате воздействия плазмы кислорода и гелия на поверхности ПЭНД появляются кратероподобные образования – видимо, это те места, где произошла окислительная деструкция. Их неоднородность связана с тем, что окислительная деструкция на поверхности полимера идет неодинаково для кристаллических и аморфных областей. Пост-плазменную прививку малеиновой кислотой (МАК) из ее 30 %-ного водного раствора проводили в атмосфере аргона при температуре 80 °С в течение 3 часов в присутствии сернокислого железа (II) в количестве 0.04 %, ингибирующего гомополимеризацию. Обработка в плазме кислорода и гелия и последующая прививка мономера улучшает смачиваемость поверхности (табл.) в результате окисления поверхностного слоя полимера [4].

В ИК-спектре модифицированного ПЭНД отмечены валентные колебания, соответствующие карбонильной, карбоксильной, ОН-группам, адсорбированной воде, свидетельствующие об изменении химической структуры поверхности.

Краевой угол смачивания поверхности полимерных образцов

Исследуемые образцы	Угол смачивания, °
ПЭНД исходный	100.33 ± 2.05
ПЭНД, плазма-активированный	60.66 ± 1.09
ПЭНД, модифицированный пост-плазменной прививкой МАК (30%-ный водн. р-р)	49.33 ± 0.82

Таким образом, прививка мономера к плазма-активированному полимеру приводит к гидрофилизации поверхности, достаточной для последующей металлизации.

Литература

1. *Назаров В.Г.* Поверхностная модификация полимеров. М.: МГУП, 2008. 474 с.
2. *Шалкаускас М., Вашкялис А.* Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. 144 с.
3. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука, 2000. 386 с.
4. *Кравец Л.И., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю. и др.* // Электрохимия. 2012.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И АТТЕСТАЦИЯ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА СОСТАВА $Bi_{13-x}A_xMo_{5-y}B_yO_{34\pm\delta}$ (*A* – Ba; *B* – V, Co)

А. А. Никитина, К. В. Аришина, З. А. Михайловская

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Nik17alena@inbox.ru

Расширяя наши исследования по замещению молибдата висмута $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\sigma}$, мы изучили возможность получения твердых растворов путем двойного допирования.

Матричное соединение содержит в своей структуре уникальные для оксидов колончатые фрагменты $[Bi_{12}O_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси *y*, окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами

и изолированными ионами висмута. $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\sigma}$ кристаллизуется в триклинной симметрии (Т), переходя при 310°С в устойчивую моноклинную (М) модификацию. Перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок.

В настоящей работе получены соединения составов: $Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}V_yO_{34.5\pm\sigma}$ ($y \leq 1$, $\Delta y = 0.1$); $Bi_{13-x}Ba_xMo_{4.7}V_{0.3}O_{34.5\pm\sigma}$ ($x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$); $Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{5-y}Co_yO_{34.5\pm\sigma}$ ($y \leq 0.2$, $\Delta y = 0.05$).

Образцы синтезированы по стандартной керамической технологии в две стадии (550°С – закалка, 880°С), фазовый состав контролировали методом РФА. Определены рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов висмута. Изучена морфология и состав поверхности брикетов и порошков методами растровой электронной микроскопии и лазерного светорассеяния, установлено, что размер частиц порошков лежит в пределах 0.1–20 мкм. Электропроводность сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии. Подобраны эквивалентные схемы ячеек для низко- и высокотемпературной области. Показано существенное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК-7979.2016.3.

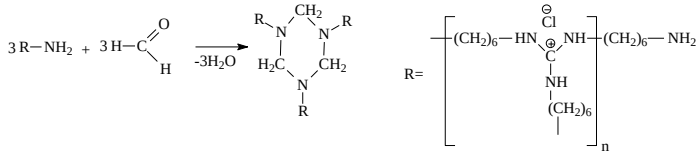
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИГУАНИДИНОВ И ФОРМАЛЬДЕГИДА

О. С. Очиров [1], **С. А. Стельмах** [1, 2]
[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
[2] *Бурятский государственный университет*
г. Улан-Удэ
olegoch@rambler.ru

В последние десятилетия было разработано множество материалов на основе полимеров. Особое внимание заслуживают полимерные гидрогели, являющиеся перспективными материалами для медицины [1], например, они могут быть использованы в качестве матриц-носителей лекарственных средств. К классу

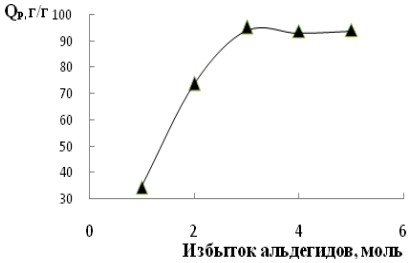
гелеобразующих полимеров можно отнести полигуанидины, используемые в качестве активных агентов многих дезинфекционных средств [2].

Гидрогель на основе разветвленного полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГгх) был получен путем сшивки концевых аминогрупп полимера формальдегидом по следующей схеме [3]:



Сравнение спектров ПГМГгх и гидрогеля показало, что в области поглощения аминогрупп при 3250 $см^{-1}$ у гидрогеля наблюдается уменьшение интенсивности полос, что объясняется расходом концевых аминогрупп полимера, взаимодействующих с формальдегидом. За счет образования метиленового мостика, связывающего концевые аминогруппы, атомы азота, проявляющие отрицательный индуктивный эффект, усиливают полярность -CH_2- группы, блокируя ножничные деформационные колебания (1460 $см^{-1}$), при этом провоцируя усиление веерных и крутильных в диапазоне от 1350 до 1270 $см^{-1}$.

Из рисунка видно, что при добавлении избытка формальдегида наблюдается рост степени набухания гидрогеля, это обусловлено тем, что при эквимольном соотношении концентрация формальдегида не достаточна для полного сшивания макромолекул полимера.



Изменение равновесной степени набухания гидрогеля по мере увеличения избытка альдегида.

Оптимальным мольным соотношением концевых аминогрупп к формальдегиду, для получения гидрогеля, обладающего высокой степенью набухания, является 1:3 (**υ(**аминогрупп) :**υ(**альдегида), моль).

Таким образом, получен гидрогель на основе разветвленного полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, путем сшивания концевых аминогрупп полимера формальдегидом. Изучено строение полученного гидрогеля, так, ветвление происходит с образованием шестичленных циклов с изолированными CH_2-группами между азотами, что подтверждается сравнением ИК-спектров исходного полимера и гидрогеля. Установлено, что для формирования пространственно-сшитой структуры с максимальной степенью набухания необходимо добавлять трехкратный избыток альдегида относительно аминогрупп.

Литература

1. *Shi L., Yang N., Zhang H. et al* // Materials Science and Engineering C. 2009. Vol. 48. P. 533.
2. *Ефимов К.М., Гембицкий П.А., Снежко А.Г.* // Дезинфекционное дело. 2000. № 4. С. 32.
3. *Очиров О.С., Могнонов Д.М., Стельмах С.А.* // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88, № 2. С. 332.

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ Cs_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (*Ln* = Nd, Sm, Tb, Er)

Б. Э. Оюн [1], Ю. Л. Тушинова [1, 2], Ж. Г. Базарова [1, 2]

[1] *Бурятский государственный университет*

[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*

г. Улан-Удэ

belekouyn@mail.ru

Планомерные исследования многокомпонентных систем позволяют получить большой фактический материал для проведения детального анализа закономерностей фазообразования. В связи с этим молибдатные системы с различной комбинацией составов исходных компонентов являются удобными модельными объектами для решения данной задачи. Цель настоящей работы – определение фазовых соотношений

в субсолидусной области систем Cs_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (*Ln* = Nd, Sm, Tb, Er).

Установлено, что во всех системах образуются соединения состава $Cs_2LnHf_2(MoO_4)_{6.5}$, изоструктурные между собой. Выявлены квазибинарные разрезы, построены субсолидусные фазовые диаграммы и прослежено их изменение по ряду РЗЭ, в зависимости от характера фазообразования в двойных ограняющих системах с участием молибдатов редкоземельных элементов.

В отличие от ранее исследованных рубидийсодержащих систем Rb_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (*Ln* = La–Lu) [1], в которых образуются тройные молибдаты двух формульных составов $Rb_5LnHf(MoO_4)_6$ и $Rb_2LnHf_2(MoO_4)_{6.5}$ (*Ln* = Ce–Lu), в рассмотренных системах наблюдается формирование фаз одного состава. В совокупности с результатами изучения аналогичных циркониевых систем [2] это позволяет сделать вывод о влиянии размеров однозарядных катионов на особенности фазообразования в системах подобного вида.

Литература

1. *Чимитова О.Д.* // Автореф. дис. … канд. хим. наук. Улан-Удэ. ИХХТ СО РАН, 2008. 22 с.
2. *Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г.* // Вестник БГУ. Вып. 3. Химия, физика. Улан-Удэ: Изд-во. БГУ, 2013. С. 65.

ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМОВ С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ ХЕЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. А. Пахнутова, А. И. Макарычева, Ж. В. Фаустова, Ю. Г. Слижов

Национальный исследовательский Томский государственный университет

pakhnutovae@mail.ru

Разработка высокоэффективных методов концентрирования загрязнителей окружающей среды является актуальной задачей

современной экологической и аналитической химии. Определение большинства летучих органических соединений (ЛОС) в водных объектах основано на газохроматографическом методе, который отличается простотой аппаратурного оформления, низкими пределами обнаружения, высокой селективностью. К широко распространенным способам концентрирования ЛОС из водных объектов относят вариант динамической сорбции. В качестве сорбционных материалов особый интерес представляют кремнеземы с привитыми слоями хелатных комплексов. Химическое модифицирование кремнеземов ацетилацетонатами никеля, кобальта и меди позволяет получать сорбенты, адсорбционные свойства поверхности которых зависят от природы лиганда и центрального иона металла, распределения электронной плотности в хелате [1].

С целью оценки аналитических возможностей хелатсодержащих сорбентов через заполненные ими сорбционные колонки с заданным расходом пропускали модельные газовые смеси ЛОС известной концентрации, для приготовления которых поток гелия с постоянной скоростью пропускали через водные растворы органических веществ различных классов: толуол, гексан, метанол, ацетон. Затем отбирали порции газовой и жидкой фазы на выходе из колонки с последующим определением концентрации сорбируемых веществ. Определение оптимальных условий динамической газовой экстракции проводили путем варьирования времени экстракции в интервале 1–60 мин, скорости газа-экстрагента от 10 до 45 $см^3$/мин и концентрации аналитов в модельных растворах от 20 до 50 мг/$дм^3$. Десорбцию сконцентрированных в сорбционной колонке органических веществ осуществляли жидкостной экстракцией с применением дихлорметана и методом термодесорбции при температуре 180–250°С, что являлось стартовой операцией газохроматографического анализа. Исследования выполняли на газовом хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором с использованием насадочной колонки Хроматон-N-AW-DMCS + 15 % Carbowax в изотермическом режиме при температуре 150°С.

Показано, что модифицирование поверхности кремнеземов ацетилацетонатами металлов приводит к уменьшению площади удельной поверхности и пористости, что способствует более быстрому элюированию сорбатов и увеличению степени их

извлечения. При варьировании иона металла в составе привитого ацетилацетоната в ряду Ni(II) < Co(II) < Cu(II) для сорбентов со слоем ацетилацетоната меди характерны наибольшие параметры удерживания аналитов, что обусловлено образованием координационно-ненасыщенных комплексов на поверхности SiO_2 различной стехиометрии, преимущественно, в соотношении M : L = 1 : 2 для хелатов никеля и кобальта и M : L = 1 : 1 – для ацетилацетонатов меди, что подтверждается данными по изучению кислотно-основных и хроматографических свойств исследуемых материалов. Изменение природы металла в привитом комплексе в ряду Ni(II) < Co(II) < Cu(II) приводит к увеличению силы и концентрации центров, склонных к проявлению донорно-акцепторных взаимодействий, хроматографической полярности и термодинамических характеристик сорбции по отношению к электронодонорным молекулам сорбатов [2, 3].

Литература

1. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И. и др.* // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 41.
2. *Пахнутова Е.А., Слижов Ю.Г., Макарычева А.И.* // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89, № 1. С. 8.
3. *Пахнутова Е.А., Слижов Ю.Г.* // Неорган. материалы. 2015. Т. 51, № 5. С. 1.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СУЛЬФИДПРОВОДЯЩИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

М. А. Пентин, Е. В. Кошелева, Т. А. Блинова, Б. А. Ананченко
Вятский государственный университет, г. Киров
maksimpentin@gmail.com

Мониторинг газовых сред, содержащих высокотоксичные серосодержащие газы, является весьма актуальной задачей. Используемые с этой целью электрохимические сенсоры содержат твердые электролиты с проводимостью по ионам серы, в качестве которых применяются твердые растворы бинарных сульфидов РЗЭ

на основе тернарных тиолантаноидатов ЩЗМ [1]. Однако область и условия практического применения этих ТЭ ограничены недостаточно высокой электропроводностью. В настоящей работе исследовалась возможность повышения электропроводности путем получения композиционных твердых электролитов.

В качестве базисных ионных солей использованы известные сульфидпроводящие ТЭ – тиосамарат бария и тиоиттрат кальция, в качестве гетерогенной добавки – дисульфид циркония. Введение гетерофазной добавки увеличивает количество дополнительных поверхностных дефектов, за счет чего возрастает проводимость [2]. Оксидную шихту получали цитратно-нитратным методом, сульфидирование оксидной шихты проводили методом высокотемпературной реакции в потоке смеси сероуглерода с аргоном [3] с последующим гомогенизирующим отжигом в атмосфере сероуглерода для подавления десульфидизации. Механоактивированные гетерогенные смеси ионных солей $MeLn_2S_4$ и гетерогенной добавки ZrS_2 спекали в инертной атмосфере при температурах 1173–1273 К в зависимости от состава смесей. Аттестацию полученных сульфидных материалов проводили методами РФА, СЭМ, ТГА, ДТА, а также путем изучения температурной зависимости электропроводности и ионных чисел переноса (метод ЭДС). Метод рентгенофлуоресцентного анализа показал, что заданный элементный состав композиционных смесей CaY_2S_4–ZrS_2, $BaSm_2S_4$–ZrS_2 в результате синтеза сохраняется, однако гетерогенные смеси содержат, кроме исходных CaY_2S_4, $BaSm_2S_4$ и ZrS_2, следы новых химических соединений Y_2ZrS_5 и $BaZrS_3$. По данным ТГА, гетерогенные смеси термически устойчивы до 540–560°С, после чего происходит частичное окисление сульфидов.

Кривые температурной зависимости электропроводности носят линейный Аррениусовский характер для образцов различного состава, а рассчитанные величины энергии активации характеризуют полученные композитные материалы как смешанные электронно-ионные проводники. Изотермические зависимости электропроводности композиционных смесей от состава показали, что при введении свыше 5 мол. гетерогенной добавки электропроводность резко увеличивается и на 2–2.5 порядка превышает электропроводность ионных солей, причем интервал рабочих температур значительно ниже электролитического интервала базисных сульфидпроводящих ТЭ, что

облегчает эксплуатацию композитных материалов. Зависимости ионных чисел переноса и электропроводности от состава имеют одинаковые тенденции. Причины резкого увеличения электропроводности пока не выяснены. Можно высказать предположение, что рост электропроводности происходит за счет локализации образующихся высокопроводящих соединений Y_2ZrS_5 и $BaZrS_3$ на межзеренных контактах. Однако это предположение нуждается в тщательной и всесторонней проверке.

Литература

1. *Kalinina L., Ushakova Ju., Fominykh H., Medvedeva O.* // Curr. Appl. Phys. 2007. № 8. P. 107.
2. *Уваров Н.Ф.* Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, 2008. 254 с.
3. *Калинина Л.А., Широкова Г.И., Мурин И.В. и др.*// Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. С. 1324.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ СВИНЦА НА СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВИТЛОКИТОПОДОБНЫХ ВАНАДАТОВ

Д. А. Петрова [1, 2], Д. В. Дейнеко [1, 3], В. А. Морозов [1], С. Ю. Стефанович [1, 4], Б. И. Лазоряк [1]

[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

[2] *Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина*

[3] *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН*

[4] *Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова*

г. Москва

petrova.msu@gmail.com

Витлокитоподобные твердые растворы $Ca_{8-x}Pb_xMBi(VO_4)_7$, M^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+} ($0 \le x \le 1.5$) и M^{2+} = Ca^{2+}, Cd^{2+} ($0 \le x \le 2$) получены методом твердофазного синтеза в виде порошков и керамики. Методами диэлектрической спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и генерации второй оптической гармоники (ГВГ) установлено наличие сегнетоэлектрических

фазовых переходов. Установлено, что температура фазовых переходов в твердых растворах уменьшается с ростом *x* от 1000–1070 K до 730-800 K. Интенсивность сигнала ГВГ сначала возрастает с увеличением *x*, а затем уменьшается; самый высокий сигнал ГВГ принадлежит $Ca_7PbCdBi(VO_4)_7$ и $Ca_{6.5}Pb_{1.5}CdBi(VO_4)_7$. Показано, что изменение концентрации Pb^{2+} незначительно влияет на длину когерентности, поэтому увеличение ГВГ в твердых растворах связано с коэффициентом оптической нелинейности <*d*>. Структура $Ca_{6.5}Pb_{1.5}Mg\,/\,CdBi(VO_4)_7$ уточнена методом Ритвельда. Результаты интерпретированы с точки зрения заселения имеющихся позиций двух- и трехвалентными катионами и их влияния на образование дополнительного пространства, необходимого для стереохимической активности неподеленной пары электронов катионов Pb^{2+} и Bi^{3+} в витлокитоподобной структуре. Обсуждается изменение положения тетраэдрического аниона VO_4^{3-} в образование нелинейно-оптических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00197) и гранта президента РФ (№ МК-7926.2016.5).

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННЫХ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ И МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА

Д. В. Пьянкова, З. А. Михайловская
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
dianapyankova@gmail.com

Соединения со структурой шеелита ABO_4 являются интересным объектом фундаментальных кристаллографических и прикладных исследований. Образование катионных и анионных вакансий в данных структурах при введении различных ионов в катионную и анионную подрешетку приводит к изменению оптических, электрофизических и химико-физических свойств, что позволяет проследить закономерность состав-структура-свойства. Данная работа посвящена исследованию замещенных молибдатов кальция $CaMoO_4$ и висмута $Bi_2Mo_3O_{12}$, описываемых в рамках структурного типа шеелита путем

введения вакансий и атомов Bi в позиции кальция – $Bi_{2/3}\square_{1/3}MoO_4$. Получены катион-дефицитные серии $Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_4$ (x = 0.05–0.4), $Ca_{1-1.5x}Bi_{0.8x}\square_{0.7x}MoO_4$, $Ca_{1-1.5x}Bi_{0.6x}\square_{0.9x}MoO_4$ (x = 0.05; 0.1) и твердые растворы $Bi_{2-x}Ca_xMo_3O_{12}$ (x = 0.05, 0.1–1.0, Δx = 0.1).

Для твердых растворов $Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_4$ определены параметры элементарной ячейки, установлено изменение симметрии ячейки от тетрагональной до орторомбической при увеличении содержания висмута, что может быть связано с искажением металл-кислородных полиэдров. Уточнение структуры $Ca_{0.4}Bi_{0.4}MoO_4$ в рамках пространственной группы $I222$ приводит к соответствию рассчитанных и экспериментальных профилей. Установлено образование твердых растворов при введении висмута с дефицитом 20 %. При введении меньшего количества висмута на рентгенограмме обнаружены рефлексы, относящиеся к примесной фазе или сверхструктурному упорядочению. Для составов $Bi_{2-x}Ca_xMo_3O_{12}$ определены границы области существования твердых растворов и состав примесных фаз. Определена морфология и состав поверхности брикетов. Электропроводность сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии. Построены температурные зависимости электропроводности для составов $Bi_{2-x}Ca_xMo_3O_{12}$ Все исследованные составы имеют величину общей электропроводности в пределах в среднем $1\cdot10^{-6}$–$1\cdot10^{-8}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке МО РФ (грант президента РФ №МК-7979.2016.3).

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ BaBrI, АКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ Eu^{2+}

А. И. Русаков, А. О. Васильковский, Р. Ю. Шендрик, А. А. Шалаев

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

rusakov@igc.irk.ru

В работе измерены спектры фото- и рентгенолюминесценции монокристаллов BaBrI, активированных европием. На основании спектров свечения показано, что в кристаллическую решетку BaBrI

европий входит в двухвалентном состоянии с характерными переходами $5d–4f$. Спектры возбуждения и излучения кристаллов BaBrI, активированных различными концентрациями ионов Eu^{2+}, подтверждают, что с увеличением концентрации европия возрастает интенсивность, и это приводит к увеличению световыхода.

Рассчитаны относительные световые выходы кристаллов BaBrI с различными концентрациями европия. Расчет сделан на основе соотношения площадей спектров рентгенолюминесценции BaBrI: Eu и CaF_2: Eu. Известно, что световой выход кристалла CaF_2: Eu 0.3 % составляет 19000 ± 1000 фотонов / МэВ. Наибольший световой выход имеют кристаллы с высоким содержанием европия (7–8 мол. %): ~ 81000 фотонов / МэВ. Впервые нами получены спектры поглощения кристаллов BaBrI: Eu с низкой концентрацией европия. В спектре поглощения наблюдается двойной пик возбуждения, связанный с переходами $4f^7 – 4f^6 5d^1$ в Eu^{2+}. Он обусловлен расщеплением $5d$ состояния на два уровня – e_g и t_{2g}. Расщепление происходит из-за влияния кристаллического поля решетки.

С помощью спектра поглощения по краю оптического поглощения оценена ширина запрещенной зоны $E_g = 5.1$ эВ. Теоретически рассчитанная E_g для кристаллов BaBrI: Eu составляет 5.3 эВ.

Как правило, кристаллы, активированные Eu, имеют относительно быстрое время затухания. Поэтому в кристаллах BaBrI: Eu с высоким содержанием европия наибольший вклад (60–70 %) дает быстрая компонента 400–500 нс и около 30–40 % – медленная компонента (3700–5500 нс). При низких концентрациях европия медленная компонента вносит более значительный вклад. Время затухания в кристаллах BaBrI зависит от концентрации активатора: чем она ниже, тем продолжительнее становится сцинтилляция. Установлено, что при концентрации ионов европия более 5 мол. % медленная компонента изчезает. Это связано с тем, что расстояния между ионами Eu^{2+} уменьшаются, что приводит к быстрой передачи энергии на центр свечения.

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что в кристаллах BaBrI: Eu^{2+} возможна реализация двух видов механизмов передачи энергии на центр свечения: электронно-дырочного и экситонного.

КАУЧУК ДЛЯ СИНТЕЗА АБС-ПЛАСТИКА

А. Г. Садриева, О. М. Трифонова, И. Г. Ахметов
Научно-технологический центр ПАО «Нижнекамскнефтехим»
Mulyukova-albina@yandex.ru

АБС-пластик – это композиционный материал, получаемый сополимеризацией акрилонитрила, стирола и каучука (как правило, бутадиенового) и представляет собой двухфазную систему, состоящую из непрерывной фазы сополимера стирола с акрилонитрилом, в которой распределены частицы каучука (дисперсная фаза).

Известно, что частицы каучука способны поглощать значительное количество энергии деформации, в результате этого снижается концентрация напряжений, которые возникают на конце трещины, увеличивающейся под действием ударной нагрузки [1]. Свойства ударопрочных сополимеров на основе стирола во многом зависят от свойств применяемых каучуков. Направлением исследования в этой области является изучение зависимости свойств АБС-пластиков от характеристик используемых каучуков.

В настоящей работе представлены результаты синтеза АБС-пластика методом полимеризации в массе с использованием различных образцов блочных бутадиен-стирольных каучуков (зарубежного и отечественного производства). Полимеризацию проводили до 30 %-ой конверсии, имитируя стадию, протекающую в первом из четырех вертикальных реакторов промышленного производства АБС-пластиков. Конверсию мономеров определяли гравиметрическим методом, закономерность изменения вязкости реакционной массы во времени – на ротационном вискозиметре Брукфильда, массовую долю гель-фракции и индекс набухания сополимера – методом селективного фракционирования, молекулярно-массовые характеристики – с помощью гель-проникающей хроматографии.

Результатами исследований показана возможность применения блочного бутадиенстирольного каучука производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» в процессе получения АБС-пластика методом блочной полимериазции взамен зарубежных аналогов, что является актуальным в условиях импортозамещения.

Установлено, что использование каучука с повышенным значением 1,2 звеньев приводит к увеличению общей скорости сополимеризации и сшивки полимера. С увеличением содержания блоков стирола в каучуке, увеличивается время достижения заданной вязкости системы (примерно 7500 мПа·с) в процессе сополимеризации. Динамическая вязкость 5.43 % раствора каучука в толуоле в диапазоне от 10 до 40 мПа·с существенного влияния на кинетику полимеризации не оказывает.

Литература

1. *Коротнев Л.А., Чегодаева А.Д, Докунина Л.Ф и др.* Каучуки, применяемые в производстве ударопрочных сополимеров стирола. М.: НИИТЭХИМ, 1979.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАЛОФЕНИЛСИЛОКСАНОВ: СТРУКТУРА, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА

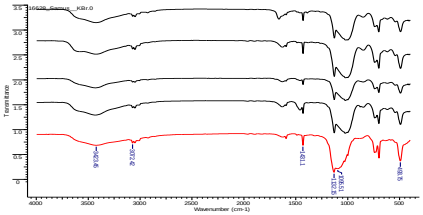
М. А. Самусь, С. Г. Красицкая, В. В. Грибова, М. И. Баланов
Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток
samusiha@mail.ru

Исследования в области получения материалов с заранее заданным набором характеристик и активных свойств проводятся многими авторами, которые часто отдают предпочтение синтезу сорбентов с использованием в качестве темплатов силиконовых матриц [1–5]. Целью нашего исследования явилось получение синтетических сорбентов с использованием в качестве темплата полиалюмофенилсилоксана (ПАlФС) и изучение их структурных характеристик.

Сорбенты получали, расщепляя силоксановую связь в ПАlФС (Si/M = 3/1) растворами NaOH заданной концентрации [6].

Исходный ПАlФС и полученные продукты были исследованы методами элементного анализа, ИК спектроскопии, СЭМ, рентгенофазового анализа (РФА), ЯМР ^{29}Si, ^{28}Al, ^{13}C и ^{1}H.

По данным ЯМР спектроскопии атомы кремния в ПАlФС находятся в окружении трех атомов кислорода, один из которых, согласно данным ЯМР ^{28}Al, связан с атомом алюминия.



ИК спектры ПАlФС и продуктов 1–4.

По данным ИК спектроскопии, спектры полученных образцов сходны между собой и отличаются от ИК спектра ПАlФС. В них присутствуют все полосы поглощения, характерные для полиметалофенилсилоксанов, а также наблюдается заметное уширение полосы поглощения силоксановой связи в области 1000–1100 см$^{-1}$, свидетельствующее о появлении разнообразных циклических структур, которое отсутствует в ИК спектре исходного ПАlФС (рис.).

Изучением полученных соединений с помощью метода РФА установлено, что все продукты синтезов 1–4 являются аморфными, в их спектрах отсутствуют кристаллические включения. Сравнение спектра ПАlФС со спектрами продукта синтезов 1–4 показало заметное увеличение межплоскостного и межцепного расстояний в структурах образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобрнауки РФ (проект № 4.8063.2017/БЧ).

Литература

1. *Papynov E.K., Portnyagin A.S., Cherednichenko A.I., et al* // Doklady Physical Chemistry. 2016. Vol. 468, № 1. P. 67.
2. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Modin E.B.* // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 34066.
3. *Драньков А.Н., Папынов Е.К., Портнягин А.С. и др.* // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: ООО «ДжиЛайм», 2016. Т. 2. С. 59.

4. *Yicheng Zhang, Kake Zhu, Xinggui Zhou et al.* // New journal chemistry. 2014. № 38. P. 5808.
5. *Чуканов Н.В., Песков И.В., Расцветаева Р.К.* // Успехи химии. 2004. № 73. С. 227.
6. *Самусь М.А.* // Матер. рег. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам. Владивосток: ДВФУ, 2016. С. 352.

КОЭФФИЦИЕНТ ПОПЕРЕЧНОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. Ш. Сангадиев, А. А. Машанов, Д. С. Сандитов
Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ
Sanditov@bsu.ru

Коэффициент Пуассона μ, который иногда называют коэффициентом поперечной деформации, по определению равен отношению относительной поперечной деформации тела $\varepsilon_z = \Delta r/r$ к его относительному продольному удлинению $\varepsilon_x = \Delta l/l$ при одноосном растяжении.

В данном сообщении применительно к стеклам обсуждается связь коэффициента поперечной деформации μ с параметром Грюнайзена γ_D, который входит в уравнение состояния твердых тел и служит мерой ангармонизма колебаний решетки и нелинейности силы межатомного взаимодействия.

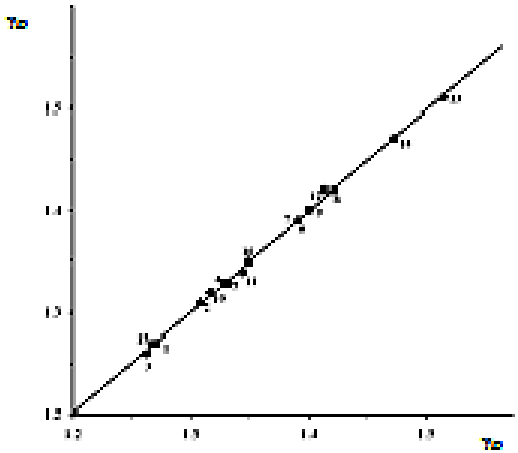
Опираясь на теорию упругости, молекулярную акустику и термодинамику, нами выведена более строго формула Беломестных-Теслевой [1]

$$\gamma_D = \frac{3}{2}\left(\frac{1+\mu}{2-3\mu}\right), \qquad (1)$$

которая была получена авторами [2] из иных исходных посылок.

Ранее была получена аналогичная формула [4, 5].

$$\gamma_D \cong \frac{1+\mu}{1-2\mu} \qquad (2)$$



Сравнение значений параметра Грюнайзена, рассчитанных по уравнению Леонтьева γ_D (1) и по формуле Беломестных-Теслевой γ_D (2), для натриевоалюмосиликатных стекол.

Эти формулы привлекательны тем, что позволяют рассчитывать γ_D по данным только о коэффициенте Пуассона μ. Оценка γ_D с их помощью для многих металлов, ионных и молекулярных кристаллов удовлетворительно согласуется с расчетом по уравнению Грюнайзена [2].

На рисунке приводится зависимость параметра Грюнайзена γ_D, рассчитанного по формуле Леонтьева [3], от функции коэффициента Пуассона по Беломестных-Теслевой $(3/2)(1+\mu)/(2-3\mu)$ для натриевоалюмосиликатных стекол с различным содержанием окислов. Видно, что уравнения Леонтьева и Беломестных-Теслевой хорошо согласованы с экспериментальными данными. Такие же результаты получаются для других стекол.

Таким образом, коэффициент Пуассона стекол μ оказывается однозначной функцией параметра Грюнайзена γ_D, как и у кристаллов.

Необходимо отметить, что в этих формулах линейная (гармоническая) величина μ – параметр теории упругости – однозначно связана с сугубо нелинейной (ангармонической) величиной γ_D, что требует в дальнейшем определенного обоснования [5].

Литература

1. *Беломестных В.Н., Теслева Е.П.* // ЖТФ. 2004. Т. 74, № 8. С. 140.

2. *Сандитов Д.С., Беломестных В.Н.* // ЖТФ. 2011. Т. 81, № 11. С. 77.
3. *Леонтьев К.Л.* // Акуст. журн. 1981. Т. 47, № 4. С. 554.
4. *Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* // Физ. и хим. стекла. 1983. Т. 3, № 3. С. 287.
5. *Сандитов Д.С.* Коэффициент поперечной деформации стеклообразных твердых тел. Германия: LAP Lambert Academic Publishing, 2016.

СИНТЕЗ ПОРОШКА АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ ДЛЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ

М. О. Сенина, Д. О. Лемешев
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва
snnmarina@rambler.ru

Потребности современной техники, а также совершенствование производства оксидной керамики, углубление исследований теории спекания, использование достижений науки в области получения особо чистых сырьевых материалов необходимой дисперсности, развитие техники высоких температур открыли в начале 60-х гг. прошлого столетия новое направление в технологии керамики — оптически прозрачные поликристаллические материалы [1]. Особое место среди оптически прозрачных керамических материалов занимает керамика из алюмомагнезиальной шпинели $MgAl_2O_4$ (АМШ). По сравнению с другими керамическими прозрачными материалами шпинель имеет преимущество в виде большей доступности сырьевых компонентов, меньших температур синтеза и более простой аппаратной оснастки.

Свойства оптически прозрачных керамических изделий сильно зависят от состава, структуры и дисперсности порошкообразных прекурсоров, поэтому большое внимание при получении оптически прозрачных керамических материалов следует уделить синтезу исходных порошков.

Методом, наиболее часто применяемым для получения порошков шпинели, является метод соосаждения из водных растворов солей с последующей термообработкой.

Установлено, что процесс шпинелеобразования зависит от многих факторов. Образование шпинели начинается при 397–497°С. Однако, образовавшаяся шпинель находится при этом в чрезвычайно высокодисперсном, почти аморфном состоянии. Хорошая кристаллизация шпинели наблюдается при температуре синтеза 697–897°С [2].

В исследовании использовались соли $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и раствор аммиака в качестве осадителя. Полученный порошок прокаливали при температурах от 800 до 1300°С.

По данным ДТА порошка (рис. 1), кристаллизация шпинели начинается при температуре 390°С и заканчивается при 870°С. На рис. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа порошка, прокаленного при 950°С.

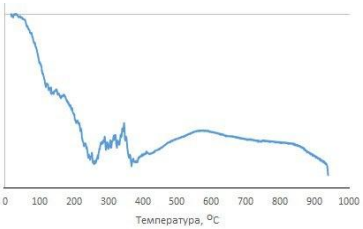


Рис. 1. Результаты ДТА порошка.

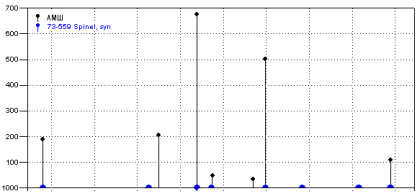


Рис. 2. Рентгенограмма порошка, прокаленного при 950°С.

При 950°С наблюдается интенсивная кристаллизация фазы шпинели $MgAl_2O_4$.

Литература

1. *Лукин Е.С., Попова Н.А., Глазачев В.С. и др.*// Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 3. С. 24.
2. *Выдрик Г.А.* Прозрачная керамика. Москва: Энергия, 1980. 96 с.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ЛИТИЙ-КОБАЛЬТ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА

В. Ю. Скуднев, М. Ю. Рябова, Е. Е. Гиренко, В. Ю. Бузько
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
Buzkomnmr@mail.ru

Композитные экранирующие материалы на основе порошков магнитных наночастиц перспективны для обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств, работающих в областях УВЧ и СВЧ. Известно, что наночастицы литий-кобальт-цинковых ферритов эффективны в области границы УВЧ- и СВЧ-диапазона для создания радиозащитных материалов различного назначения. Однако, радиоэкранирующие характеристики нанопорошков литий-кобальт-цинкового феррита сильно зависят от размеров наночастиц и наилучшие радиозащитные характеристики проявляют нанокомпозиты на основе однодоменных наночастиц размером около 75−80 нм. Нами изучены несколько методов синтеза наноразмерных порошков литий-кобальт-цинкового феррита $Li_{0.35}Co_{0.35}Zn_{0.3}Fe_2O_4$: пирохимический нитрат-мочевинный метод, цитратный золь-гель метод и глицинатный золь-гель метод. Пирохимический нитрат-мочевинный метод показал наибольшую повторяемость структурных, морфологических, магнитных и радиоэкранирующих свойств порошков наночастиц $Li_{0.35}Co_{0.35}Zn_{0.3}Fe_2O_4$, по сравнению с другими опробованными методами синтеза. В нашей реализации этот метод устойчиво дает образцы порошков наночастиц $Li_{0.35}Co_{0.35}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ средним размером около 60 нм.

Нами установлено, что контроль размеров наночастиц $Li_{0.35}Co_{0.35}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ можно эффективно осуществлять с помощью кратковременного отжига в течение 1 часа на воздухе порошков полученного наноразмерного феррита. Так изучение отжига нанопорошков при температурах от 500 до 800°С (с шагом 50°С) показало, что средний размер наночастиц $Li_{0.35}Co_{0.35}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ в отожженных образцах систематически возрастает. Обнаружено, что при температуре отжига 750°С тенденция к росту среднего размера наночастиц $Li_{0.35}Co_{0.35}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ в образцах начинает снижаться. Образцы $Li_{0.35}Co_{0.35}Zn_{0.3}Fe_2O_4$, отожженные в течение 1 часа при 750°С, характеризуются наличием хорошо ограненных малодефектных

нанокристаллитов размером около 100 нм. Увеличение времени отжига не приводит к заметному улучшению радиозащитных свойств получаемых наноразмерных порошков $Li_{0.35}Co_{0.35}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ и осложняет проблему вариации их электромагнитных характеристик за счет процессов вторичной рекристаллизации.

Максимальные радиозащитные характеристики проявляют композиты на основе наночастиц $Li_{0.35}Co_{0.35}Zn_{0.3}Fe_2O_4$, полученных при температурах отжига в диапазоне 600−650°С, что практически соответствует достижению среднего размера однодоменных наночастиц около 75−80 нм. При температуре отжига выше 650°С для нанопорошков $Li_{0.35}Co_{0.35}Zn_{0.30}Fe_2O_4$ радиозащитные характеристики снижаются. По видимому, при отжиге выше 650°С в образцах сильно возрастает доля мультидоменных частиц с заметно худшими характеристиками поглощения и удерживания энергии электромагнитного поля по сравнению с однодоменными наночастицами меньших размеров.

Таким образом, использование низкостоимостного и энергоэффективного пирохимического нитрат-мочевинного метода синтеза в сочетании с кратковременным одночасовым отжигом в воздушной среде позволило разработать ресурсосберегающую технологию получения нанопорошков литий-кобальт-цинкового феррита с хорошо воспроизводимыми магнитными свойствами и оптимальными радиоэкранирующими характеристиками для создания радиозащитных композиционных материалов для границы областей УВЧ-СВЧ.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИК BSCCO

В. Ю. Скуднев, А. А. Мироненко, А. Ш. Хачатрян, В. Ю. Бузько
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
Buzkomnmr@mail.ru

Известно, что размер частиц купратных ВТСП и микроструктура их керамик сильно влияют на критические параметры сверхпроводников на их основе.

Нами изучены пирохимический нитрат-мочевинный и цитратный золь-гель методы синтеза наноразмерных порошков купратного соединения BSCCO ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$). Пирохимический нитрат-мочевинный метод показал наибольшую повторяемость структурных и морфологических свойств порошков наночастиц BSCCO по сравнению с цитратным золь-гель методом синтеза. В нашей реализации пирохимический нитрат-мочевинный метод устойчиво дает образцы порошков наночастиц BSCCO средним размером около 165 ± 60 нм. В свою очередь, в результате использования цитратного золь-гель метода получаются образцы порошков с более сильной вариацией морфологии и размеров, средним размером около 64 ± 32 нм. Образцы BSCCO, синтезированные по золь-гель цитратной технологии в кислой среде, характеризуются выраженным бимодальным распределением наночастиц. Присутствуют как малые наночастицы размером 25−70 нм, имеющую округлую форму, так и нанокристаллиты размером 120−160 нм ограненной формы.

Установлено, что контроль размеров наночастиц BSCCO в наноразмерных прекурсорах для получения керамик BSCCO можно эффективно осуществлять с помощью кратковременного отжига в течение 1−2 часов на воздухе порошков полученного наноразмерного BSCCO. Так кратковременный двухчасовой отжиг нанопорощков BSCCO при 800°C приводит к увеличению средних размеров наночастиц в них в два с половиной раза. Однако при отжиге может меняться не только размер частиц, но и их морфология. Так в результате отжига порошка BSCCO в течение 4 часов при 800°C образуется слоистая дефектная керамика со средним размером частиц около 0.95 мкм.

Практическое получение керамик BSCCO требует использования крайне длительных энергозатратных процедур отжига и спекания при высоких температурах. Общие временные затраты на высокотемпературную обработку прекурсоров BSCCO для получение керамик BSCCO керамическим методом из оксидов по данным разных работ варьируются от 16 до 180 часов.

Синтез наноразмерного порошка BSCCO с использованием пирохимического нитрат-мочевинного метода занимает не более 30 минут, а при применении пирохимического цитратного золь-гель

метода менее 2 часов. Однако, получаемые образцы BSCCO содержат примеси нежелательных фрагментов термолиза (карбонаты и нитраты металлов, остатки в виде органических радикалов для цитратного золь-гель метода), сильно ухудшающие критические параметры керамик ВТСП, полученных из таких наноразмерных порошков. Нами обнаружено посредством ЭПР- и ИК-спектроскопии, что отжиг нанопорошков BSCCO на воздухе в течение 4−6 часов при 800−825°C позволяет практически полностью удалить эти нежелательные фрагменты. Также установлено, что отжиг нанопорошков BSCCO в трубчатой печи в условиях бокового продува воздухом дает гораздо лучший результат, чем отжиг без продува. При этом время, необходимое для полного удаление фрагментов термолиза, уменьшается почти в два раза, и образуется малодефектная слоистая керамика BSCCO с пластинчатыми частицами длиной в несколько микрон.

Таким образом, синтез порошков BSCCO низкозатратными пирохимическим нитрат-мочевинным и цитратным золь-гель методами с последующей кратковременной (4−6 часов) термической обработкой при 800−825°C с боковым продувом потока воздуха над спекаемым нанопорошком позволяет энергоэффективно получать низкодефектные керамики слоистого BSCCO.

ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ $A^{III}B^{V}$ С МАГНЕТРОННО НАНЕСЕННЫМИ СЛОЯМИ (V_2O_5 + MnO_2)

Б. В. Сладкопевцев, А. А. Самсонов, Н. Н. Третьяков, Д. И. Пелипенко, И. Я. Миттова
Воронежский государственный университет
dp-kmins@yandex.ru

Использование в качестве модификатора поверхности полупроводников $A^{III}B^{V}$ наноразмерных слоев композиций оксидов хемостимуляторов различной физико-химической природы

позволит более эффективно и гибко управлять составом, скоростью роста, структурой и свойствами сформированных в процессе термооксидирования $A^{III}B^{V}$ целевых пленок.

Цель данной работы – установление влияния магнетронно нанесенной композиции (90 % V_2O_5 + 10 % MnO_2) на кинетику термооксидирования InP и GaAs, состав, электрофизические свойства и морфологию поверхности выращенных наноразмерных пленок.

Слои композиции оксидов (90 % V_2O_5 + 10 % MnO_2) наносили методом магнетронного распыления на предварительно подготовленные полупроводниковые подложки InP (ФИЭ-1А, (100), легирован Sn) и GaAs (АГДЦ, (100), легирован Zn). Спрессованную из порошков MnO_2 (чистота 99.8 %) и V_2O_5 (чистота 99.8 %) мишень распыляли в аргоновой атмосфере ($P = 4 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст., вакуумная установка ионного распыления Covap II). Толщина сформированного слоя композиции по данным лазерной эллипсометрии (ЛЭ, ЛЭФ-754, λ = 632.8 нм) составила 25 ± 1 нм. Сформированные гетероструктуры (90 % V_2O_5 + 10 % MnO_2) / InP(GaAs) оксидировали в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500 с точностью регулировки температуры ± 1°С (ОВЕН ТРМ-10) в потоке кислорода (30 л/ч) при температурах 450, 475, 500, 530, 550°С в течение 60 мин с контролем прироста толщины пленок методом ЛЭ. Фазовый состав выращенных пленок определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА, Empyrean, $\lambda Cu K_{\alpha 1}$), а морфологию поверхности – методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver P47 Pro (NT-MDT)).

Значения эффективной энергии активации (ЭЭА), рассчитанные на основании аррениусовской зависимости усредненной константы скорости, составляют 230 и 216 кДж/моль для процесса термооксидирования гетероструктур на основе GaAs и InP соответственно, что типично для реакции твердое – твердое без каталитического эффекта. Относительное увеличение скорости роста оксидной пленки для всех температур свидетельствует об интенсификации процесса в присутствии (V_2O_5 + MnO_2) по сравнению с оксидированием эталонных InP и GaAs. На основании результатов исследования кинетики процесса можно утверждать, что магнетронно нанесенный слой композиции оксидов является транзитором

кислорода, о чем свидетельствуют как величины ЭЭА, так и динамика изменения относительного увеличения толщины пленки.

Установлено, что применение композиции (90 % V_2O_5 + 10 % MnO_2) интенсифицирует образование в формируемых пленках целевых продуктов – $InPO_4$ и As_2O_5 (РФА, для InP и GaAs соответственно). Максимальные значения удельного сопротивления, составляющие $2.1 \cdot 10^9$ Ом·см и $5.9 \cdot 10^9$ Ом·см для пленок на InP и GaAs соответственно, свидетельствуют об их диэлектрическом характере. Использование композиций оксидов с 10 % MnO_2 позволяет эффективно управлять морфологией поверхности формируемых пленок: поверхность по своим характеристикам превосходит как результат термического оксидирования в аналогичном режиме InP(GaAs), так и гетероструктур V_2O_5 / InP(GaAs).

Таким образом, введение малого количества MnO_2 в слой V_2O_5 приводит к изменению механизма термооксидирования полупроводника, формированию целевых продуктов, улучшению электрофизических характеристик и морфологии поверхности сформированных пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-360595р_а). Исследования проведены с использованием оборудования ЦКПНО Воронежского госуниверситета.

ВЛИЯНИЕ СТЕАРАТОВ МЕТАЛЛОВ НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СТАЛЬНОЙ ПАРЫ ТРЕНИЯ

Д. В. Смирнов, Б. Р. Киселев, А. А. Мельников, А. В. Невский
Ивановский государственный химико-технологический университет
morgandvs37@gmail.com

Использование смазочных материалов (СМ) является одним из неотъемлемых элементов технологического обеспечения высокоэффективных энергоресурсосберегающих процессов

обработки металлов, эксплуатации узлов трения машин и механизмов. В этой связи оптимальное применение СОТС является комплексной технико-экономической задачей. Разработка новых СМ должна служить инструментом поиска технически эффективных составов с пониженными токсичностью и пожароопасностью, возможностью повторного использования в том же технологическом процессе или экологически безопасной экономически выгодной трансформации (переработки).

Ранее в наших работах показана целесообразность использования в качестве металлоплакирующих присадок стеаратов металлов.

Целью данной работы явилось исследование эффективности пластичных СМ на основе медицинского вазелина и Литола-24 при добавлении в них стеаратов кобальта, меди, никеля и олова в качестве металлоплакирующих присадок.

Триботехнические испытания проводили по стандартной методике на машине трения СМТ-1, на модели, представляющей собой пару трения: диск-диск.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наилучшим образом ведет себя состав, включающий стеарат кобальта. Следует отметить, что при использовании смазочной композиции, содержащей стеарат кобальта, снижение коэффициента трения происходит до определенной нагрузки, при которой начинаются процессы разрушения сорбционного слоя.

Из предложенных двойных смазочных композиций наиболее эффективным является сочетание стеаратов никеля и кобальта. Анализ величины площади пятна контакта при совместном использовании двух стеаратов свидетельствует о том, что наименьшему износу способствует смазочный материал, в составе меди и олова, т.к. стеарат олова имеет наименьшую величину потенциала по отношению к железу.

Результаты исследования совместного использования трех стеаратов приводят к выводу о высокой эффективности композиции, состоящей из стеаратов меди, олова и кобальта, обеспечивающей наименьший коэффициент трения. Наименьший износ наблюдается при использовании смеси стеаратов меди, олова и никеля.

На следующем этапе работы исследовали состав, содержащий стеараты никеля, кобальта, меди и олова. Коэффициент трения в данном случае, в целом, имел величины на уровне значений,

полученных при сравнении тройных сочетаний стеаратов. Износ при четверном сочетаний стеаратов также был на одном уровне с тройным сочетанием.

Далее проводили оптимизацию состава смазочной композиции с помощью метода симплекс-планирования. По расчету было получено пять составов смазочных композиций и составлена рабочая матрица. Все образцы изучены с целью определения оптимального содержания каждого компонента.

Заключительный этап исследования проводился на базе Литола-24. При этом использовали ту же рабочую матрицу. Наименьший коэффициент трения наблюдается при использовании смазочной композиции в чистом вазелине. Необходимо отметить, что смазочная композиция 1, состоящая из: 0.105 мас. % Cu, 0.271 мас. % Sn, 0.339 мас. % Ni, 0.375 мас. % Co на базе Литола-24 имеет наименьший коэффициент трения. Однако, наименьшие значения величины износа наблюдаются при использовании композиции 5 состава: 0.5 мас. % Cu, 0.5 мас. % Sn, 0.5 мас. % Ni, 1 мас. % Co, которая снижает данную характеристику в 1.8 раза по сравнению с чистым Литолом-24.

Таким образом, результаты данной работы позволяют предполагать эффективность исследованных металлоплакирующих присадок в качестве компонентов СОТС в процессах обработки металлов.

ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС СИСТЕМЫ $Na, Ca \parallel SO_4, Cl–H_2O$ ПРИ 0 И 25°С

Л. Солиев, Н. Х. Гуломзода, М. Т. Джумаев
Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, г. Душанбе, Таджикистан
soliev.lutfullo@yandex.com, jumaev_m@bk.ru

Четырехкомпонентная система $Na, Ca \parallel SO_4, Cl–H_2O$ является составной частью более сложной шестикомпонентной системы из хлоридов и сульфатов натрия, калия, магния и кальция, известной как «морская система». Поэтому знание закономерностей фазовых равновесий шестикомпонентной, составляющих ее пяти-

и четырехкомпонентных систем имеет не только научно-теоретическое значение, но и необходимо для создания оптимальных условий галургической переработки морских рассолов и морских соляных отложений**.** Хлориды и сульфаты натрия и кальция, а также продукты их взаимодействия, составляющих четырехкомпонентную систему Na, Ca || SO_4, Cl–H_2O, как соляные залежи широко распространены и на территории республики Таджикистан.

Анализ литературных данных [1] показывает, что система Na, Ca || SO_4, Cl–H_2O при 0^oC не исследована, а данные, имеющиеся для 25^oC, не позволяют построить ее замкнутую фазовую диаграмму. Для построения диаграммы фазовых равновесий (фазовый комплекс) системы Na, Ca || SO_4, Cl–H_2O использован метод трансляции [2], который вытекает из принципа совместимости элементов строения частных (*n*-компонентных) и общей (*n* + 1 компонентной) систем в одной диаграмме [3]. Поэтому нами для определения строения диаграммы фазового комплекса системы Na, Ca || SO_4, Cl–H_2O использованы данные строения диаграмм составляющих ее трехкомпонентных систем: NaCl–Na_2SO_4–H_2O; $CaCl_2$–$CaSO_4$–H_2O; NaCl–$CaCl_2$–H_2O; Na_2SO_4–$CaSO_4$–H_2O при 0 и 25^oC. Данные о фазовых равновесиях в нонвариантных точках системы Na, Ca || SO_4, Cl–H_2O на уровне трехкомпонентного состава при 0 и 25^oC взяты из [4] и скомпонованы в таблице.

В таблице и далее Е обозначает нонвариантную точку с верхним индексом, указывающим на компонентность системы, и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки. Приняты следующие условные обозначения равновесных твердых фаз: Га – галит, NaCl; Мб – мирабилит $Na_2SO_4{\cdot}10H_2O$; Те – тенардит Na_2SO_4; Гп – Гипс $CaSO_4{\cdot}2H_2O$; Гб – галуберит $Na_2SO_4{\cdot}CaSO_4$; Са·6 – $CaCl_2{\cdot}6H_2O$.

Трансляция тройных нонвариантных точек на уровень четырехкомпонентного состава в виде кривых и их пересечение сопровождается образованием следующих нонвариантных точек с равновесными твердыми фазами:

Изотерма 0 °С

$E_1^3 + E_4^3 \dashrightarrow E_1^4 = Га + Гп + Мб;$

$E_2^3 + E_3^3 \dashrightarrow E_2^4 = Га + Гп + Са{\cdot}6.$

Изотерма 25°С

$E_1^3 + E_6^3 \dashrightarrow E_1^4 = Гб + Мб + Те;$

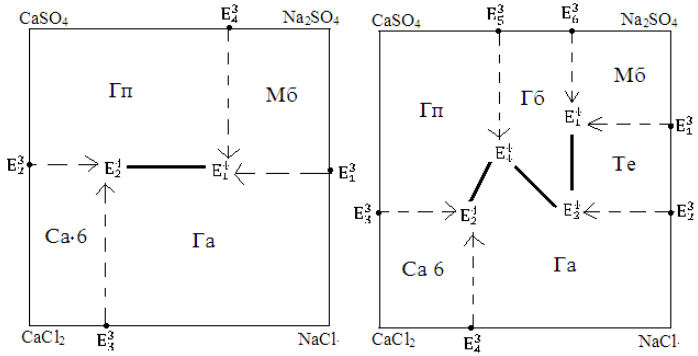
$E_3^3 + E_4^3 \dashrightarrow E_2^4 = Га + Гп + Са\,6;$

$E_2^3 + Гб \dashrightarrow E_3^4 = Га + Гб + Те;$

$E_5^3 + Га \dashrightarrow E_4^4 = Га + Гб + Гп.$

Фазовые равновесия в системе Na, Ca || SO_4, Cl-H_2O при 0 и 25°С на уровне трехкомпонентного состава

Изотерма, °С	Нонвариантная точка	Фазовый состав осадков	Изотерма, °С	Нонвариантная точка	Фазовый состав осадков
$NaCl–Na_2SO_4–H_2O$			$CaCl_2–CaSO_4–H_2O$		
0	E_1^3	Га+Мб	0	E_1^3	Гп+Са·6
25	E_1^3	Мб+Те	25	E_2^3	Гп+Са·6
	E_2^3	Га+Те	$Na_2SO_4–CaSO_4–H_2O$		
$NaCl–CaCl_2–H_2O$			0	E_4^3	Гп+Мб
0	E_2^3	Га+Са·6	25	E_5^3	Гб+Мб
25	E_4^3	Га+Са·6		E_6^3	Гб+Гп



Схематические диаграммы изотермы 0 °С (*а*) и 25°С (*б*) системы Na, Ca || SO_4, Cl–H_2O, построенные методом трансляции.

Как видно, для изотермы 0°С характерны две (2) четверные нонвариантовые точки и обе образованы по типу «сквозной» трансляции, а для изотермы 25°С характерны четыре (4) четверные

нонвариантные точки, две из которых (E_1^4, E_2^4) образованы по типу «сквозной», а две (E_3^4, E_4^4) – по типу «односторонней» трансляции [2].

На основе полученных данных построены схематические [5] диаграммы фазовых равновесий четырехкомпонентной системы Na, Ca || SO_4, Cl–H_2O при 0 и 25°C, которые представлены на рисунке.

Литература

1. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. 2004. Т. 2, кн. 1–2, 1248 с.
2. *Солиев Л.* Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. Деп. в ВИНИТИ АН СССР 20.12.87 г. № 8950-В87. С. 28.
3. *Горошенко Я.Г.* Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наукова думка, 1982. 264 с.
4. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. 2003, кн. 1–2. 1152 с.
5. *Солиев Л.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33, № 5, С. 1305.

СТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Na, Ca || CO_3, HCO_3–H_2O ПРИ 0 И 25°C

Л. Солиев, М. Т. Джумаев, Б. Б. Джабборов

Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, г. Душанбе, Таджикистан

soliev.lutfullo@yandex.com, jumaev_m@bk.ru

Четырехкомпонентная взаимная система Na, Ca || CO_3, HCO_3–H_2O является составной частью более сложной шестикомпонентной системы Na, Ca || SO_4, CO_3, HCO_3, F–H_2O, закономерности фазовых равновесий в которой определяют условия галургической переработки полиминерального природного и технического (отходы производства) сырья, содержащего сульфаты, карбонаты, гидрокарбонаты, фториды натрия и кальция.

Вместе с тем, как показывает анализ литературы [1], система Na, Ca || SO_4, CO_3, HCO_3, F–H_2O и составляющие ее четырех-

и пятикомпонентные системы не исследованы. Четырехкомпонентная система Na, Ca || CO_3, HCO_3–H_2O ранее [2, 3] нами изучалась методом трансляция [4], который вытекает из принципа совместимости элементов строения *n* и *n*+1 компонентных систем в одной диаграмме [5].

Четырехкомпонентная система Na, Ca || CO_3, HCO_3–H_2O включает трехкомпонентные системы с равновесными твердыми фазами в нонвариантных точках, представленные в таблице.

Фазовые равновесия в нонвариантных точках трехкомпонентных систем, составляющих четырехкомпонентную систему Na, Ca || CO_3, HCO_3–H_2O

Изотерма, °С	Нонвариантные точки	Равновесные твёрдые фазы
Система $NaHCO_3$-Na_2CO_3-H_2O		
0	E^3_1	Нх + С·10
25	E^3_1	Нх + Тр
	E^3_2	Тр + С·10
Система $NaHCO_3$-$Ca(HCO_3)_2$-H_2O		
0	E^3_4	Нх + СаГ
25	E^3_3	Нх + СаГ
Система Na_2CO_3-$CaCO_3$-H_2O		
0	E^3_2	С·10 + Гл
	E^3_3	Гл + Сц
25	E^3_4	Гл + С·10
	E^3_5	Сц + Гл
Система $Ca(HCO_3)_2$-$CaCO_3$-H_2O		
0	E^3_5	СаГ + Сц
25	E^3_6	СаГ + Сц

Здесь и далее Е обозначает нонвариантную точку с верхним индексом, указывающим на кратность точки (компонентность системы), и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки. Приняты следующие условные обозначения равновесных твердых фаз: Нх – нахколит $NaHCO_3$; Тр – трона $NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$; Гл – гейлюссит $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 5H_2O$; Сц – кальцит $CaCO_3$; СаГ – кальций гидрокарбонат $Ca(HCO_3)_2$; С·10 – $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Трансляция тройных нонвариантных точек на уровне четырехкомпонентного состава приводит к образованию

следующих четверных нонвариантных точек с равновесными твердыми фазами:

Изотерма 0°С

$E_1^3+E_2^3 \dashrightarrow E_1^4$=Нх+С·10+Гл;

$E_3^3+E_5^3 \dashrightarrow E_2^4$=Сц+Гл+СаГ;

E_4^3+Гл $\dashrightarrow E_3^4$=Гл+СаГ+Нх.

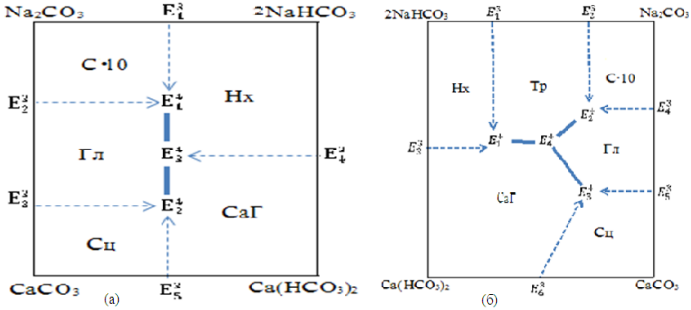
Изотерма 25°С

$E_1^3+E_3^3 \dashrightarrow E_1^4$ =Нх + Тр + СаГ

$E_2^3+E_4^3 \dashrightarrow E_2^4$=Тр+Гл+С·10;

$E_5^3+E_4^3 \dashrightarrow E_3^4$=Гл+СаГ+Сц.

На основании полученных данных построены диаграммы фазовых равновесий системы Na, Ca || SO_4, HCO_3–H_2O при 0 и 25°С, которые представлены на рисунке.



Диаграммы фазовых равновесий системы Na, Ca || SO_4, CO_3, HCO_3–H_2O при 0 (*а*) и 25°С (*б*), построенные методом трансляции.

Сопоставление строения диаграмм системы Na, Ca || SO_4, HCO_3–H_2O при 0 и 25°С (рисунок) указывает на наличие большего числа геометрических образов для изотермы 25°С, что связанно с образованием новой равновесной фазы Трона (Тр) с повышением температуры.

Литература

1. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т.II., кн. 1–2. СПб.: Химиздат, 2004. С. 1247.
2. *Солиев Л., Джумаев М.Т., Нури В., Авлоев Ш.Х.* // Вестн. Тадж. нац. ун-та. 2012. № 1/3 (85). С. 202.
3. *Солиев Л., Джумаев М.Т., Нури В., Авлоев Ш.Х.* // Докл. АН Республики Таджикистан. 2013. Т. 56, № 2, С. 119.

4. *Солиев Л. Пр*огнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. М., 1987. 28 с. Деп. в ВИНИТИ АН СССР 20.12.87 г. №8990 - В87.
5. *Горошенко Я.Г.* Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наукова думка, 1982. С. 264.

ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ Na_2SO_4–Na_2CO_3–$NaHCO_3$–H_2O ПРИ 0°С

Л. Солиев, М. Т. Джумаев, О. Р. Тураев
Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, г. Душанбе, Таджикистан
Soliev.lutfullo@yandex.com, jumaev_m@bk.ru

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования системы Na_2SO_4–Na_2CO_3–$NaHCO_3$–H_2O при 0°С методом растворимости с целью установления концентрационных параметров положения ее геометрических образов и соотношения полей кристаллизации индивидуальных равновесных твердых фаз. Ранее [1] методом трансляции были установлены фазовые равновесия исследуемой системы и построена её фазовая диаграмма.

Равновесными твердыми фазами исследуемой системы при 0°С являются: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – мирабилит (Мб); $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – С·10; $NaHCO_3$ – нахколит (Нх) [2, 3].

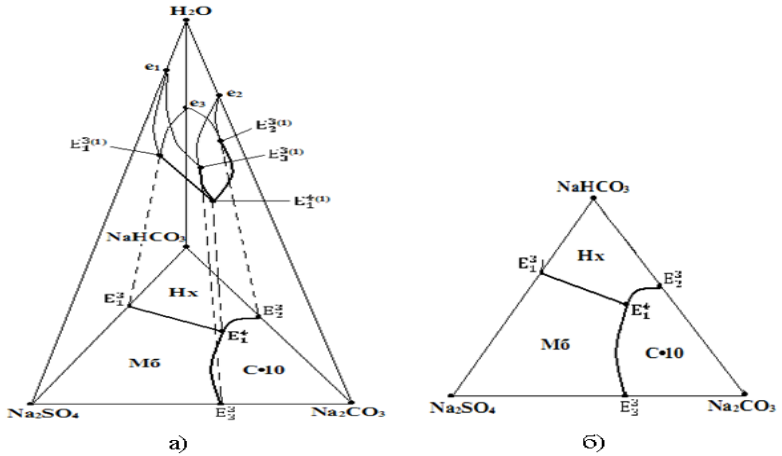
Для опытов использованы следующие реактивы: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (х.ч.), Na_2CO_3 (ч.), $NaHCO_3$ (ч.). Опыты проводили согласно методу донасыщения [4].

Результаты химического анализа насыщенных растворов приведены в таблице.

На основании полученных данных построена диаграмма растворимости системы Na_2SO_4–Na_2CO_3–$NaHCO_3$–H_2O при 0°С, которая представлена на рисунке. Положения нонвариантных точек уровня трехкомпонентного (E_n^3) и четырехкомпонентного (E_n^4) составов, где *n* – номера точек, на диаграмме установлены по массцентрическому методу [5].

Растворимость в узловых (нонвариантных) точках системы Na_2SO_4–Na_2CO_3–$NaHCO_3$–H_2O при 0°С

№ точек	Состав жидкой фазы, мас.%				Фазовый состав осадков
	Na_2SO_4	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	H_2O	
e_1	4.3	–	–	95.7	Мб
e_2	–	6.5	–	93.5	С·10
e_3	–	–	6.49	93.51	Нх
E_1^3	2.73	–	5.58	91.69	Мб+Нх
E_2^3	–	5.6	4.6	89.8	Нх+ С·10
E_3^3	2.8	6.0	–	91.2	С·10+Мб
E_1^4	2.12	5.13	4.37	88.38	Мб+Тр+С·10



а) б)

Диаграмма растворимости системы Na_2SO_4–Na_2CO_3–$NaHCO_3$–H_2O при 0°С:
а) общая; *б*) солевая часть.

На рисунке приведена «общая» (*а*) и «солевая» (*б*) части диаграммы растворимости системы Na_2SO_4–Na_2CO_3–$NaHCO_3$–H_2O при 0°С, где отражено взаимное расположение и относительные размеры полей кристаллизации соответствующих равновесных фаз. Как следует из рисунка, при 0°С в исследуемой четырёхкомпонентной системе поле кристаллизации Мб – ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) занимает ее значительную часть, что характеризует малую растворимость данной соли в приведенных условиях.

Литература

1. *Джумаев М.Т., Низомов И.М., Солиев Л.* // Матер. республик. конф. «Перспективы развития исследований в координационной химии». Душанбе, 24.12.2011. С. 110.
2. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 1., кн. 1–2. СПб.: Химиздат, 2003. 1151с.
3. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. II., кн. 1–2. СПб.: Химиздат, 2004. 1247 с.
4. *Горощенко Я.Г., Солиев Л., Горников Ю.И.* // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53, № 6. С. 568.
5. *Горощенко Я.Г.* Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наукова думка, 1982. С. 264.

ФОРМИРОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ МАГНЕТРОННО СФОРМИРОВАННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР V_2O_5 / GaP

А. А. Соловьева, Б. В. Сладкопевцев, А. А. Самсонов, П. В. Костенко, И. Я. Миттова
Воронежский государственный университет
annasolo1990@mail.ru

GaP со слоем диэлектрика на поверхности является основным материалом для создания светодиодов красного, оранжевого и желтого свечения, применяемых, например, в цветных экранах [1]. Собственные термические пленки на GaP обладают диэлектрическими свойствами [2] в отличие от пленок, сформированных на других полупроводниках группы $A^{III}B^{V}$ (InP, GaAs). Однако, заметное оксидирование GaP по сравнению с InP и GaAs начинается при более высоких температурах (от 650ºС), что приводит к снижению технологичности метода за счет увеличения энергозатрат. Ранее было установлено, что V_2O_5 оказывает многофункциональное воздействие на процесс

оксидирования $A^{III}B^{V}$, увеличивая скорость роста пленок, изменяя их состав, морфологию поверхности и свойства, в первую очередь электрофизические [3].

Цель работы – формирование диэлектрических пленок в процессе термооксидирования GaP с магнетронно нанесенными наноразмерными слоями V_2O_5.

В работе использовали *n*-GaP марки ФГЭСЧ (100), легированный серой, с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее $3 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. Перед работой пластины обрабатывали травителем состава $HNO_3\,(72\,\%) : HCl\,(35{-}36\,\%) = 1 : 3$ в течение 1–2 минут, промывали в бидистиллированной воде и высушивали на воздухе. Наноразмерные (28 ± 1 нм, спектральная эллипсометрия, Эллипс-1891) слои V_2O_5 наносили на поверхность GaP на установке CoVap II методом магнетронного распыления ванадиевой мишени (чистота – 99.9 %) в смеси аргона с кислородом (соотношение 3 : 1) со скоростью осаждения V_2O_5 на вращающуюся подложку (30 оборотов/мин), равной 0.2 Å/с. Гетероструктуры V_2O_5 / GaP термически оксидировали в атмосфере кислорода (30 л/ч) на установке МТП-2М-50-500 с регулятором температуры ОВЕН ТРМ-10 ($\pm$ 1ºС) в интервале температур 570–725ºС в течение 60 мин с контролем толщины растущих пленок методом спектральной эллипсометрии.

При собственном оксидировании GaP с ростом температуры происходит увеличение толщины пленок от 12 нм (650°С) до 81 нм (725°С) для максимального времени процесса. Сформированные в результате собственного оксидирования GaP пленки ввиду преимущественного содержания $GaPO_4$ являются диэлектрическими, что подтверждается и значениями удельного сопротивления 10^{12} Ом·см (700°С, 60 мин, толщина 75 нм). Оксидирование гетероструктур V_2O_5 / GaP в режиме 600°С, 5 мин уже приводит к формированию пленок толщиной 170 нм. При снижении температуры до 570°С толщина пленки через 60 мин по данным спектральной эллипсометрии равна 82 нм, значение удельного сопротивления составляет $7.5 \cdot 10^{11}$ Ом·см. Это свидетельствует о сохранении диэлектрических свойств формируемых пленок, а значительный прирост их толщины в сравнении с собственным оксидированием GaP – об интенсификации процесса в присутствии V_2O_5.

Таким образом, магнетронно нанесенные наноразмерные слои V_2O_5 оказывают многофункциональное воздействие на процесс термооксидирования GaP, снижая рабочий интервал температур и приводя к формированию диэлектрических наноразмерных пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-360595р_а).

Литература

1. *Ahmad S.R., Cartwright M.* // Wiley. Chichester. 2015. P. 283.
2. *Tourtin F., Armand P., Ibanez A. et al.* // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 134, № 1. P. 91.
3. *Лапенко А.А., Лисицын С.В., Томина Е.В. и др.* // Неорган. материалы. 2008. Т. 44, № 11. С. 1293.

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА MOF-801 – ПЕРСПЕКТИВНОМ МАТЕРИАЛЕ ДЛЯ АДСОРБЦИОННЫХ ХОЛОДИЛЬНЫХ ЦИКЛОВ

М. В. Соловьева, Л. Г. Гордеева
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск
mvl.solovyeva@gmail.com

Адсорбционные холодильники (АХ) являются перспективной альтернативой традиционным компрессионным системам, привлекающей широкий научный интерес [1]. Благодаря использованию тепловой энергии альтернативных источников (солнечные, геотермальные, вторичные энергоресурсы) АХ характеризуются высоким энергосберегающим потенциалом. В качестве хладагентов в АХ используются экологически чистые жидкости (вода, метанол, этанол), поэтому внедрение АХ может сыграть существенную роль в улучшении экологии окружающей среды. В основе АХ лежат обратимые адсорбционные процессы, и термодинамические свойства адсорбента, главным образом, определяют эффективность АХ. На основе термодинамического анализа было показано, что наиболее перспективными для АХ

являются адсорбенты, характеризующиеся ступенчатыми изотермами адсорбции.

Металлоорганические каркасы (МОК) – новый класс пористых соединений, в которых металл-оксидные кластеры связаны между собой органическими лигандами [2]. МОК характеризуются высокой пористостью и чрезвычайно развитой поверхностью. Благодаря присутствию на поверхности как гидрофильных, так и гидрофобных функциональных групп некоторые МОК характеризуются редкими ступенчатыми изотермами адсорбции паров воды и спиртов, которые являются предпочтительными для АХ. Все эти особенности делают МОК перспективными адсорбентами для АХ. В данной работе приведены результаты исследования адсорбции паров воды на MOF-801 – одном из МОК, наиболее интересных для АХ. MOF-801 – микропористый кристаллический материал, состоящий из цирконий-кислородных октаэдров, соединенных дианионами фумаровой кислоты ($^{-}O_2C–CH=CH–CO_2^{-}$) [3].

MOF-801 синтезирован сольвотермальным способом по описанной в литературе методике [3]. Структурные характеристики образца определены методом низкотемпературной адсорбции азота. Термогравиметрическим методом измерено равновесие адсорбции паров воды на MOF-801. Методом Большого Скачка Температуры (БСТ) изучена кинетика адсорбции в условиях рабочего цикла АХ на гранулированном слое адсорбента; исследовано влияние температуры адсорбции, размера гранул и толщины слоя. Механизм адсорбции воды исследован методами РФА-insitu и ИК-спектроскопии. Изучена гидротермальная стабильность MOF-801 в условиях адсорбционного холодильного цикла.

Показано, что адсорбция воды на данном адсорбенте характеризуется *S*-образной изотермой, демонстрирующей резкое поглощение паров воды в диапазоне относительного давления P/P_0 от 0.1 до 0.15. Максимальная величина сорбции воды достигает $w = 0.4$ г/г (при $P/P_0 = 0.8$). Оценено количество воды, обмениваемое на MOF-801 в условиях типичного адсорбционного цикла охлаждения, которое достигает $\Delta w = 0.3$ г/г, что представляет большой интерес для АХ. Из данных адсорбционного равновесия была оценена изостерическая теплота адсорбции $Q_{адс}$, которая варьируются примерно от 60 до 55 кДж/моль в интервале величины

адсорбции $w = 0.03–0.4$ г/г. Полученные данные демонстрируют перспективность использования MOF-801 в качестве адсорбента для адсорбционных холодильных циклов, использующих теплоту низкотемпературных источников энергии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00089).

Литература

1. *Wang R.Z., Oliveira R.G.* // Progress in Energy and Combustion Science. 2006. Vol. 32. P. 424.
2. *Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.-I.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. P. 2334.
3. *Furukawa H., Gándara F., Zhang Y.-B. etc.* // American Chemical Society. 2014. Vol. 136. P. 4369.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ САМООЧИЩАЮЩЕГОСЯ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ ТКАНЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ TiO_2

М. И. Соловьева [1, 2], Н. С. Ковалевский [2], Н. С. Колобов [2], Д. С. Селищев [2]

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

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

maria.i.solovyeva@gmail.com

Разработка экологически чистых методов деструкции опасных химических и биологических агентов является актуальной задачей науки и техники. Один из таких методов – фотокаталитическое окисление под действием света на поверхности TiO_2, которое протекает при комнатных условиях с использованием кислорода воздуха. В результате данного процесса происходит окисление вредных веществ до безопасных продуктов, таких как углекислый газ и вода. Показано, что TiO_2 способен эффективно удалять многие органические и некоторые неорганические загрязнители даже при их сверхмалых концентрациях. Освещенная поверхность TiO_2 также

обладает антибактериальным эффектом и приводит к гибели микроорганизмов и обеззараживанию среды.

Важной задачей в области фотокатализа является создание фотокаталитически активных тканевых материалов, так как они способны сочетать в себе не только фильтрующие и адсорбционные свойства, но и обладать эффектом самоочистки за счет наличия в составе фотоактивного компонента [1]. При этом важным вопросом является стабильность таких материалов к самодеструкции, так как высокореакционноспособные частицы, образующиеся под действием света на поверхности фотоактивного компонента, могут разрушать и саму тканевую основу. Поэтому целью данной работы является создание материала на основе текстильных тканей, модифицированных нанокристаллическим TiO_2, и исследование деструкции опасных химических веществ и микроорганизмов на его поверхности.

Изучены различные способы синтеза самоочищающегося материала на основе хлопковой ткани и выбрана методика, включающая нанесение слоя SiO_2 путем пропитки ткани тетраэтилортосиликатом и обработкой водяным паром с последующим нанесением слоя TiO_2 путем пропитки суспензией нанокристаллического TiO_2 в коллоиде TiO_2, полученном при гидролизе сульфата титанила с нейтральным значением pH. Синтезированный материал обладает фотокаталитической активностью под действием УФ излучения за счет наличия в составе фотоактивного TiO_2 и высокой стабильностью по отношению к самодеструкции за счет наличия промежуточного изолирующего слоя из SiO_2, препятствующего прямому контакту частиц TiO_2 с поверхностью тканевых волокон.

На примере окисления паров ацетона, диэтилсульфида и аммиака показано, что синтезированный материал способен под действием света очищать собственную поверхность и окружающее пространство от органических и неорганических загрязнителей путем их полного окисления. Промежуточным продуктом при окислении диэтилсульфида является ацетальдегид, но он полностью окисляется при длительном облучении. Основным продуктом окисления аммиака является молекулярный азот, но также наблюдается образование закиси азота в качестве побочного

продукта. Селективность по данному продукту не превышала значения 0.75 %.

Исследована антибактериальная активность материала по отношению к бактериям E. Coli и показано, что такая активность сохраняется и после выключения УФ-освещения. Количество бактерий на поверхности синтезированного материала снижалось более чем в 1.5 раза по сравнению с немодифицированной тканью.

Полученный самоочищающийся материал может быть использован для создания средств индивидуальной защиты, самоочищающихся покрытий и поверхностей в различных областях, где необходима очистка от химических и биологических загрязнений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00823мол_а).

Литература

1. *Selishchev D. S. et al.* // Chem. Eng. J. 2013. T. 224. C. 114.

ПОЛИМЕРНЫЕ ЛЕСТНИЧНЫЕ НАНОКОМПЛЕКСЫ – ПОЛИМАГНИЙФЕНИЛСИЛОКСАНЫ

Э. А. Токарь [1, 2], Н. П. Шапкин [1], С. В. Гардионов [1], В. Ю. Майоров [2], А. Б. Слободюк [1], А. Е. Панасенко [1, 2]
[1] *Дальневосточный федеральный университет*
[2] *Институт химии ДВО РАН*
г. Владивосток
d.edd@mail.ru

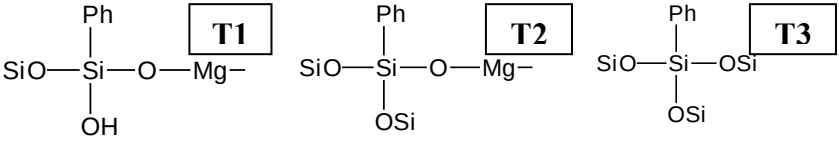
Полимагнийфенилсилоксаны были получены двумя способами: 1) реакцией обменного разложения фенилсиликоната натрия с хлоридом магния, с соотношением 1 : 1 и 2 : 1; 2) взаимодействием полифенилсилоксана с бис-ацетилацетонатом магния при кипячении в органическом растворителе [1]. Состав и структура полученных композитов изучены с помощью элементного анализа, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР ^{29}Si спектроскопии и сорбционных характеристик при адсорбции азота.

Физико-химические характеристики

	L, Å	*S*, A^2	$V_{окр}$, A^3	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{уд}$, $см^3/г$	ЯМР ^{29}Si, %			d пор, нм
						T_3	T_2	T_1	
Mg (1 : 1)	38.0	112.0	4256.0	28.0	0.270	79	68	61	8.7
Mg (2 : 1)	26.0	118.0	4248.0	19.0	0.115	79	68	61	4.0
$Mg(acac)_2$	29.1	267.0	7769.7	17.0	0.117	–	–	–	3.6

Изменение соотношения магния к кремнию незначительно влияет на объем когерентного рассеяния (ОКР) (таблица), а сорбционные характеристики изменяются достаточно значительно. Введение еще одного атома магния приводит к повышению удельной поверхности на 32 % и удельного объема на 45 %, что свидетельствует о более рыхлой неупорядоченной структуре. Это также подтверждается величинами размера пор (таблица).

В ЯМР ^{29}Si наблюдается три сигнала при 61 м.д., 68 м.д., 79 м.д. для Mg (1 : 1) и Mg (2 : 1), однако процент T1, T2, T3, отличается. Если учесть, что окружение атома кремния T3 составляет три атома кислорода, имеющих одинаковую природу заместителей, то можно предположить, что это силоксановый кислород. Окружение кремния T2, возможно, имеет 2 силоксановых кислорода и один связан с магнием. Атом кремния T1 связан с одним атомом кислорода, имеющим либо OH группу, либо с атомом кислорода при атоме магния.



Работа выполнена за счет средств по госзаданию РФ (руководитель Тананаев И.Г., регистрационный номер заявки 4.8063.2017/БЧ).

Литература

1. *Шапкин Н.П., Капустина А.А., Гардионов С.В. и др.* // Журн. общей химии. 2015. Т. 85, № 6. С. 1022.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $CuInS_2$ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

С. С. Туленин, Д. А. Новоторкина, М. С. Роговой, В. Ф. Марков
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
stast1989@mail.ru

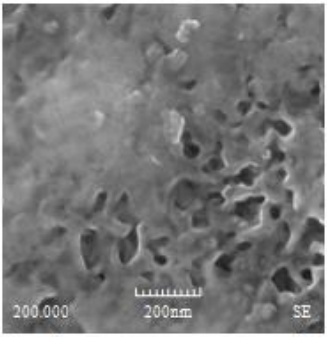
В последние десятилетия все больше усилий направляется на решение проблем, связанных с возобновляемой энергетикой и особенно это справедливо для гелиоэнергетики. Наиболее перспективными в этой области являются халькопиритные соединения сложного состава $M^{I}M^{II}X_2$ (M^{I} – Cu, Ag; M^{II} – In, Ga, Fe; X – S, Se, Te). Первым в ряду полупроводниковых соединений с халькопиритной структурой стоит дисульфид меди (I) и индия (III) $Cu_2S{-}In_2S_3$. Совокупность таких свойств, как высокий коэффициент поглощения α солнечного излучения ($\sim 10^{-5}$ см$^{-1}$) [1], оптимальная ширина запрещенной зоны (1.5 эВ), сравнительно высокий КПД преобразования (~ 13 %) [3], радиационная стойкость, потенциально низкая себестоимость изготовления фотопреобразователей и экологическая безопасность для окружающей среды обусловили применение данных полупроводников при изготовлении тонкопленочных солнечных элементов.

Наиболее привлекательным методом получения халькопиритных структур считается химическое осаждение из водных растворов. Метод технологически прост, не требует наличия вакуума и высоких температур и в ряде случаев позволяет получить пересыщенные твердые растворы, чего добиться другими методами крайне сложно или практически невозможно. Поэтому ключевой целью работы стало отыскание оптимальных условий получения дисульфида меди(I) и индия(III) методом гидрохимического осаждения.

В ходе экспериментов пленки In_2S_3 осаждали согласно разработанной рецептуре на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50-1, которые закрепляли в специально сконструированных держателях и погружали в стеклянные реакторы с реакционной смесью. Синтез проводили

в термостатируемых условиях в течение 30–120 мин при температурах 333–368 K. В виду возникновения определенных сложностей при реализации совместного осаждения сульфидов меди (I) и индия из одной реакционной ванны предпринято послойное осаждение слоев с их последующим отжигом в атмосфере серы при 500°C [3]. Для этого на ситалловых подложках были сформированы сэндвич-структуры $Cu_2S{-}In_2S_3$ в результате последовательного гидрохимического осаждения слоев Cu_2S и In_2S_3. Толщина Cu_2S по данным интерференционной микроскопии составила 100−120 нм, In_2S_3 − 200−400 нм, общая толщина структуры составляла 300−500 нм.

Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) указывают на соотношение основных элементов Cu : In : S в слоях, близкое к 1 : 1 : 2, что соответствует дисульфиду меди (I) и индия (III). Подтверждают образование $CuInS_2$ данные РФА и растровой электронной микроскопии с EDX-анализом (рис.).



РЭМ-изображения поверхности $CuInS_2$

Проведенный термический отжиг слоев в парах серы при 773 K не вносит существенных изменений в морфологию слоев, происходит лишь плавление сетчатой наноструктуры пленок с наблюдаемым размером нитевидных образований, не превышающим 20−50 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00121).

Литература

1. *Xu X.H., Wang F., Liu J.J. et. al.* // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2011. Vol. 95. P. 791.
2. *Fiechter S. //* Phys. stat. sol. (b). 2008. Vol. 245, № 9. P. 1761.
3. *Туленин С.С., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. и др.* // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, № 1. С. 97.

СИНТЕЗ МАГНИТОЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ $CaBaCo_4O_7$, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Д. И. Туркин, Г. В. Базуев
Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург
turkin@ihim.uran.ru

Материалы-мультиферроики интересны с точки зрения энергосберегающих технологий, поскольку на их основе можно создавать высокоэффективные преобразователи энергии вибрации [1]. Для создания подобных устройств ведется поиск материалов, демонстрирующих как можно более высокую поляризуемость под действием внешнего магнитного поля. В этой связи большой интерес привлекают материалы $CaBaM_4O_7$, которые демонстрируют одно из наиболее высоких значений индуцируемой магнитным полем поляризации – до 17 мКл/м^2 для $CaBaCo_4O_7$ [2]. Данное исследование направленно на изучение особенностей кристаллической структуры и магнетизма в системе $CaBaM_4O_7$ (M = Co, Fe). Полученные данные позволят оценить возможность создания на основе систем $CaBaM_4O_7$ эффективных материалов для вибрационных преобразователей энергии.

В исследованных нами объектах $CaBaCo_{4-x}Fe_xO_7$ наблюдается установление слабого антиферромагнитного упорядочения. С увеличением концентрации железа мы наблюдали увеличение температур магнитоупорядоченной фазы с 70 для $CaBaCo_4O_7$ до 160 K для $CaBaCo_2Fe_2O_7$ (рис. 1). Отрицательные величины констант Вейса указывают на преимущественно антиферромагнитное обменное взаимодействие в магнитной подрешетке. Основные элементы подрешетки переходного металла – kagome слои искажается с увеличением концентрации допанта (рис. 2, *а*). Искажение происходит за счет увеличения одних треугольных элементов (*A* на рис. 2, *б*) и сжатия других (*B* на рис. 2, *б*). Идеальная kagome топология в условиях доминирования антиферромагнитных обменных взаимодействий способствует образованию магнитной фрустрации и подавляет формирование дальнего магнитного порядка. Мы предполагаем, что повышение

критических температур магнитного упорядочения связанно с искажающим действием допанта на kagome слой.

Для материалов с высокой магнитоэлектрической связью характерны низкие температуры наблюдаемых эффектов. В данном исследовании мы показали возможность увеличения критических температур магнитоупорядоченной фазы в материале $CaBaCo_4O_7$. Дальнейшие исследования будут направлены на оценку интенсивности магнитоэлектрических корреляций в полученных образцах.

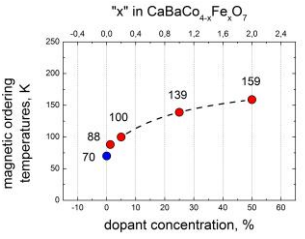


Рис. 1. Критические температуры магнитного упорядочения в образцах $CaBaCo_{4-x}Fe_xO_7$.

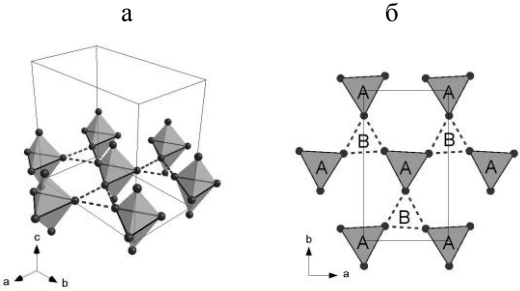


Рис. 2. а) эскиз магнитной подрешетки $CaBaM_4O_7$ (M = Co, Fe) материалов, составленный на основании данных рентгеновской дифракции (позиции ионов Co / Fe обозначены черными точками); б) kagome слой магнитной подрешетки, проекция на (001) плоскость.

Литература

1. *Dai X.Z., Wen Y.M., Li P., Yang J. et al. //* Sensors Actuators. A. 2009. Vol. 156. P. 350.
2. *Caignaert V., Maignan A., Singh K. et al. //* Physical Rev. B. 2013. Vol. 88. №. 174403. P. 17.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТА ДИОКСИД ТИТАНА / УГЛЕРОД

З. А. Фаттахова [1, 2], И. С. Пузырев [3], Е. И. Андрейков [3], Г. С. Захарова [2]

[1] *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина*

[2] *Институт химии твердого тела УрО РАН*

[3] *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН*

г. Екатеринбург

fattahova.zilara@yandex.ru

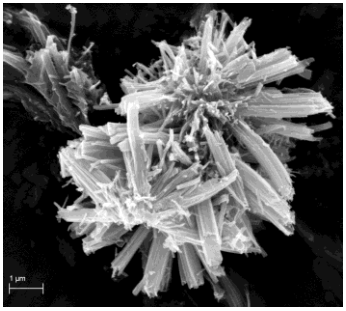
Диоксид титана, благодаря своим физико-химическим свойствам, доступности и низкой токсичности, широко используется во многих отраслях техники. При этом с развитием нанотехнологий возникают новые перспективные направления его применения. Композит диоксид титана/углерод (TiO_2 / C) используется как эффективный электродный материал в химических источниках тока, в качестве катализатора органических реакций, сорбента.

Целью данной работы является разработка простого и технологичного способа получения композита TiO_2 / C со стержневой морфологией, с различной кристаллографической симметрией диоксида титана, изучение механизма его формирования, а также комплексное исследование физико-химических свойств.

Нами предложен уникальный метод получения композита диоксид титана/углерод, включающий термическое разложение нового титансодержащего прекурсора в инертной атмосфере, в котором в качестве прекурсора использовали глицеролат титана $Ti(C_3H_7O_3)_4$. Композит TiO_2 / C получали термолизом глицеролата титана в токе азота при скорости нагрева 5°C/мин с последующей выдержкой при заданной температуре отжига (360–850°C) в течении 0.5 часа. Данный метод сочетает простоту и доступность с экологической безопасностью.

Структура, морфология, текстурные и термические свойства прекурсора и TiO_2 / C изучены с использованием рентгенофазового (РФА), термогравиметрического (ДТА-ТГ), ИК-, КР-

спектроскопического, БЭТ методов анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ).



СЭМ-изображение композита TiO_2/C.

Согласно данным РФА, образцы после отжига глицеролата титана в токе азота при $t \leq 400$°C являются рентгеноаморфными.

Увеличение температуры отжига до 600°C приводит к образованию диоксида титана со структурой анатаза. Дальнейшее повышение температуры синтеза до 850°C сопровождается появлением в образцах композита TiO_2/C в качестве примесной фазы диоксида титана рутильной модификации. Наличие углерода в композите подтвердили данными КР-спектроскопии. В высокочастотной области КР-спектра наблюдаются две достаточно интенсивные линии, характерные для графитоподобного углерода: 1350 и 1600 $см^{-1}$. Структурные превращения композита на основе диоксида титана в процессе синтеза дополнительно изучены с помощью ИК- и КР-спектроскопии. По данным КР-спектроскопии, формирование структуры анатаза наблюдается при температуре 360°C. На колебательном спектре нанокомпозита, синтезированного при 850°C, помимо линий, характерных для анатаза, имеются также линии, соответствующие рутильной модификации TiO_2. Данные ДТА-ТГ на воздухе позволили оценить содержание углерода в образцах. На кривых ДТА фиксируются экзотермические эффекты, соответствующие окислению углерода, входящего в состав композита. На ИК-спектрах нанокомпозитов в диапазоне 900–500 $см^{-1}$ проявляются колебания Ti–O связей. Согласно СЭМ, частицы композита диоксид титана / углерод TiO_2/C имеют морфологию стержней толщиной 20–250 нм и длиной до 4 мкм (рис.). Стержневая морфология сохраняется до 850°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-ГФЕН Китая (проект № 16-53-53069).

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xPb_{1-x}S$ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ДИФФУЗИИ СВИНЦА В ПЛЕНКАХ CdS

Н. А. Форостяная, З. И. Смирнова, Л. Н. Маскаева
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
natal-ku8@yandex.ru

Твердые растворы замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ на основе сульфида свинца позволяют варьировать ширину запрещенной зоны и другие важные для фотоэлектрических преобразователей параметры (электропроводимость, термоЭДС) в достаточно широком диапазоне значений. Возможность изменять ширину запрещенной зоны пленок при переходе от индивидуального сульфида свинца до широкозонного сульфида кадмия (E_g = 2.42 эВ) дает возможность создавать вариабельные по диапазону спектральной чувствительности приборы, работающие в диапазоне от 0.4 до 3.0 мкм [1].

Известно, что синтез твердых растворов системы CdS–PbS сопряжен с определенными трудностями, поскольку сульфиды свинца и кадмия характеризуются низкой взаимной растворимостью даже при повышенных температурах [2].

В настоящей работе для получения тонкопленочных твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ использовался метод ионого обмена. Суть его заключалась в ионообменной трансформации исходной пленки CdS выдерживанием ее в водном растворе соли металла-заместителя – ацетата свинца. Температура синтеза составляла 368 K, время выдержки – семь часов. Предполагалось, что в этом случае на межфазной границе «пленка-раствор» протекает реакция обмена ионов металла из твердой фазы на ионы металла из водного раствора. Промежуточной кристаллической фазой подобного перехода могут быть твердые растворы замещения как со стороны PbS, так и со стороны CdS.

С целью детального исследования формирования твердых растворов CdS–PbS в процессе ионного обмена полученные образцы анализировались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при организации последовательного

послойного травления слоев аргоновым пучком. Анализ результатов исследований показал, что в ходе ионного обмена на границе $CdS_{тв}/Pb^{2+}$ свинец вошел в пленку на всю ее толщину с образованием твердых растворов замещения CdS–PbS переменного состава, причем слой на глубине ~ 40 нм является переходным. Так, если до толщины ~ 40 нм формируется твердый раствор на основе сульфида свинца, то далее на всю глубину до подложки (200 нм) – на основе структуры сульфида кадмия. Дополнительно показано, что наружный поверхностный слой пленки толщиной до 3 нм включает различные кислородсодержащие соединения.

Количественно вхождение свинца в поликристаллическую пленку CdS описывается коэффициентом диффузии, расчет которого проводился с использованием уравнения Фика для случая диффузии из бесконечного источника в полуограниченную пластину. Расчетное значение коэффициента диффузии свинца в пленке сульфида кадмия при температуре 368 K составило $(3.6 \pm 0.4)\cdot 10^{-15}$ см^2/с, что сопоставимо с литературными данными для пленочных систем на основе халькогенидов металлов.

В ходе исследования оптических характеристик полученных слоев отмечен ступенчатый характер спектральной зависимости края собственного поглощения модифицированного сульфида кадмия с несколькими линейными участками. Ширина запрещенной зоны, определенная путем экстраполяции экспериментальных данных, изменяется от 2.1 до 1.7 эВ, что, по нашему мнению, связано с наличием в образцах нескольких фаз твердых растворов CdS–PbS различного состава.

Литература

1. *Osuva J.C., Oriaku C.I., Ezema F.I.* // Chalcogenideletters. 2009. Vol. 6. P. 385.
2. *Bethke P.M., Barton P.B.* // Amer. Miner. 1971.Vol. 56. P. 2034.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ОКСИДОВ ОБЩЕГО СОСТАВА $Me_{1-x}Ln_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (*Me* = Ba, Sr; *Ln* = Pr, Sm)

Д. У. Халмирзаева, А. Э. Макарова, Н. Е. Волкова, Л. Я. Гаврилова

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

khalmirzaeva.d@yandex.ru

Твердые растворы на основе ферритов и кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов являются перспективными материалами для применения в различных областях техники. Благодаря устойчивости к окислительным средам и высоким температурам, высокой электропроводности и подвижности кислородной подрешетки, данные материалы используются в качестве катодов CO_2-лазеров, электродов топливных элементов, кислородных мембран. Для успешной эксплуатации этих соединений необходимы знания условий их получения, границ существования, кристаллической структуры, зависимости физико-химических свойств и нестехиометрии от внешних термодинамических условий (температуры, давления кислорода).

Поэтому целью настоящей работы явилось получение, изучение кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии сложных оксидов $Me_{1-x}Ln_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (*Me* = Ba, Sr; *Ln* = Pr, Sm).

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Заключительный отжиг осуществляли при 1100°C на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали рентгенографически. Определение параметров элементарной ячеек проводили с использованием программы «CelRef4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf2008». Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов изучали методом термогравиметрического анализу (ТГА), как функцию температуры на воздухе в интервале температур 25−1100°C. Абсолютное значение кислородного дефицита

определяли методами йодометрического титрования и полного восстановления образца в токе водорода.

Согласно данным РФА установлено, что области гомогенности твердых растворов $Me_{1-x}Ln_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (*Me* = Ba, Sr; *Ln* = Pr, Sm) зависят от природы и концентрации металла в *A*-подрешетке (табл.).

Интервалы гомогенности оксидов $Me_{1-x}Ln_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$

Ln	*Me*	*x*	*y*	*Ln*	*Me*	*x*	*y*
Pr	Ba	0.1−0.3	0−0.5	Sm	Sr	0.1−0.3	0−1
		0.4	0−0.3			0.4	0−0.2, 0.6−1
		0.5	0−0.25			0.5	0−0.2, 1

Методом полнопрофильного анализа Ритвелда была уточнена кристаллическая структура всех однофазных образцов, определены параметры элементарных ячеек и координаты атомов. Установлено, что при увеличении концентрации ионов РЗЭ и железа в $Me_{1-x}Ln_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (*Me* = Ba, Sr; *Ln* = Pr, Sm) происходит уменьшение параметров и объема элементарной ячейки, что связано с размерными эффектами.

Установлено, что индекс кислородной нестехиометрии увеличивается с ростом температуры и уменьшением содержания празеодима и самария в образцах $Me_{1-x}Ln_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-6159.2016.3.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЬ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

И. И. Шамрай, В. Ю. Скуднев, Д. А. Каликинцева, И. О. Мартыненко, В. Ю Бузько
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
Buzkomnmr@mail.ru

Низкостоимостный наноразмерный никель-цинковый феррит является перспективным магнитным радиоэкранирующим

материалом для создания покрытий и композитов для обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры на сверхвысоких частотах.

Практическими методами получения наноразмерных порошков $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ для создания радиоэкранирующих композитов являются: пиролитические золь-гель методы, пирохимический нитрат-мочевинный метод, совместное соосаждения гидроксидов или карбонатов, гидротермальные методы, высокоэнергетичный перемол оксидов. К сожалению, эти методы высокозатратны по химическим реактивам, объемам перерабатываемых растворов и затратам электроэнергии. В зависимости от особенностей реализации вышеупомянутых методов синтеза наноразмерных порошков $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ практически наблюдается получение образцов $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ с размером частиц от десятка до сотни нанометров с сильной вариацией электромагнитных свойств и малой предсказуемостью радиозащитных характеристик.

Известно, что наилучшие радиозащитные характеристики для ближнего СВЧ диапазона композиты на основе $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ показывают с оптимальным размером наночастиц феррита 30~50 нм. Это связано с тем, что критический размер наночастиц $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ для перехода между однодоменными и мультидоменными структурами находится в области около 40 нм. Считается, что в области перехода между однодоменными и мультидоменными структурами коэрцитивная сила наночастиц $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ достигает максимума, что приводит к максимизации радиозащитных характеристик в ближнем СВЧ диапазоне.

Нами рассмотрена модификация относительно малозатратного глицинатного золь-гель метода для получения порошков наноразмерных частиц $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ с оптимальным для радиоэкранирующих приложений размером однодоменных наночастиц около 35–40 нм. Обнаружено, что в классической реализации глицинатный золь-гель метод дает образцы порошков наночастиц $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ размером около 25 нм с высокой степенью их агломерации. В модифицированном нами варианте этого метода с изотермической обработкой металлокомплексного полимерного геля при 130°С получаются образцы нанопорошков $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ средним размером около 18 нм с малой степенью

агломерации наночастиц, но высокой пористостью. Нами обнаружено, что образование полимерной металлокомплексной пены, а затем ксерогеля позволяет управлять ростом и агломерацией наночастиц $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ в получаемых образцах.

Было изучено влияние добавок микрочастиц древесного угля в реакционную систему металлокомплексного глицинатного золя на рост и агломерацию наночастиц $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ в получаемых низкотемпературным термолизом образцах. Обнаружено, что при содержании микрочастиц древесного угля от 5 до 20 % (масс.) в реакционной системе можно добиваться ее управляемого вспенивания, соответствующего снижения степени агломерации наночастиц $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, и контролировать размеры наночастиц путем контроля температурного поля реакции.

В нашей реализации обсуждаемая ресурсосберегающая методика при использовании глицинатного золь-гель метода с добавкой порошков микрочастиц древесного угля 15 % (масс.) позволила при минимизации затрат электроэнергии получить образцы порошков наночастиц $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ со средним размером частиц около 35 нм с оптимальными радиоэкранирующими характеристиками.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Fe_3O_4

И. И. Шамрай, О. В. Коротких, Р. В. Василиади, А. А. Шебзухов, В. Ю. Бузько
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
Buzkomnmr@mail.ru

Наноразмерный магнетит Fe_3O_4 является низкостоимостным эффективным магнитным радиоэкранирующим наноматериалом, перспективным для создания покрытий и композитов для обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры на сверхвысоких частотах.

Получение наноразмерного магнитных порошков Fe_3O_4 в больших количествах и практическое создание полимерных

нанокомпозитов на его основе сталкивается с рядом проблем экспериментального характера:

– радиоэкранирующие характеристики наночастиц Fe_3O_4 сильно зависят от размеров, формы и степени их агломерации;

– наночастицы Fe_3O_4, приготавливаемые водными методами, трудно отделяются от маточных растворов по причине их значительного прохождения через бумажные, тканевые и керамические фильтры;

– отделение наночастиц Fe_3O_4 в постоянном или переменном магнитном поле приводит к неконтролируемому образованию в них столбчатых и нитевидных агломератов с плохо воспроизводимыми электромагнитными свойствами;

– ультрадисперсные наночастицы Fe_3O_4, обладающими сильными каталитическими свойствами, вызывают усиленную деградацию полимерных связующих, что приводит к плохо предсказываемому изменению от времени и температуры свойств радиоэкранирующих нанокомпозитных материалов на основе Fe_3O_4.

Нами были изучены несколько методов синтеза наноразмерных магнитных частиц Fe_3O_4: растворные методы осаждения из смеси солей Fe (II) и Fe (III) гидроксидами натрия или аммония, синтез в водных растворах Fe (III) с помощью сульфита натрия, контролируемое химическое восстановление α-Fe_2O_3, цитратный золь-гель метод с низкотемпературным термолизом. Последние три упомянутых метода показали плохую повторяемость структурных, морфологических, магнитных и радиоэкранирующих свойств наночастиц Fe_3O_4. Наиболее оптимальным оказался метод синтеза наноразмерных частиц Fe_3O_4 из смеси хлоридных или сульфатных солей Fe (II) и Fe (III) путем осаждения избытком гидроксида аммония при значении pH около 10. В нашей реализации этот метод устойчиво давал образцы наночастиц Fe_3O_4 средним размером от 15 до 25 нм с оптимальными и воспроизводимыми радиозащитными характеристиками.

Нами предложено для выделения получаемых наночастиц Fe_3O_4 и стабилизации их магнитных свойств использовать микропорошки древесного березового или бамбукового угля при фильтровании маточных растворов, содержащих наночастицы Fe_3O_4. Многократное фильтрование под пониженным давлением позволяет практически полностью инкорпорировать наночастицы Fe_3O_4

в микроканалы высокопористых углей. Это дает возможность защитить наночастицы Fe_3O_4 от агломерации при последующем перетирании порошков, а также позволяет «запечатать» наночастицы Fe_3O_4 в микроканалах с помощью технологии обволакивания полученных композитных микрочастиц пленками низкостоимостных водорастворимых полимеров (ПВА, ПВС или акрилат-стеаратный сополимер). Такой подход принципиально позволяет снизить временную деградацию свойств радиоэкранирующих нанокомпозитных материалов на основе Fe_3O_4.

Таким образом, сочетание низкозатратного растворного метода синтеза наночастиц магнетита без использования дорогостоящих стабилизирующих полимеров или ПАВ в сочетании с методикой инкорпорирования наночастиц Fe_3O_4 в микропористые порошки древесных углей позволило разработать ресурсосберегающую технологию создания радиоэкранирующих нанокомпозитных материалов на основе магнитных наночастиц Fe_3O_4.

ПОЛИМЕРМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЭЛАСТОМЕРНОМ СВЯЗУЮЩЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ВОЛОКОННЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И БАЗАЛЬТА

К. В. Шапошникова, И. С. Пятов, В. Д. Юловская
ООО «РЕАМ-РТИ»
Московский технологический университет
Shaposhnikova-kseniya@mail.ru

Физико-механические свойства и их сохранность в эксплуатации в полимерматричных композиционных материалах определяются их строением. Одной из главных проблем, ограничивающих использование полимеров и композитных материалов на их основе, является низкая теплостойкость, не позволяющая осуществлять длительную эксплуатацию при температурах, превышающих 150–200ºС. Рефракторными свойствами, то есть сохранением прочностных параметров, обладают композиционные материалы, имеющие керамические матрицы или углерод-углеродные композиции, которые могут использоваться при высоких

температурах. Негативной стороной этих материалов являются высокая стоимость изготовления, проблема формообразования и трудности механической обработки [1]. Для решения этой проблемы инженеры-технологи компании ООО «РЕАМ-РТИ» начали разработку технологий композиций с керамикоподобными свойствами, в основе которых лежит использование углеродсодержащих полимеров и в дальнейшем – процессов карбонизации. Полимерная карбонизация – особая совокупность термических и химических реакций, которые протекают под влиянием температурно-временного поля в самом полимере. После карбонизации исходный продукт обогащается углеродом с одновременной перестройкой его структуры. Результат процесса приводит к получению продукта, скелет матрицы которого состоит в идеале из чистого углерода. Эта технология получила название «Твердые резины».

Ведется разработка нового класса композиционного материала, в основе которого лежит эластомерное связующее, а также армирование углеродными волокнами, базальтом и техническим углеродом. На сегодняшний день изготовлены опытные образцы, как неармированные, так и армированные: эластомерный материал + 25 масс. % углеродных волокон и эластомерный материал + 25 масс. % базальта. Проводится сравнение между ненаполненными и наполненными изделиями. После карбонизации при температуре 300ºС потеря массы не превышает 1.5 %, при температуре 400ºС – 2.5 %. При повторном нагревании при этих же температурах масса карбонизованных изделий фактически не меняется. Усадка изделий коррелирует с этими результатами, что позволяет, получая стабильные размеры образцов, для многих применений исключить механическую обработку.

Из анализа показателей таблицы следует, что прочностные свойства карбонизированных композиций «Карбул» на основе эластомерных матриц позволяют использовать их для изготовления рабочих органов различного насосного оборудования и для многих других промышленных изделий. Наблюдается длительная работоспособность до температуры 300°С с сохранением прочностных свойств, что дает основание прогнозировать – карбонизованные изделия «Карбул» могут создать конкуренцию неметаллическим термопластическим полимерным композициям,

например, на основе полифениленсульфида (PPS) и полиэфирэфиркетона (PEEK).

Физико-математические показатели композиций эластомерный материал + 25 масс. % углеродных волокон (УВ)

Образец	Прочность на разрыв, МПа	Сжатие, МПа	Изгиб, МПа	Растяжение, МПа	Ударная прочность, кгс см/см^2
Эластом. матери-ал+25 масс. % УВ	до 95	до 300	127	85	до 10

Литература

1. *Сазанов Ю.Н., Грибанов А.В.* Карбонизация полимеров. СПб.: НОТ, 2013. С. 8.

СВС-ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛЕЙ

А. М. Шульпеков
Томский научный центр СО РАН
shulp@yandex.ru

Работа посвящена изучению процессов, протекающих в тонких слоях порошковой системы Ti–Si–C и Ti–Al–C в самораспространяющемся режиме. Практическое применение результатов работы связано с разработкой электропроводящих композиционных покрытий для создания плоских нагревательных элементов с повышенной рабочей температурой.

Смесь порошков (Ti (ПТМ), Al (АСД-4) или Si (КР-1) и C (ПМ15), расчет для получения соединений Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2) в виде суспензии в изопропиловом спирте наносили на керамическую пластину через трафарет толщиной от 0.1 до 1 мм, шириной 10 мм и длинной 50 мм и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Реакцию инициировали с помощью электрической спирали, подключенную к ЛАТРу, помещенной на один из концов полоски смеси. Скорость распространения фронта регистрировали с помощью 2-х термопар, подключенных к АЦП и персональному

компьютеру. Расчет проводили по временному сдвигу между термограммами с учетом расстояния между термопарами. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза проводили на дифрактометре ДРОН 1УМ, излучение CoK_α.

Показано, что самораспространяющийся режим реализуется при толщине слоя выше 0.15 мм. Скорость распространения при увеличении толщины слоя от 0.15 до 0.45 мм повышается с 18 до 35 мм/с и затем уменьшается. Это связано с тем, что при повышении толщины слоя увеличивается количество выделяющегося тепла, приходящегося на единицу длины смеси и уменьшаются теплопотери. Однако при толщине слоя выше 0.45 мм за счет выделяющихся газов, адсорбированных на порошке, происходит разрыв смеси, нарушается контакт между частицами порошка и скорость падает (рис. 1, *а*). Температура во фронте значительно ниже адиабатической вследствие значительного теплоотвода через керамическую подложку и воздушную среду. Однако при увеличении толщины слоя она закономерно повышается (рис. 1, *б*).

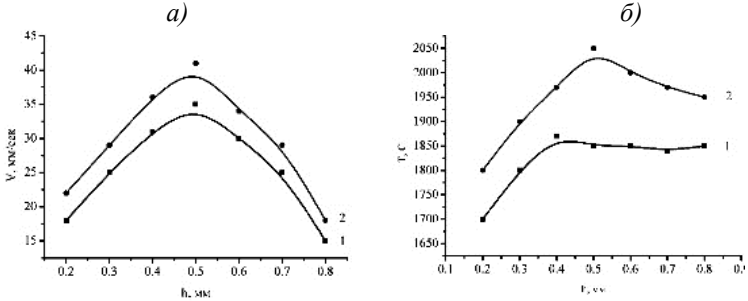


Рис. 1. Зависимость скорости распространения (*а*) и максимальной температуры фронта (*б*) от толщины слоя смеси.
Система: 1– Ti–Al–C; 2 – Ti–Si–C.

Методом РФА показано, что основными фазами в продукте реакции являются TiC и Ti_3SiC_2 для системы Ti–Si–C и TiC, Ti_3AlC_2, Ti_2AlC для системы Ti–Al–C (рис. 2, *а*). Содержание основных целевых фаз: Ti_3SiC_2, Ti_3AlC_2, Ti_2AlC значительно ниже,чем в экспериментах с образцами в виде цилиндров диаметром 20 мм, которые проводили ранее. Это связано с тем, что температура фронта существенно ниже и наблюдается значительное недореагирование. Содержание

примесной фазы TiC уменьшается при увеличении толщины слоя, что вызвано повышением температуры фронта.

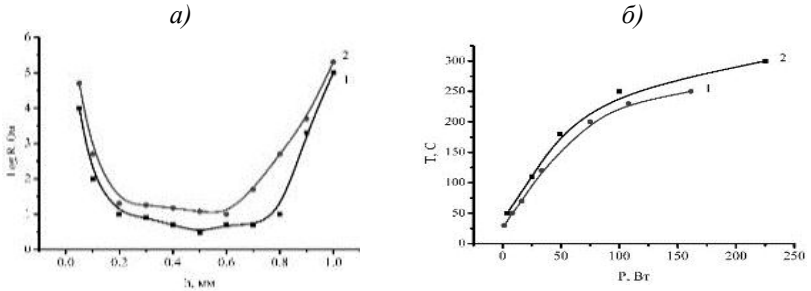


Рис. 2. Электрическое сопротивление покрытия для образцов различной толщины (*а*) и температура поверхности электронагревателей при различной мощности (*б*). Система: 1 – Ti–Al–C; 2 – Ti–Si–C.

Полученные образцы толщиной 0.3–0.5 мм испытаны в качестве электронагревательных элементов. Для этого на них подавали напряжение через ЛАТР и фиксировали ток. Температуру поверхности образца измеряли пирометром. Зависимость температуры образца от подаваемой мощности приведена на рис. 2, *б*. Видно, что полученное покрытие можно использовать в качестве пленочного нагревательного элемента.

ФОТОДЕТЕКТОРЫ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА СВИНЦА

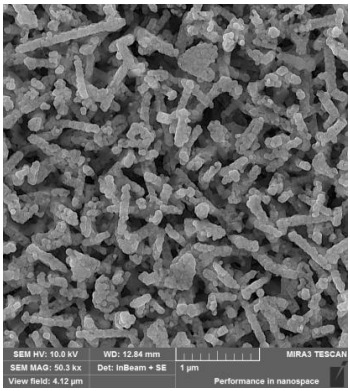
В. М. Юрк, Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г.Екатеринбург
v.yurk@yandex.ru

Тонкие полупроводниковые пленки на основе селенида свинца являются традиционными материалами для приборов, чувствительных в ИК-области. Благодаря своим электрическим и оптическим характеристикам они широко применяются в датчиках контроля состояния окружающей среды, фотодетекторах, оптических сенсорах и т.д. [1, 2].

Основной метод синтеза чувствительных пленок халькогенидов свинца – гидрохимическое осаждение [3]. Метод основан на химическом взаимодействии исходных компонентов (соли металла и халькогенизатора) в водном растворе с образованием твердой фазы халькогенида свинца. Этот метод имеет ряд преимуществ: обладает простотой, высокой производительностью и экономичен при сохранении высокого качества синтезируемых слоев. Изменяя состав реакционной ванны, длительность процесса и температуру, можно управлять свойствами получаемых пленок.

Целью представленной работы является изучение структурных характеристик пленок селенида свинца, синтезированных методом гидрохимического осаждения.

Осаждение слоев осуществлялось на предварительно обезжиренные ситалловые подложки из реакционной смеси, содержащей ацетат свинца, селеномочевину, цитрат натрия, гидроксид аммония и ингибитор окисления селеномочевины в водном растворе. Процесс проводили при температуре 353 K в течение 120 мин. В результате синтеза получены тонкие зеркальные поликристаллические пленки селенида свинца толщиной от 300 до 500 нм. На рисунке представлено электронно-микроскопическое изображение поверхности свежеосажденных пленок PbSe. Видно, что пленка PbSe сформирована из кристаллитов палочкообразной формы с наблюдаемыми размерами ~ (1.0 × 0.1 × 0.1) мкм, которые не отличаются высокой плотностью упаковки на подложке, и хаотично расположены на поверхности. Методом SEM-EDX установлено, что минимальные и средние размеры агрегатов, формирующих палочкообразные микрокристаллиты, составляют 24.5–22.4 нм при длине палочкообразных микрокристаллитов 73.2– 78.2 нм.



Электронно-микроскопическое изображение пленки PbSe, осажденной из аммиачно-цитратной системы. Увеличение ×50 000.

Элементным анализом установлено, что в состав пленки помимо свинца и селена входит кислород, который является важнейшей акцепторной примесью для получения чувствительных слоев. Наличие кислорода в составе пленки позволяет предположить, что процесс формирования протекает по гидроксидной схеме, то есть через образование фазы гидроксида свинца с последующей ее селенизацией.

Литература

1. *Бочков В.Д., Бычковский Я.С., Дражников Б.Н. и др.* // Прикл. физика. 2013. № 6. С. 42.
2. *Hyungwoo Lee, Changhoon Oh, Jae W. Hahn* // Infrared Physics & Technology. 2013. Vol. 57. P. 50.
3. *Юрк В.М., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Мокроусова О.А.* // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89, № 6. С.124.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ ХЛОРИДА, БРОМИДА И МЕТАВАНАДАТА НАТРИЯ

О. А. Яхункина, Т. В. Губанова, И. К. Гаркушин
Самарский государственный технический университет
E-mail:YahunkinaOA@rambler.ru

Ионные расплавы играют большую роль в различных технологических процессах. Они применяются в качестве электролитов химических источников тока, в качестве теплоносителей и флюсов, при разработке новых типов генераторов тепловой и электрической энергии, сред для проведения реакций при переработке минерального сырья. Стоит также отметить важную роль расплавов солей в атомной энергетике, при переработке тепловыделяющих элементов.

Впервые была изучена трехкомпонентная система NaCl–NaBr–$NaVO_3$, установлены температура плавления и состав, соответствующие точке минимума.

Система исследована с помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА). В результате анализа ограняющих

элементов в системе NaCl–NaBr–$NaVO_3$ для экспериментального изучения выбран и исследован политермический разрез *AB* (рис. 1) в поле кристаллизации метаванадата натрия. Из диаграммы состояния этого разреза определена проекция трехкомпонентного минимума $\overline{M}$ на плоскость разреза. Изучением разреза $NaVO_3 \rightarrow \overline{M} \rightarrow M$ (рис. 2), исходящего из вершины $NaVO_3$ в направлении проекции минимума, найдены характеристики точки минимума: NaCl – 2.5 мол. %; NaBr – 22.5 мол. %; $NaVO_3$ – 75.0 мол. % и температура плавления 513°C.

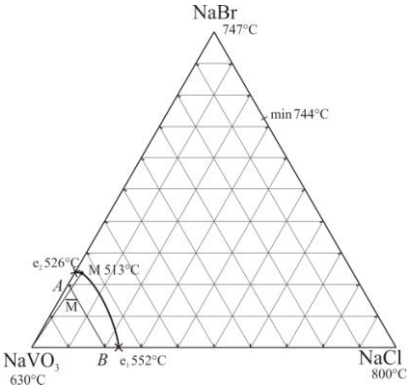


Рис.1. Треугольник составов трехкомпонентной системы NaCl–NaBr–$NaVO_3$.

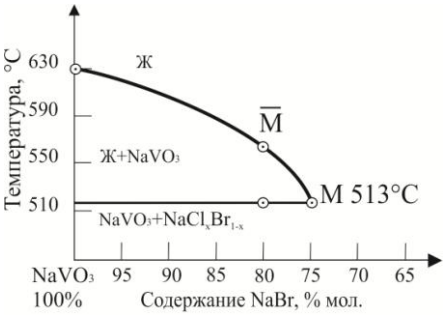


Рис.2. *T–x*-диаграмма разреза $NaVO_3 \rightarrow \overline{M} \rightarrow M$

Моновариантные равновесия в системе: e_2M ж $\leftrightarrow$ $NaVO_3$ +$NaCl_xBr_{1-x}$ (кривая); e_1M ж $\leftrightarrow$ $NaVO_3$ + $NaCl_xBr_{1-x}$ (кривая). Трехкомпонентная система содержит два поля кристаллизации – метаванадат натрия и поле твердых растворов на основе хлорида и бромида натрия.

СЕКЦИЯ 2

СОВРЕМЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАЦИОНАЛЬНОГО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ И ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ КАЛЮМНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

М. А. Архипова [1], Е. Н. Алексеева [2], И. Г. Антропова [1,2]
[1] *Бурятский государственный университет*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
г. Улан-Удэ
styazhkina82@inbox.ru

К числу перспективных комплексных видов сырья для развития алюминиевой отрасли относятся ультракалиевые алюмосиликатные породы – сыннириты. Они были обнаружены в Сыннырском (Республика Бурятия) и Сакунском (Забайкальский край) массивах нефелиновых сиенитов в начале 60-х годов прошлого столетия. Руды Калюмного месторождения Сыннырского массива содержат SiO_2 – 54 %; Al_2O_3 – 23 %; K_2O – 19 % [1].

По данным минералогического анализа основными породообразующими минералами сынныритов являются калиевый полевой шпат (ортоклаз, микроклин) – 50–65 % и кальсилит 20–34 %.

В связи с тем, что большая часть алюминия находится в трудновскрываемом калиевом полевом шпате (КПШ), необходимо перевести КПШ в более легковскрываемую фазу. Значительная устойчивость КПШ к кислотам затрудняет переработку кислотными методами. Учитывая свойства основных составляющих сыннырита, схема переработки включает в качестве щелочного способа разрушения кремнеалюмокислородного каркаса применение термохимической обработки с добавлением флюсующей добавки.

Существуют различные способы термохимического разложения с использованием различных флюсующих добавок (известь, щелочь, карбонат кальция, хлористый натрий) [2, 3]. Предлагаемый нами способ позволяет сократить температурный параметр (относительно метода спекания сыннырита с кальцитом, 1250–1300°С) и использовать в качестве плавня более дешевый природный материал – доломит ($CaMg(CO_3)_2$).

Проведено термодинамическое моделирование процесса термохимического взаимодействия сыннырита с доломитом

при разных температурах и количестве добавки с использованием метода расчета по уравнению Темкина-Шварцмана и программного комплекса «TERRA». Данные термодинамического моделирования процесса указали на возможность полного превращения КПШ ($K_2Al_2Si_6O_{16}$) в более легкообрабатываемые лейцитовые ($K_2Al_2Si_6O_{12}$) и кальсилитовые формы ($K_2Al_2Si_2O_8$). Кальцийсодержащей фазой при взаимодействии компонентов в данной системе является акерманит ($Ca_2Mg(Si_2O_7)$). Оптимальные условия процесса, определенные термодинамическими расчетами, были проверены на реальной руде.

Экспериментальные исследования по спеканию сыннырита с доломитом проводили в диапазоне температур 900−1200°С в течении 4 часов при разных соотношениях исходных компонентов шихты. По данным рентгенофазового анализа при температуре 1000−1100°С в спеках отсутствуют фазы ортоклаза и микроклина. Основными соединениями в конечном продукте являются лейцит, кальсилит, акерманит и оксид магния. В целом экспериментальные результаты исследования процесса спекания находятся в согласии с термодинамическими расчетами.

Соединения, полученные в процессе термохимического разложения, хорошо подвергаются дальнейшему сернокислотному выщелачиванию, что позволит селективно выделить ценные компоненты в конечные продукты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-45-030876 р_а)

Литература

1. *Архангельская В.В.* Месторождение сынныритов России // Разведка и охрана недр. 2014. № 6. С. 20.
2. *Константинова К.К., Никифоров К.А., Мохосоев М.В.* Способ переработки сыннырита // А.с. 876552 СССР. 1988. Бюл. № 33.
3. *Космухамбетов А.Р., Каниев Б.С.* Способ комплексной переработки алюмосиликатного сырья // Пат. KZ(13)B(11)19812. Бюлл. 2010. № 12.

РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ

С. П. Беденко, Е.В. Егорова, С. В. Листарова
Московский технологический университет
bedenkosp@gmail.com

Низшие алифатические биоспирты – перспективное сырье для получения целого ряда важных органических соединений [1, 2]. Внедрение процессов их конверсии в промышленность позволит снизить потребление нефтяного сырья, однако для этого необходимы высокоактивные каталитические системы.

В большинстве промышленных процессов применяют гетерогенные каталитические системы. Разработку катализаторов проводят, модифицируя их химический состав и пористую структуру. Именно эти две характеристики определяют активность каталитической системы [3]. Чаще всего катализаторы выполняют в виде гранул различной формы и размера, геометрию которых подбирают таким образом, чтобы обеспечить максимальную поверхность контакта фаз сырье – катализатор. При использовании таких каталитических систем в реакторах с неподвижным слоем они также выступают в качестве фильтрующего элемента, на котором оседают инородные механические примеси и мелкодисперсные частицы самого катализатора. Это приводит к увеличению гидравлического сопротивления всего аппарата и, соответственно, к ухудшению технологических показателей процесса [4]. Одним из путей решения этой проблемы является использование нанесенных блочных каталитических систем. В качестве носителя в таких системах можно использовать высокопористые проницаемые ячеистые материалы (ВПЯМ). Они обладают высокой газопроницаемостью, термической и химической стабильностью, возможностью регенерации, способностью создать турбулентность газового потока, а также невысокой стоимостью [5].

В качестве активного компонента катализатора конверсии спиртов можно использовать медь, которая обладает большой

активностью в реакциях превращения низших алифатических спиртов.

В ходе работы синтезированы катализаторы Cu / ВПЯМ, содержащие от 1.5 до 7 % масс. активного компонента, изучено превращение биометанола и биоэтанола в присутствии синтезированных каталитических систем. Среди продуктов превращения метилового спирта были диметиловый эфир (ДМЭ), вода, водород, метилформиат (МФ), среди продуктов превращения этилового спирта – ацетальдегид (АА), водород, этилен, диэтиловый эфир (ДЭЭ), вода. Условия синтеза кислородсодержащих органических соединений приведены в таблице.

Условия синтеза кислородсодержащих органических соединение из биоспиртов в присутствии катализаторов Cu / ВПЯМ

Продукт	ДМЭ	МФ	АА	ДЭЭ
Сырье	биометанол		биоэтанол	
Катализатор	2.5 % Cu / ВПЯМ	5 % Cu / ВПЯМ	3 % Cu / ВПЯМ	1.5 % Cu / ВПЯМ
Температура, °С	350	200	200	350
Селективность, %	52.93	76.74	80.87	62.76

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности применения каталитических систем Cu / ВПЯМ в процессах конверсии биоспиртов для получения ценных кислородсодержащих органических соединений.

Литература

1. *Cheng W.-H., Kung H.H. //* Methanol production and use. New York: Markel Dekker, 1994. P. 328.
2. *Sun J., Wang Y.*//ACSCat. 2014. Vol. 4, № 4. P. 1078
3. *Крылов О.В.*// Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.
4. *Репин В.Б., Балыбердин А.С., Шарафисламов Ф.Ш. и др. //* Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 18. С. 249.
5. *Анциферов В.Н. //* Соросовский образовательный журнал. 1996. № 5. С. 109.

ПЕРЕРАБОТКА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ ПРОЦЕССОВ ЦЕМЕНТАЦИИ

А. И. Бирюков, Д. А. Воробьева
Челябинский государственный университет
st4857@yandex.ru

Травление меди – это одна из основных операций при производстве печатных плат. Образующиеся отработанные травильные растворы (ОТР), содержащие большое количество меди (100–150 г/л) являются при этом потенциальным источником загрязнения окружающей среды. Существуют различные способы утилизации данных токсичных отходов: упаривание, нейтрализация щелочью, электрохимическое выделение меди. Однако все они обладают рядом недостатков: энергоемкость, длительность, сложность аппаратурного оформления и др. В работе исследованы процессы переработки медьсодержащих ОТР с помощью процессов цементации на алюминии. Определены оптимальные параметры проведения, изучена кинетика процесса.

В зависимости от концентрации меди ОТР разбавляли в два или в четыре раза, алюминий добавляли с избытком. Процесс цементации происходит с повышением температуры до 70°С, pH раствора при этом также увеличивается. Практически полное выделение меди и обесцвечивание раствора происходит за 30–40 мин. Зависимость скорости цементации от времени имеет характерный вид и проходит через максимум. Изначальное торможение процесса связано, очевидно, с растворением оксидных пленок на алюминии, а уменьшение скорости после прохождения максимума – с развитием побочных процессов. Алюминий вытесняет медь в виде металлического порошка, легко отделяемого фильтрованием. Однако поверхность свежеосажденной металлической меди быстро окисляется, что можно устранить промывкой осадка пассиваторами (нафтеновые соединения или соли жирных кислот). Полученный маточный раствор, содержащий алюминий и некоторое количество соляной кислоты, может быть использован в качестве технического коагулянта.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ОЗОНА

С. А. Винникова, Е. Р. Говоруха, М. Н. Антонюк, А. Ю. Петров, В. А. Дьяконов, В. А. Чащин, Н. В. Нефедова
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва,
svetlana_vinnikova@mail.ru

В России предельно допустимой концентрацией (ПДК) озона в воздухе считается 30 мкг/м^3.

В течение 7 лет в Москве регистрируются повышенные концентрации озона. При концентрациях озона 60–80 мкг/м^3 и выше озон начинает отравлять организм, выжигая ткани легких и бронхов, снижая иммунитет. После уровня в 70 мкг/м^3 возрастание средней концентрации повышает среднюю смертность на 0.4 % [1].

Озон применяется в качестве экологически чистого окислителя. Поэтому возникает проблема разложения остаточного озона. ПДК выброса составляет 3.3 мкг/м^3 [2]. Цель работы: подбор эффективных, но более дешевых катализаторов деструкции озона.

В качестве носителей использовались ячеисто-каркасные металлические структуры, разработанные на кафедре физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (патенты РФ № 2184794, 2213645). Это структуры, в виде спиралевидных тел вращения, образованные дискретными проволочными элементами (рис. 1).

Для развития гладкой поверхности носителя (рис. 2) применялось рельефное химическое травление.



Рис. 1. Внешний вид ячеисто-каркасного металлического носителя.

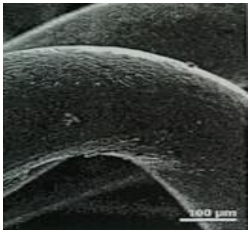


Рис. 2. Поверхность спиралевидного элемента ячеисто-каркасной структуры.



Рис. 3. “Бусы”, насаженные на стекловолоконную нить.

Травлению и нанесению активной фазы подвергали носитель, нанизанный на стекловолоконную нить (рис. 3). Травящий раствор состоял из HNO_3 (74 % масс.) и KCl. Мольное отношение ν_{HNO3}/ν_{KCl} = 5.7, время травления 5 мин, $\Delta m/m$ = 33 %, где Δm – разница масс до и после травления носителя, m – масса до травления носителя. Для нанесения серебра использовался раствор $AgNO_3$ концентрацией 1 % масс.

Раствор со спиралевидными элементами помещался в сушильный шкаф, нагретый до 80ºС, до полного испарения раствора. В процессе испарения разлагался нитрат серебра.

Исследование активности катализаторов разложения O_3 проводилось в интервале 25–75ºС. Через катализатор, V = 1 $см^3$, пропускали озон в течение 10 мин. для каждой температурной точки. Скорость подачи озона 3.6 $м^3$/ч. Анализ остаточного озона проводился методом обратной йодометрии, путем титрования раствора продукта реакции раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии индикатора крахмала от черно-фиолетовой окраски до белой.

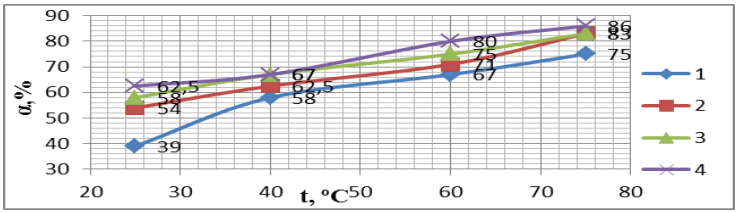


Рис. 4. Исследование каталитической активности:
1 – без предварительной активации в потоке озона; 2 – активация 2 часа;
3 – активация 3.5 часа; 4 – активация 5 часов;
α – активность, %; *t* – температура, ºС.

Изучение активности серебряных катализаторов в процессе деструкции озона показало необходимость предварительной активации. Так увеличение времени активации от 2 до 5-ти часов позволило снизить остаточное содержание озона в 1.6 раза при 25ºС и в 1.2 при 75ºС.

Литература

1. *Веденеева Н.* // Московский комсомолец. 2016. № 27031. С. 3.
2. *Егорова Г.В., Попович М.П., Филиппов Ю.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия. Изд. МГУ. 1971. Т. 12, № 3. С. 35.

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ «ЗЕЛЕНОЙ ХИМИИ» ДЛЯ РАЗРАБОТКИ АДАПТИВНЫХ НЕОБСЛУЖИВАЕМЫХ СИСТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗООЧИСТКИ

С. А. Винникова, Н. В. Нефедова, А. Ю. Петров, С. А. Синицин, В. И. Ванчурин
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва
chemset@mail.ru

Технологии комплексной переработки промышленных отходов различного состава и происхождения должны учитывать как ужесточение природоохранного законодательства, так и постепенный переход к энерго- и ресурсосберегающим технологиям. Эксплуатируемые системы газоочистки основаны на устаревших технологических принципах, что удорожает техпроцесс в целом, а также усложняет техническое обслуживание самих очистных сооружений. Так, на объектах топливно-энергетического комплекса (ТЭК) снижение токсичности газовых выбросов традиционно достигается за счет дожига последних в котлах-утилизаторах и циклонных печах, также широко применяется электрофильтрация. Перечисленные технологии являются энерго- и ресурсоемкими, кроме того, они недостаточно эффективны против газообразных продуктов неполного окисления серы, фосфора, углерода и азота. Судя по данным независимого экологического мониторинга, всего в состав выхлопов могут входить свыше 50 соединений с различной физиологической активностью и токсичностью.

В традиционных для химической промышленности каталитических нейтрализаторах в качестве активной фазы применяются дорогостоящие металлы платиновой группы (МПГ) [1], а также – соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) [2]. Несмотря на ряд технических отличий, обе технологии характеризуются узким рабочим диапазоном, поэтому катализаторы сохраняют эффективность только при жестком соблюдении рекомендованных условий эксплуатации, что не всегда достижимо на практике. Кроме того, упомянутые решения чувствительны

к перепадам температуры, влажности и упомянутым ранее каталитическим ядам. Данные обзоров [1, 2] однозначно указывают на отсутствие экономичных и притом – эффективных технологий регенерации и утилизации активной фазы. Кроме того, сами по себе аффинажные производства представляют серьезную угрозу для экологии. В ходе комплексных физико-химических исследований показано, что оксидные композиции переходных металлов обеспечивают сопоставимые или превосходные по сравнению с МПГ или РЗЭ конверсионные характеристики в различных каталитических процессах, включая синтез аммиака, окисление угарного газа, метана и ряда других. Агломераты катализатора требуемого размера могут быть получены методом объемного термического расширения в контролируемой атмосфере. В свою очередь, исходные соединения для термолиза (соли органических кислот соответствующих металлов) могут быть получены соосаждением из смеси растворов, в частности, оксалата калия и нитрата металла. Побочный продукт процесса соосаждения представляет собой жидкое калийное удобрение, а пропускание газовых выбросов процесса термолиза целесообразно через ранее полученную партию катализатора. Структура и состав продукта близки к природным аналогам, катализатор отличается повышенной структурной, фазовой и термической устойчивостью, при этом биодеградабелен. Таким образом, комплексный подход к процессам проектирования и синтеза обеспечивает переход к конкурентоспособным необслуживаемым катализаторам, удовлетворяющим всем современным природоохранным требованиям.

Литература

1. *Wilburn D.R.* 2012. Global exploration and production capacity for platinum-group metals from 1995 through 2015 (version 1.1): U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012–5164. 26 p., at http://pubs.usgs.gov/sir/2012/5164/.
2. *Bleiwas D.I.* 2013. Potential for recovery of cerium contained in automotive catalytic converters: U.S. Geological Survey Open-File Report 2013–1037. 10 p., at http://pubs.usgs.gov/of/2013/1037/.

ВЛИЯНИЕ ФЛОКУЛЯНТОВ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА

Е. Н. Гайдуков, А. В. Колесников
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва
engaydukov@gmail.com

В последние несколько лет были проведены исследования, показывающие эффективность электрофлотационной технологии для извлечения труднорастворимых соединений редкоземельных элементов (РЗЭ). Ниже приводятся данные по сравнению влияния флокулянтов на электрофлотационное извлечение из водных сред труднорастворимых соединений лантана.

Условия проведения исследований: объемная плотность тока J = 0.4 А/л, концентрация фона с (Na_xAn_y) = 1 г/л, концентрация лантана с (La^{3+}) = 30–100 мг/л, pH = 10, время процесса τ = 10 мин. Исследуемые типы флокулянтов: катионный, анионный, неионогенный. Установка для электрофлотации непроточная, объемом 0.5 л., анод – ОРТА, катод – сетка из нержавеющей стали. Полученные результаты приведены в таблице.

Влияние флокулянтов на степень извлечения лантана (α)

Фон	α в зависимости от добавления флокулянта			
	без флокулянта	С-496 (катионный)	А-137 (анионный)	N-300 (неионогенный)
$NaNO_3$	57	98	95	80
Na_2SO_4	68	96	84	88
NaCl	80	14	85	65

Таким образом, можно сделать вывод, что в условиях преобладания сульфат- и нитрат-ионов в растворе достаточно эффективно повышают степень извлечения все типы флокулянтов, однако при наличии хлорид-ионов незначительное положительное влияние оказывает только анионный флокулянт; катионный и неионогенный же снижают степень извлечения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-29-00194).

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОЗОНА

Е. Р. Говоруха, С. А. Винникова, А. С. Леонова, А. Ю. Петров, Н. В. Нефедова
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва
eugenia.govoruha@yandex.ru

Одной из актуальнейших проблем мира является загрязнение атмосферного воздуха выхлопными газами. В состав выхлопных газов автомобильного транспорта входит более 280 соединений. В основном это газообразные вещества, большинство из которых, по своему влиянию на организм человека, токсичны [1].

При анализе общемировой практики газоочистки выбросов автодорожных тоннелей выявлено, что наибольшим опытом в производстве подходящего оборудования обладают производители элементов газоразрядного очистительного комплекса «ГРОК» [2].

Газоразрядный очистной комплекс «ГРОК» состоит из четырех однотипных систем газоочистки. Типовая камера тоннеля оснащена системой газоочистки, имеющей в своем составе три основных блока: блок пылеочистки, плазмо-каталитический блок и блок финишной очистки [3].

Синтезируемый в газовом разряде плазмо-каталитического реактора озон, разрушающий на предыдущем этапе очистки токсичные вещества до менее токсичных, затем, попадая на низкотемпературный композитный катализатор КНК, разрушается на активный атомарный и молекулярный кислороды [4].

Перед синтезом образцов ферритовых катализаторов для лабораторного эксперимента были проанализированы справочные сведения о твердофазном разложении солей различных переходных металлов [5], что позволило сделать выбор в пользу солей органических кислот, в частности, оксалатов.

Все образцы катализаторов синтезировались термолизом при 900°С оксалата железа. Выбор температуры обусловлен образованием твердых растворов в этих условиях. Для создания восстановительной атмосферы в зоне синтеза дополнительно

вводились флюсы – органические соли аммония. Отношение оксалата железа к флюсу 1:4.

Смесь исходных реагентов подвергали перемешиванию и диспергированию в шаровой мельнице. Скорость нагрева печи с образцами 225°/час. Время прокаливания составляло 1 и 3 часа. После прокаливания образцы в течение часа остывали в печи. Окончательное охлаждение осуществлялось в эксикаторе, который заполнен смесью цеолита и силикагеля и предварительно продут высокочистым азотом. Остывшие образцы подвергались диспергированию перед испытанием на активность. Фракционный состав 1÷3 мм.

Полученные результаты (таблица) свидетельствуют о целесообразности использования $(NH_4)_2C_2O_4$ в качестве флюса. С увеличением времени прокаливания от 1 до 3 часов активность снижается для данного состава в 3.2 раза. По-видимому, это обусловлено спеканием образца или снижением величины удельной поверхности и, соответственно, числа активных центров.

Характеристика синтезированных образцов

Синтезированная система	$FeC_2O_4+NH_4CO_3$	$FeC_2O_4+(NH_4)_2C_2O_4$	$FeC_2O_4+NH_4CO_3$	$FeC_2O_4+(NH_4)_2C_2O_4$	$FeC_2O_4+NH_4CO_3+(NH_4)_2C_2O_4$
Соотношение, масс	1:4	1:4	1:4	1:4	1:2:2
Время прокаливания, ч	1	1	3	3	1
Активность α, %	25	74	27	23	47

Литература

1. *Horvath M., Bilitzky L., Huttner J.* // Ozone. Budapest. 1985. P. 350.
2. *Sinha A., Imre D., Goble H.J. et al.* // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84, № 11. P. 6108.
3. *Atkinson R., Garter W.P.L.* // Chem. Rev. 1984. Vol. 84, № 5. P. 437.
4. *Попович М.П., Самойлович В.Г., Филиппов Ю.В.* // Вести. Моск. ун-та. Сер. Химия. 1966. № 5. С.7.
5. *Пивоваров Д.А., Голубчикова Ю.Ю., Ильин А.П.* // Известия Томского политехнического ун-та. 2012. Т.321, №3. С.11.

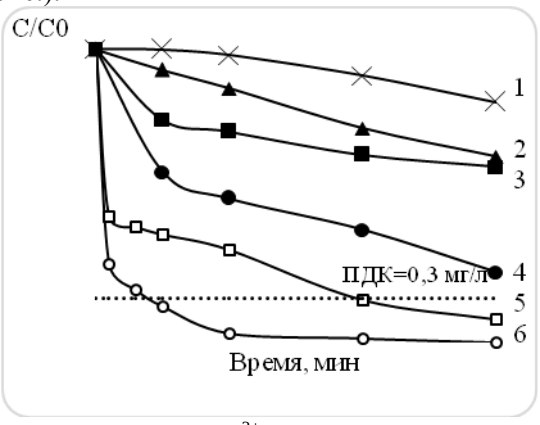
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО УЛЬТРАЗВУКА В ПРОЦЕССАХ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

О. У. Доржиева [1], М. Р. Сизых [2], А. А. Батоева [2]
[1] *Бурятский государственный университет*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
г. Улан-Удэ
abat@binm.ru

Проблема очистки подземных вод от соединений железа является весьма актуальной и наиболее остро стоит для малых населенных пунктов. Согласно гигиеническим требованиям питьевая вода должна содержать не более 0.3 мг/л общего железа, потому что при длительном употреблении воды с более высоким содержанием железа возможно развитие серьезных заболеваний. Обеспечить население качественной питьевой водой является приоритетной социальной задачей любой страны. Для решения этой задачи используют различные методы обезжелезивания. К традиционным методам обезжелезивания вод относятся: безреагентные (аэрация, фильтрование, отстаивание), реагентные (коагулирование, хлорирование, известкование), каталитическое обезжелезивание. Среди применяемых реагентов особого внимания заслуживает экологически чистый окислитель – пероксид водорода, особенно в тех случаях, когда традиционные методы оказываются неэффективны, при низких значениях жесткости и щелочности обрабатываемой воды. Известно, что образованию высоко реакционноспособных окислительных частиц и соединений (ОН-радикалы, пероксид водорода и др.) в водных растворах может способствовать кавитационная обработка. В водных растворах кавитация сопровождается ростом давления и температуры на границе микрополостей (кавитационных пузырьков) и жидкости при их схлопывании. Учитывая, что при кавитационном воздействии происходит также существенная интенсификация массообменных процессов и дополнительное насыщение кислородом воздуха, изучение процессов окисления железа в условиях высокочастотной акустической кавитации является актуальной задачей.

В качестве объектов исследований использовались имитаты, приготовленные на дистиллированной и водопроводной воде г. Улан-Удэ, содержащие 2 мг/л Fe^{2+}. Концентрацию Fe^{2+} в растворах определяли фотометрическим методом с о-фенантролином.

Экспериментально установлено, что высокочастотное ультразвуковое воздействие позволяет существенно ускорить процесс окисления двухвалентного железа пероксидом водорода. При минимальной концентрации окислителя (0.5 мг/л) начальная скорость окисления железа пероксидом водорода в дистиллированной воде при дополнительном УЗ-воздействии возросла в 2.6 раза. Время, необходимое для обезжелезивания водопроводной воды до установленных норм, сократилось с 30 до 5 минут (рис.).



Кинетика окисления Fe^{2+} в дистиллированной (1–4) и водопроводной (5–6) воде. 3–6 – с добавлением пероксида водорода. 2, 4, 6 – при ультразвуковом воздействии. Fe^{2+}= 2 мг/л, H_2O_2= 0.5 мг/л.

Установлено влияние основных факторов (pH, щелочности, жесткости) на скорость окисления железа пероксидом водорода, при воздействии высокочастотного ультразвука 1.7 МГц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительством Республики Бурятия в рамках научного проекта № 16-45-030849 р_а).

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ В ПАО «КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ»

Е. С. Дяминова, М. А. Пыренкова, Ю. П. Мошкова, Е. В. Марянина

Казанское публичное акционерное общество «Органический синтез»

maryanina@kos.ru

Казанское публичное акционерное общество «Органический синтез» – одно из крупнейших химических предприятий Российской Федерации. Ежегодно ПАО «Казаньоргсинтез» производит более 700 тысяч тонн полиэтилена низкого и высокого давления, что составляет более 38 % всего российского полиэтилена; поликарбоната – более 70 тысяч тонн. При этом «Казаньоргсинтез» считает экологический аспект одним из высших приоритетов деятельности и основой для успешного развития и конкурентноспособности. Уделяя максимум внимания вопросам экологии производства и снижения негативного воздействия на окружающую среду, в ПАО «Казаньоргсинтез» непрерывно проводятся исследования, направленные на улучшение экологичности выпускаемой продукции.

Как известно, характерным свойством синтетических полимеров являются их исключительные возможности модификации. Путем ввода в материал определенного набора целевых добавок (красителей, стабилизаторов, антипиренов, антистатиков и т.д.) можно варьировать различные свойства готового изделия. Именно это, столь ценное технологическое свойство, является одним из основных факторов токсичности синтетических полимеров, поскольку многие подобные добавки представляют собой веществами повышенной опасности и могут выделяться из полимерного изделия в окружающую среду.

Другое глобальное экологическое последствие использования синтетических полимеров – загрязнение окружающей среды отходами полимерной упаковки. Промышленные полимеры практически не разлагаются, что делает невозможной их естественную утилизацию, а сжигание материалов приводит

к выбросу в атмосферу высокотоксичных канцерогенов (диоксинов, хлора, фосгена, винилхлорида).

В свете этого актуальной задачей является создание биоразлагаемых упаковочных материалов, что в ПАО «Казаньоргсинтез» на протяжении последних лет проводится на базе полиэтилена высокого давления (ПВД). За время исследования изучено влияние различных добавок на процесс био- и фоторазложения полиэтилена, из которых наиболее перспективной показала себя полимолочная кислота (ПМК). Исследование склонности полученных композиций ПВД к биоразложению проводилось на пленочных образцах, подвергавшихся старению в водной среде, в почве и при облучении в климатической камере.

Поликарбонат, получаемый на основе бисфенола А – современный пластик, широко применяемый в различных областях, включая автомобилестроение, электронику, товары бытового назначения, листовой материал и др. Большая часть поликарбоната производится по традиционной фосгенной технологии, с использованием в качестве исходного материала оксида углерода, хлора, и получением высокотоксичного фосгена. Производство поликарбоната в ПАО «Казаньоргсинтез» на базе процесса AsahiKasei основано на бесфосгенной технологии с использованием диоксида углерода. Поликарбонат, получаемый по данной технологии, не содержит хлор, который может вызывать коррозию литьевых машин и пресс-форм при переработке его в изделия. Технология получения поликарбоната по бесфосгенному процессу AsahiKasei соответствует основным принципам «Green Chemistry» [1].

Литература

1. *Fukuoka S., Tojo M., Hachiya H., Aminaka M., Hasegawa K.* // Polymer Journal. 2007. Vol. 39, № 2. P. 91.

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. М. Елохов
Пермский государственный национальный исследовательский университет
Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь
elhalex@yandex.ru

К перспективным методам жидкостной экстракции относится мицеллярная экстракция, основанная на явлении расслаивания водных растворов ПАВ при действии температуры или введении высаливателя. Наиболее сложной задачей при разработке подобных систем является подбор высаливателя и оптимизация параметров процесса экстракции, которая может быть решена с использованием методов физико-химического анализа.

Предложен алгоритм оптимизации температурно-концентрационных параметров процессов мицеллярной экстракции, включающий следующие этапы:

1. Теоретический анализ строения ПАВ и экспериментальное определение его свойств.

2. Обоснованный подбор солей на основании полученных закономерностей высаливания ПАВ неорганическими солями и схем топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль – оксиэтилированный ПАВ – вода. Экспериментальная оценка их высаливающей способности.

3. Выбор оптимального высаливателя на основании требований, предъявляемых к экстракционной системе.

4. Исследование растворимости визуально-политермическим методом системы высаливатель – оксиэтилированный ПАВ – вода и выбор оптимальной температуры осуществления экстракции.

5. Построение изотермы растворимости системы при выбранной температуре и оптимизация концентрационных параметров экстракции в системе.

Алгоритм апробирован при разработке экстракционных систем на основе оксиэтилированных ПАВ для концентрирования и определения ионов металлов.

ОЧИСТКА И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КСЕНОНОВОЙ ЛАМПЫ

К. М. Загибалова [1, 2], **Н. М. Гаркушева** [1], **Г. Г. Матафонова** [1]
[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
[2] *Бурятская государственная сельскохозяйственная академия им. В.Р. Филиппова*
г. Улан-Удэ
c.zagibalova@gmail.com

В настоящее время технологии водоочистки на основе комбинированных окислительных процессов или AOPs (Advanced Oxidation Processes) в мировой практике зарекомендовали себя как одни из наиболее эффективных. Суть AOPs, как известно, заключается в окислении субстрата высокореакционными кислородсодержащими радикалами, генерирующимися, например, при облучении воды в присутствии окислителей или фотокатализаторов. Анализ публикаций последних лет свидетельствует об интенсификации исследований комбинированных окислительных процессов на основе действия сульфатных радикалов (SR-AOPs) и перспективности использования окислителей персульфатов в качестве их прекурсоров [1].

Известно, что фотовоздействие в присутствии ионов железа (II) активирует персульфат-ионы (система $\{Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}VIS\}$), что приводит к образованию сульфатных анион-радикалов, способных как окислять органическое загрязняющее вещество, так и инактивировать микробную клетку. В то же время, совместные процессы деструкции загрязняющих веществ и инактивации микроорганизмов в Фентоноподобных системах ранее не изучались.

Целью работы явилось установление кинетических закономерностей деструкции гербицида атразина (АТЗ) и инактивации кишечной палочки (*E. coli*) при их совместном присутствии в различных водных матрицах при облучении ксеноновой лампой в железо-персульфатной системе. Эксперименты проведены в статическом фотореакторе последовательно в деионизированной воде (ДВ), природной воде (ПВ) и разбавленной хозяйственно-бытовой сточной воде (СВ)

после биологической очистки. Полученные результаты представлены в виде зависимостей степени инактивации *E. coli* или деструкции АТЗ от дозы поглощенной энергии $Q_{УФ(A+B)}$ (кДж/л).

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности одновременной деструкции АТЗ и инактивации *E. coli* в системе {$Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$/UV-VIS}. Несмотря на более высокий уровень генерации радикалов в СВ (по разложению *n*-хлорбензойной кислоты в качестве ловушки радикалов), присутствие клеток оказало негативное влияние на скорость деструкции АТЗ как в ДВ, так и в СВ. Так, после облучения этих матриц при дозе 1.5 кДж/л достигнуто разложение 90 % и ~ 60 % АТЗ без и в присутствии клеток, соответственно. Между тем, без клеток АТЗ разлагался быстрее в СВ, что согласуется с более высокой квазистационарной концентрацией в ней радикалов (1.6×10^{-13} М). Обработка ПВ с высоким содержанием гидрокарбонатов показала неэффективность системы {$Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$/UV-VIS} при величинах pH, близких к нейтральному.

Скорость инактивации *E. coli*в ДВ также снижалась в присутствии АТЗ. Напротив, в СВ кишечная палочка была инактивирована быстрее в присутствии гербицида со снижением на 4 порядка (99.99 %) при дозе 0.8 кДж/л (30 мин). Вероятно, это связано с образованием более токсичных продуктов деструкции АТЗ. В ПВ инактивация *E. coli* также была ингибирована, а максимальная степень инактивации достигала ~ 1 порядка (90 %) во всех случаях за счет «темновой» реакции.

Принимая во внимание, что типичные величины доз $Q_{УФ}$ для инактивации *E. coli* с помощью AOPs могут достигать 30 кДж/л [2], рассчитанные энергозатраты на основе доз $Q_{УФ(A+B)}$ для разложения 90 % АТЗ и инактивации 99.99 % *E. coli* являются относительно низкими (1.0–13.3 кДж/л). Это свидетельствует о перспективности железо-персульфатной системы {$Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$/UV-VIS} с использованием ксеноновой лампы для реализации процесса одновременной очистки и обеззараживания сточных вод.

Литература

1. *Oh W.-Da, Dong Zh., Lim T.-T.* // Appl. Catal. B. 2016. Vol. 194.P. 169.
2. *Rodríguez-Chueca J., Polo-López M.I., Mosteo R. et al.* // Appl. Catal. B. 2014. Vol. 150. P. 619.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ УПАКОВОЧНЫЙ МАТЕРИА НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

И. В. Захаров
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Zaharvv1991@mail.ru

В настоящее время около 99 % всех полимерных материалов, применяемых для изготовления тары и упаковки, производятся из невозобновляемых сырьевых источников. Увеличение стоимости нефтепродуктов, рост обеспокоенности населения в связи с выбросами парниковых газов, а также экологические проблемы усилили заинтересованность в биоразлагаемых полимерных материалах из растительного возобновляемого сырья [1, 2].

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания биоразлагаемого упаковочного материала, конкурентоспособного с полиэтиленом низкого давления (ПНД).

Разработаны образцы биоразлагаемых материалов на основе растительного сырья – картофельного крахмала.

Исследования набухаемости разработанных пленочных материалов показали, что все образцы характеризуются ограниченным набуханием в водных растворах, но при содержании воды в слое (15–20) % снижаются физико-механические свойства.

Все образцы наших материалов характеризуются более высоким значением предела прочности при растяжении по сравнению с полиэтиленом низкого давления (ПНД) и достигают 41 МПа, без сшивки. Опыты показали, что относительное удлинение полиэтилена всего на 5 % выше значения наших пленок.

Все образцы пленок из наших композиций могут подвергаться окрашиванию пищевыми красителями, а также обладают лучшими антистатическими свойствами по сравнению с ПНД.

Паропроницаемость образцов пленок находится в диапазоне (2.4–5.4) г/дм^3.

Разработанный материал не содержит токсичных примесей и может найти применение для упаковки пищевых продуктов. Использование такого материала позволит значительно улучшить

экологическую обстановку, а также повлиять на энерго- и ресурсосбережение нашей страны.

Задавая процентное соотношение компонентов и добавляя другие компоненты, возможно регулировать процесс водорастворимости, то есть первичную стадию биоразложения. Полученные пленочные материалы подвергаются вторичному биоразложению, а именно служат питательной средой для грибов рода *trichoderma* – распространенные грибы в почвах наших широт [3, 4].

Суть технической новизны состоит в технологии получения биоразлагаемого материала, т.е. создания определенных условий pH, температуры, времени диспергирования, биотехнологической обработки растительного сырья, подборе композиции и процентного соотношения компонентов.

Разработанный биоматериал может найти широкое применение. Использование таких упаковок повлияет на энергосбережение невозобновляемого сырья – нефти, изменит в лучшую сторону экологию страны, уменьшит затраты на сборы мусора в трудно доступных местах. По своим эксплуатационным характеристикам они не уступают полиэтиленовым, а себестоимость является конкурентоспособной (в 2 раза дешевле полиэтилена низкого давления).

Рынок биоматерилов в век экотехнологий начинает набирать популярность, поэтому в ближайшем будущем, а по прогнозам специалистов к 2020 году, гибкая полимерная упаковка будет состоять из 5 % биоматериалов растительного происхождения. Производство биоматериалов приблизительно будет оцениваться в 3000 тонн для рынка РФ.

Литература

1. *Власов С.В.* // Полимерные материалы. 2006. № 7. С. 23.
2. *Dammer L., Carus M., Raschka A., Scholz L.* // Market Developments of and Opportunities for bio-based products and chemicals, nova-Institute. 2013. С. 69.
3. *Кржан А*. http://www.plastice.org/
4. *Бреснева О.А., Саловарова В.П., Приставка А.А.* // Изв. Иркутского гос. ун-та. 2008. Т. 1, № 1. С. 3.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫЕ РАСТВОРНЫМИ МЕТОДАМИ

Е. А. Кириченко, П. Г. Чигрин
Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН
himicc@mail.ru

Формирование медно-молибдатных композиций $CuMoO_4$ / TiO_2 + SiO_2 / Ti и $CuMoO_4$ / TiO_2 / TiO_2 + SiO_2 / Ti было проведено химическими растворными методами пиролиза смесей органических экстрактов металлов (ЭП метод) [1] и водных растворов полимерно-солевых комплексов (ППСК метод) [2].

Каталитическое горение сажи, протекающее с образованием газообразных оксидов CO и CO_2, исследовали на приборе NETZSCH STA 449 F3 методом дифференциального термического анализа (ДТА).

Показано, что нанесение медно-молибдатного слоя на поверхность ПЭО-покрытия не приводит к существенному росту каталитической активности композиции $CuMoO_4$ / TiO_2 + SiO_2 / Ti по сравнению с исходным ПЭО-покрытием.

Необычные закономерности наблюдаются после формирования на оксидированной поверхности титана наноструктурного подслоя TiO_2 (композиция TiO_2 / TiO_2 + SiO_2 / Ti). В этом случае на кинетических кривых присутствуют явно выраженные два этапа возрастания скорости сгорания сажи.

Для образцов с нанесенным медно-молибдатным покрытием также наблюдается двухэтапный ход кинетических кривых выше температуры 280°C с наложением экзотермических эффектов, экстремумы которых проявлены на ДТА-кривых в температурных интервалах 340–362 и 397–405°C. Вклад низкотемпературной стадии в общее тепловыделение процесса, определенный путем разделения пиков ДТА-кривых и вычисления их площади (программа Peak separation, NETZSCH), прямо пропорционален объему трещин подслоя, рассчитанному по измерениям их площади и среднего арифметического отклонения профиля поверхности покрытий. Очевидно, что величину низкотемпературного эффекта (340–362°C) определяет количество сажи, находящейся в объеме пор и трещин

поверхности носителя, а значительное увеличение скорости процесса может быть следствием локального возрастания температуры в их пространстве за счет высокой экзотермичности реакции окисления углерода. Интенсивное снижение температуры сгорания сажи в этих случаях связано с формированием в структуре каталитического слоя зерен молибдатной фазы размером 150–350 нм [3].

Литература

1. *Холькин А.И.* Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288 с.
2. *Остроушко А.А.* Методы получения наноразмерных материалов. Екатеринбург: УрГУ им. А.М. Горького, 2007. 79 с.
3. *Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Chigrin P.G. et al.* // Surface & Coatings Technology. 2013. Vol. 231. P. 144.

АДСОРБЦИЯ ФЕНОЛА ГОРЮЧИМИ СЛАНЦАМИ КОЦЕБИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А. А. Красулина, Е. С. Соколова, С. Б. Ромаденкина, Н. Б. Шестопалова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

При переработке горючих сланцев образуется значительное количество фенольной воды, которая представляет собой смесь водорастворимых фенолов [1]. Одним из наиболее простых и доступных способов очистки сточных вод от фенолов является сорбция.

В таблице приведены сведения по содержанию фенолов в сточных водах различных процессов переработки.

Из таблицы видно, что содержание фенолов в сточных водах сланцевой промышленности велико, поэтому необходимо проводить очистку вод от фенолов, что является сложной, но актуальной задачей [2].

Целью работы являлось проведение процесса адсорбции фенолов на горючих сланцах Коцебинского месторождения.

В ходе процесса термической переработки горючих сланцев выход фенольной воды происходит в интервале температур 80–280°С в количестве 13 масс. % [3].

Количество фенолов в сточных водах различных процессов

Показатели	Сточные воды		
	полукоксования бурых углей	газогенераторных установок	сланцевой промышленности
Содержание фенолов в исходных сточных водах, кг/м^3	11.8	4.4–4.6	8
Содержание фенолов в очищенных сточных водах, кг/м^3	1.3	0.64–0.77	0.36–0.45
Степень извлечения фенолов, %	90	76	94

Количественное определение фенолов в сланцевой воде проводилось по методике [4].

Концентрацию фенола рассчитывали по формуле:

$$c(C_6H_5OH) = \frac{1000 \cdot c(Na_2S_2O_3)(V_2 - V_1)M(\frac{1}{6}C_6H_5OH)}{V_{пр}}, \left(\frac{мг}{л}\right),$$

где $M(\frac{1}{6}C_6H_5OH)$–молярная масса эквивалента фенола; $V_{пр}$ – объем пробы, взятой для анализа; V_1 – объем тиосульфата, пошедшего на титрование фенольной воды, мл; V_2 – объем тиосульфата, при «проведении» опыта, мл.

Установлено, что концентрация фенолов в сконденсировавшейся воде в результате проведения термической переработки составляет 2 г/л.

Для извлечения фенолов выбран способ адсорбции на горючем сланце Коцебинского месторождения. После проведения процесса адсорбции остаточное содержание фенолов в воде составило 1 г/л, что не удовлетворяет показателям ПДК. Поэтому данный способ очистки фенолов в таких количествах из вод не рекомендуется к применению.

Литература

1. *Чистяков А.Н., Розенталь Д.А., Русьянова Н.Д*. Справочник по химии и технологии твердых горючих ископаемых. СПб.: «Синтез», 1996. 362 с.
2. *Поконова Ю.В.*// Химия твёрдого топлива. 2008. № 6. С. 53.
3. Ромаденкина *С.Б., Решетов В.А., Кружалов А.В. и др.* // Химия твердого топлива. 2016. № 1. С. 22.
4. *Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А*. Практикум по аналитической химии. Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 2000. 328 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫЧИ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ БУРЯТИИ

В. Л. Кривошеева [1], А. Д. Будаева [2], И. Г. Антропова [1, 2]

[1] *Бурятский государственный университет*

[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*

г. Улан-Удэ

abud@binm.bscnet.ru

В настоящее время на мировом рынке удобрений наблюдается высокий спрос на органоминеральные удобрения (ОМУ), что связано с их высокой агрохимической ценностью. Органоминеральные удобрения – комплексная смесь, состоящая из компонентов двух видов: в качестве органической составляющей обычно используют гумус или навоз, минеральными компонентами могут быть азот, фосфор, калий, магний и т.д. Преимущества ОМУ в сравнении с минеральными или органическими удобрениями заключаются в том, что они одновременно улучшают структуру почвы, насыщают ее быстро усваивающимися, питательными веществами, а также имеют длительное последействие [1, 2].

В настоящей работе изучены физико-химические основы получения ОМУ из окисленных бурых углей Гусиноозерского месторождения и природных агроруд (апатиты, сынныриты). Окисленные бурые угли Гусиноозерского месторождения являются

отходами угледобычи из-за низких топливных показателей. Вместе с тем они уникальны по содержанию гуминовых кислот (ГК), и поэтому представляют практический интерес для их комплексной переработки с получением перспективных химических продуктов, обладающих ценными физиологически активными свойствами. Гуминовые вещества являются важнейшей частью почв, торфов и углей и представляют собой группу естественных высокомолекулярных соединений, содержащих физиологически активные хиноидные и кислотные группы.

Апатиты – природные фосфорные руды, основным веществом которого являются минералы апатитовой группы $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$, где X – F, Cl, OH. В Бурятии имеются многочисленные проявления апатитов (Телегинское, Краснояровское, Еловское, Матюшкинское, Сыннырское, Гувнурское и т.д.).

Сынныриты – ультракалиевые алюмосиликатные породы, состоящие в основном из калиевого полевого шпата (60 %) и кальсилита (30 %). Месторождения высококалиевых пород представлены в Бурятии Сыннырским щелочным массивом, расположенным в Северном Прибайкалье [3].

Цель работы – определение оптимального режима получения органоминеральных удобрений с помощью механоактивации гуматов, выделенных из окисленных бурых углей, апатитов и сынныритов.

Выявлены оптимальные условия извлечения гуматов натрия и аммония из окисленных бурых углей. Определены основные характеристики гуматов и гуминовых кислот (зольность, количество функциональных групп, элементный анализ золы). Установлены оптимальные соотношения гумата, апатита и сынныритa в ОМУ по максимальному содержанию лимоннорастворимых фосфора и калия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ р_а (проект № 16-45-030876).

Литература

1. *Мельников Л.Ф.* Органоминеральные удобрения. Теория и практика их получения и применения. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. 305 с.

2. *Позин М.Е. и др.* Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. II. Л.: Химия, 1974. 768 с.
3. *Меркушева М.Г., Убугунов Л.Л., Кожевникова Н.М., Лбов А.В.* Агрохимическое минеральное сырье: P, K, S и микроэлементы. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. 592 с.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ШКУР ЖИВОТНЫХ НА ТЕРРИТОРИИ БУРЯТИИ

Е. Г. Леонова, Д. В. Шалбуев, В. А. Тон, В. А. Алехина, А. В. Ехренова, В. В. Баданов
Восточно-Сибирский технологический университет технологий и управления, г. Улан-Удэ
kollagen186@mail.ru

На территории республики Бурятия животноводство является традиционным видом хозяйствования. Сегодня объемы животноводства сократились в виду отсутствия колхозов, которые организовывали работу в районах. В настоящий момент в Окинском районе республики Бурятия занимаются разведением яков и хайнаков, в Северобайкальском – оленеводством, в Закаменском, Тункинском, Джидинском, Еравнинском, Баунтовском, Селенгинском, Хоринском и других районах – разведением крупного рогатого скота мясного и молочного направления. По данным экспертно-аналитического центра агробизнеса «АБ-Центр» в общероссийском масштабе республика Бурятия в 2016 году занимает 2.1 % от общего поголовья крупного рогатого скота в хозяйствах всех категорий.

Убой животных для производства мясной или молочной продукции производится на месте разведения. После убоя остаются шкуры животных, которые не перерабатывают из-за удаленности кожевенно-меховых предприятий. Это приводит к скоплению шкур на свалках, дальнейшему их разложению и попаданию гнилостных образований в грунтовые воды, что может иметь негативные последствия для уникальной флоры и фауны республики Бурятия, в том числе и озера Байкал. Решение этой проблемы возможно при организованном сборе шкур животных и внедрении

ресурсосберегающих технологий получения таких продуктов, как жидкие поверхностно-активные вещества, хозяйственное мыло, клей, а также ценного для медицины и косметологии коллагена.

В данной работе изучены свойства биоактивного препарата, полученного из краевых участков лап оленей, образующихся в виде отходов при выделке сырья для пошива унтов. Для достижения поставленной цели были исследованы состав и свойства отходов; получен биоактивный препарат из отходов и проведен анализ полученного продукта.

Для решения поставленных задач использовали оригинальные (метод капиллярного электрофореза, ИК-анализ на приборной базе ЦКП «Прогресс», ВСГУТУ) и стандартные методы исследования: определение pH водной вытяжки (ГОСТ 938.4-68), температуры сваривания кожевой ткани (ГОСТ Р 52959-2008), содержания золы (ГОСТ 17631-72), влаги (ГОСТ 938.1-67), несвязанных жировых веществ в кожевой ткани (ГОСТ Р 53018-2008), поверхностного натяжения растворов (ГОСТ Р 50097-92).

Биоактивный препарат, полученный путем термообработки в содовом растворе [1] нестандартных участков кожевой ткани лап оленей, представлял жидкость коричневого цвета однородной консистенции. Анализ аминокислотного состава и ИК-анализ подтверждают белковую природу препарата. Установлено, что количество аминокислот зависит от условий протекания гидролиза – продолжительности процесса и концентрации щелочных компонентов. Препарат имеет щелочной pH (8.0–9.0), обладает способностью снижать поверхностное натяжение и может применяться в качестве поверхностно-активных веществ на промышленных предприятиях.

Особенно актуально рассмотреть биоактивный препарат как альтернативу синтетическим поверхностно-активным веществам. Т.к. разработанный препарат имеет органическую природу и способен к биодеградации, что значительно снижает антропогенную нагрузку на окружающую среду при его использовании, он может быть рекомендован для предприятий, расположенных рядом с озером Байкал. Таким образом, ресурсосберегающие технологии переработки шкур животных могут решить экологические проблемы на территории Бурятии.

Литература

1. *Шалбуев Дм.В., Бекетова Т.С.* Способ получения белкового гидролизата. Пат. РФ № 2375385. Заявл. 2008130003/04, 21.07.2008; опубл. 10.12.2009.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОПЛИВНЫХ ДОБАВОК ИЗ ГЛИЦЕРИНА И АЦЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

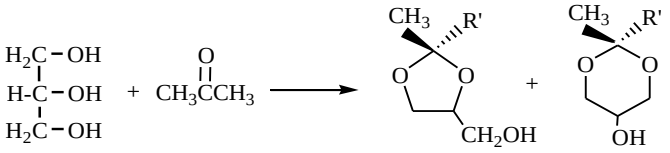
И. А. Лукоянов

Новосибирский государственный технический университет

Ivan_lukoyanov95@mail.ru

Данная работа относится к области «зеленой химии», целью которой является исследование возможности применения гетерогенных кислотных катализаторов ALPO-34 и SAPO-34 для процессов преобразования глицерина в топливные добавки. В работе изучена реакция глицерина с ацетоном. Выполнение этого этапа исследований поможет целенаправленно синтезировать катализаторы, обеспечивающие получение циклических ацеталей, применяемых в качестве добавок к топливам [1].

Каталитические свойства ALPO-34 и SAPO-34 с 1.8–3.0 масс. % содержанием кремния в структуре исследованы в реакции ацетализации глицерина с ацетоном в растворе ацетонитрила при мольном соотношении глицерин / ацетон = 1 / 5 и 45–65°C. Реакция протекает гетерогенно, поскольку после отделения катализатора реакция останавливается. Визуально отмечено, что катализатор представляет собой отдельную фазу.



(I) **(II)** **(III)**

Реакция глицерина с ацетоном

Каталитические свойства AlPO-34/SAPO-34 материалов в реакции глицерина с ацетоном *

	Время, (мин)	Конверсия (I), (%)	Селективность, (%)	
			(II)	(III)
AlPO-34	18	5.7	77.0	23.0
	36	8.1	87,0	13.0
	66	6.8	81.7	18.3
	75	4.8	72.3	27.7
	93	5.5	76.4	23.6
SAPO34 (1.8 %)	18	60.2	83.9	16.1
	36	69.3	90.6	9.4
	66	77.2	93.3	6.7
	75	77.6	95.1	4.9
	93	78.5	95.8	4.2
SAPO-34 (2.7 %)	18	65.6	90.4	9.6
	36	78.0	96.2	3.8
	66	86.6	96.9	3.1
	75	89.7	97.2	2.8
	93	91.2	97.3	2.7
SAPO-34 (3.0 %)	18	31.5	78.5	21.5
	36	44.6	83.0	17.0
	66	60.8	86.8	13.2
	75	64.1	90.1	9.9
	93	68.5	91.7	8.3

* Экспериментальные условия: 2.17 ммоль глицерина, 10.19 ммоль ацетона в 5 мл ацетонитриле, 0.006 г. катализатора, 45°C

Основными продуктами реакции были золькеталь (4-гидроксиметил-2.2-диметил-1.3-диоксолан) (II) и ацеталь с шестичленным циклом (2.2-диметил-1.3-диоксанол-5) (III). Селективность по (II) достигает 77–99 %. Согласно полученным данным (табл.), повышение температуры с 45 до 70°C приводит к росту скорости реакции. Конверсия глицерина растет от 8.1 до 93.8 %

Литература

1. *Rahmat N., Abdullah A.Z., Mohamed A.R.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2010. Vol. 14, №. 3. P. 987.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛАНЦЕВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ СЛАНЦА

О. А. Миронов, С. Б. Ромаденкина, Е. В. Лобанков
Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
zheka326@mail.ru

На сегодняшний день производство моторных топлив является одной из самых главных задач нефтеперерабатывающей промышленности.

Создание новых многофункциональных катализаторов с целью получения жидкого продукта, обладающего высоким октановым числом, представляет собой актуальную задачу.

В нефтехимической промышленности процессы получения высокооктановых моторных топлив ведут, как правило, на цеолитных катализаторах, в качестве которых могут применяться цеолиты типа ZSM-5 [1].

Цеолиты по своему химическому составу частично схожи с твердым продуктом пиролиза горючего сланца – его золой, в состав которой входят оксиды кремния, алюминия и большое количество алюмосиликатов [2]. Данная работа посвящена изучению каталитической способности золы сланца Коцебинского месторождения.

Для определения каталитических свойств катализаторов на основе золы сланца проведено их сравнение с цеолитной системой ZSM-5, полученной гидротермальным синтезом щелочных алюмокремнегелей во ВНИИ НП (г. Москва). Для исследований выбран н-гексан.

Конверсия н-гексана осуществлялась на следующих каталитических системах: ZSM-5 и ZSM-5 + зола сланца (1:1). Изучение каталитических систем проводили на лабораторной установке проточного типа. Процессы велись при атмосферном давлении без циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ).

В результате конверсии н-гексана на исследуемых каталитических системах получены газообразные и жидкие продукты, анализ которых осуществлялся на хроматографах

«Кристалл-2000» и «Кристалл-5000». В таблице представлен состав газообразных продуктов, полученных на исследуемых каталитических системах.

Состав газообразных продуктов

Состав, об. %	Каталитические системы	
Газообразный продукт	ZSM-5	ZSM-5 + зола сланца
H_2	3.8 ± 0.3	4.1 ± 0.2
CH_4	8.7 ± 0.2	5.8 ± 0.1
C_2H_4	17.6± 0.1	4.3 ± 0.3
C_2H_6	15.1± 0.2	12.2 ± 0.1
C_3H_8	39.1 ± 0.4	56.0 ± 0.3
i-C_4H_{10}	7.0 ± 0.3	6.7 ± 0.2
n-C_4H_{10}	6.1± 0.1	5.6 ± 0.2
i-C_5H_{12}	0.7 ± 0.2	0.4 ± 0.1
n-C_5H_{12}	1.1± 0.2	0.2 ± 0.1
CO	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.2
CO_2	0.5 ± 0.2	4.6 ± 0.3

Анализ данных, приведенных в таблице, позволяет сделать вывод о том, что каталитическая система ZSM-5 + зола сланца обладает бóльшей крекирующей активностью, чем цеолит ZSM-5, что подтверждается бóльшим содержанием пропана в газообразных продуктах. Это объясняется увеличением кислотных центров за счет добавления золы сланца к цеолиту ZSM-5.

По результатам экспериментов также построены графические зависимости степени превращения н-гексана от температуры процесса и нагрузки сырья, представлены составы жидких продуктов и определены их октановые характеристики (по исследовательскому и моторному методам).

Литература

1. *Ромаденкина С.Б.* Физико-химические основы получения функциональных материалов из горючих сланцев. Дис. ... канд. хим.наук. Саратов, 2005.
2. *Ромаденкина С.Б., Решетов В.А, Кружалов.А.В. и др.* // Химия твердого топлива. 2016. № 1. С. 22.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ НА ПРИМЕРЕ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

В. А. Мункоева [1, 2], **М. Р. Сизых** [1], **А. А. Батоева** [1]
[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
[2] *Бурятский государственный университет*
г. Улан-Удэ
abat@binm.ru

Красители широко используются в различных отраслях промышленности – текстильной, пищевой, бумажной, косметической и т. д. Образующиеся при этом сточные воды могут содержать 10–15 % от исходного количества красителя в технологическом растворе [1, 2]. Самой распространенной группой органических красителей являются азокрасители [3], при этом они относятся к трудно биохимически окисляемым соединениям, оказывающим угнетающее воздействие на микроорганизмы [4]. В связи с этим, очевидна необходимость в разработке методов, позволяющих сократить поступление данного вида загрязнителей в водные экосистемы.

В настоящее время интенсивно развиваются фотоиндуцированные комбинированные окислительные методы (Advanced Oxidation Processes), которые основаны на использовании в качестве окислителей высокореакционноспособных радикальных частиц – активных форм кислорода (АФК) [5]. В последние годы возрос интерес к использованию в процессах водоочистки сульфатных анион-радикалов $SO_4^{\bullet-}$, образующихся при активации пероксидисульфатов ($S_2O_8^{2-}$) [6]. Для активации $S_2O_8^{2-}$ применяют различные источники УФ-излучения, однако, с точки зрения энергоэффективности и экологичности проведения процесса, весьма актуальным представляется использование полихроматического естественного солнечного излучения (Solar).

Целью данной работы являлось исследование основных закономерностей каталитической деструкции азокрасителя – метилового оранжевого (МО), персульфатами $S_2O_8^{2-}$ при дополнительном воздействии симулированного солнечного излучения (Solar). В качестве катализатора фотохимического окисления использованы ионы Fe^{2+} и Fe° («zerovalentiron» – металлическое железо). Для имитации реального солнечного излучения применяли

источник оптического излучения с квазисолнечным спектром – ксеноновую лампу HID 4300KH1 (Max Light, South Korea).

Установлено влияние основных факторов (соотношения исходных концентрации [субстрат] : [окислитель] : [катализатор], продолжительности экспозиции, pH и температуры реакционной среды) на степень конверсии и минерализации МО. Проведена сравнительная оценка эффективности комбинированных окислительных систем $\{S_2O_8^{2-} / Fe^{2+} / UV\}$ и $\{S_2O_8^{2-} / Fe°/UV\}$. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования окислительной системы $\{S_2O_8^{2-} / Fe°/UV\}$ и необходимости проведения дальнейших исследований с использованием естественного солнечного излучения.

Литература

1. *Park H.,* Choi W. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2003. Vol. 159. P. 241.
2. *Yamamoto K., Fukushi K.* // Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 2007. Vol. 37. P. 315.
3. *Forgacs E., Cserha T., Oros G.* // Environment International. 2004. Vol. 30. P. 953.
4. *Грушко Я.М.* Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1982. 216 с.
5. *Raman C.D., Kanmani S.* // Environmental Management. 2016. Vol. 177. P. 341.
6. *Сизых М.Р., Батоева А.А.* // Науч. обозрение. 2015. № 15. С. 231.

ДЕСТРУКЦИЯ АТРАЗИНА В ФЕНТОНОПОДОБНОЙ СИСТЕМЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УФ ЭКСИЛАМПЫ

В. Э. Мохоева [1], С. А. Попова [2], Г. Г. Матафонова [2]

[1] *Бурятский государственный университет*

[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*

г. Улан-Удэ

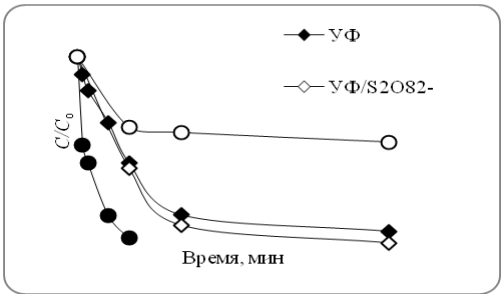
vmoxoeva@mail.ru

Известно, что среди современных технологий очистки и обеззараживания воды комбинированные окислительные

технологии или AOTs (Advanced Oxidation Technologies) на основе ультрафиолетовой (УФ) обработки в сочетании с окислителями и катализаторами являются одними из наиболее эффективных. К данным AOTs относятся технологии с использованием фотоиндуцированных Фентоноподобных процессов (Fenton-like processes), протекающих, например, в железо-персульфатной системе (УФ / Fe^{2+} / $S_2O_8^{2-}$) [1]. В настоящее время, альтернативу ртутным лампам представляют безртутные источники УФ излучения – эксилампы. Ранее проводились работы с использованием эксиламп для деструкции органических веществ в присутствии окислителей и катализаторов [2]. Для деструкции органических загрязняющих веществ в железо-персульфатной системе эксилампы ранее не применялись.

Целью работы явилось установление кинетических закономерностей деструкции гербицида атразина (АТЗ) в воде при облучении УФ излучением KrCl-эксилампы (222 нм) в железо-персульфатной системе.

Деионизированную воду, содержащую АТЗ, облучали KrCl-эксилампой в статическом фотореакторе в присутствии окислителя персульфата калия ($S_2O_8^{2-}$) и катализатора Fe^{2+}.Проведена серия экспериментов по деструкции АТЗ прямым фотолизом (УФ), облучением в присутствии $S_2O_8^{2-}$ (УФ / $S_2O_8^{2-}$) и катализатора (УФ / Fe^{2+} / $S_2O_8^{2-}$), также темновой эксперимент ($S_2O_8^{2-}$ / Fe^{2+}). Как видно из рисунка, в результате прямого фотолиза конверсия атразина достигается за 30 мин обработки. В результате «темнового» эксперимента, без УФ облучения, в первые 5 мин обработки после добавления $S_2O_8^{2-}$ и Fe^{2+} разлагается около 37 % АТЗ, далее концентрация АТЗ практически не меняется.



Конверсия АТЗ при различных экспериментальных условиях.

При облучении в железо-персульфатной системе KrCl-эксилампой было достигнуто полное разложение АТЗ за 5 мин обработки, при этом мольное соотношение $[S_2O_8^{2-}]$ и $[Fe^{2+}]$ составило 1 : 3.5. Константа скорости деструкции АТЗ в железо-персульфатной системе составила 0.69 $мин^{-1}$ и превышала в три раза найденные при прямом фотолизе и УФ обработке в присутствии персульфата.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования железо-персульфатной системы, активированной УФ излучением KrCl-эксилампы, для очистки воды.

Литература

1. *Kattel E., Trapido M., Dulova N.*// Chemosphere. 2017. Vol. 171. P. 528.
2. *Matafonova G.G., Batoev V.B.* // Chemosphere. 2012. № 89 (6). P. 637.

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ АППАРАТОВ АБСОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРОИЗВОДСТВЕ ФОРМАЛИНА

М. Н. Пимошина, А. Ф. Махоткин, И. А. Махоткин, К. А. Павлова

Казанский национальный исследовательский технологический университет

mix1994@mail.ru

Каждый год область применения формальдегида как полупродукта в органическом синтезе неуклонно растет. Соответственно потребности в формальдегиде ежегодно увеличиваются, и вопросы об интенсификации процесса абсорбции формальдегида встают достаточно остро [1].

Лимитирующей стадией абсорбции формальдегида является массоотдача в газовой фазе. Процесс абсорбции формальдегида водой сопровождается выделением большого количества тепла. Поверхность жидкости при контакте с газом перегревается. Последнее приводит к уменьшению движущей силы процесса

абсорбции. Для эффективной абсорбции формальдегида необходимо обеспечить одновременно быстрый отвод тепла и быстрое обновление активной поверхности контакта фаз.

Барботажные тарельчатые аппараты не соответствуют данным требованиям. В барботажном аппарате поверхность жидкости внутри пузырька газа быстро нагревается и даже вскипает. Применение аппаратов насадочного или пленочного типа так же не является целесообразным. Слой жидкости, движущийся в упомянутых аппаратах, обычно течет ламинарно, что приводит к перегреву активной поверхности контакта фаз. Известно, что распылительная труба Вентури обеспечивает высокий турбулентный режим газового потока. Однако этот тип аппарата тоже не эффективен из-за того, что на поверхности летящей капли жидкости опять-таки возникнет локальный перегрев поверхности контакта фаз.

Для интенсификации процесса абсорбции формальдегида вместо распространенных насадочных башен предлагаются принципиально новые аппараты вихревого типа. Вихревые аппараты обеспечивают увеличение эффективности тепломассообмена [2]. Кроме того, вихревые аппараты обеспечивают резкое увеличение производительности. По сравнению с насадочными башнями, в вихревых контактных устройствах достигается увеличение скорости газа в 10 и более раз. Последнее позволяет значительно сократить диаметр аппарата и его материалоемкость. Материалоемкость вихревых аппаратов меньше материалоемкости насадочных башен в десятки раз при равных энергетических затратах. Новые конструкции вихревых аппаратов защищены патентом [3].

Литература

1. *Огородников С.К.* Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 280 с.
2. *Махоткин И.А.* Автореф. дис. … канд. хим. наук. Казань: ФГБОУ ВПО КНИТУ, 2011. 20 с.
3. *Махоткин А.Ф., Махоткин И.А.* Пат. РФ № 2232625 С1. 2011.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИЕЙ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. Х. Нгуен, А. С. Филимонов, Е. С. Лисман, Я. Ю. Марченкова, Б. В. Пешнев

Московский технологический университет

nguyenvanhuy281190@gmail.com

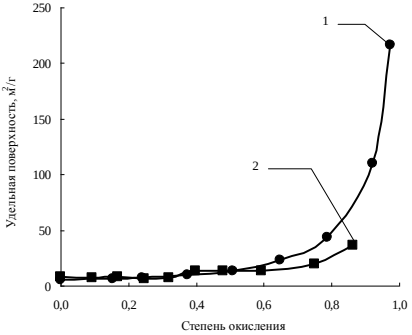
Углеродные материалы инертны в неокислительской среде, изделия из них имеют высокую прочность при низкой плотности, хорошо совместимы с тканями живого организма. Однако поверхность и пористость этих материалов не всегда достаточна, поэтому их подвергает дополнительной активации.

Цель данной работы – проверка предположения о влиянии природы активирующего агента и условий процесса на характеристики пористого пространства, образующегося при окислении. Его подтверждение создает предпосылки для разработки технологии получения высокопористых сорбентов с широким диапазоном варьирования пор, базирующейся на окислительной активацией углеродного материала одной марки.

В качестве такого материала в работе использовалась крошка мелкозернистого графита класса МПГ. Дисперсность материала 0.3 ÷ 0.5 мм, удельная поверхность ~ 5 $м^2$/г. Активацию материала проводили воздухом при температурах 600, 700, 900°С. Расход воздуха варьировался от 9 до 33 мл/мин, навеска образца составляла ~ 0.10 г. В процессе эксперимента фиксировалось изменение массы образца, его удельной поверхности и кажущегося объема (величина, обратная насыпному весу). Удельную поверхность образца определяли по низкотемпературной адсорбции азота. Степень окисления (активации) образца рассчитывали как отношение убыли массы образца в процессе его окисления к массе исходной навески. Сопоставление зависимостей изменения удельной поверхности образца и его кажущегося объема от степени активации позволяло судить о характере протекания процесса – порообразовании или обгаре (уменьшении габаритных размеров зерна графита).

Исследования показали, что увеличение расхода газа и повышение температуры приводит к возрастанию скорости активации. При этом

расход газа не оказывает влияния на характер протекания процесса. Основным влияющим фактором является температура. Из данных, приведенных на рисунке, видно, что в зависимости от температуры при одинаковой степени активации, можно получить материалы с различными удельными поверхностями.



Влияние температуры на удельную поверхность образца.
Расход воздуха 9 мл/мин.
Температура активации:
1 – 700°С, 2 – 900°С.

Сопоставление этих результатов с данными об изменении кажущегося объема образца позволяют говорить о том, что при повышении температуры окисления реакция переходит из пористого пространства образца на его внешнюю поверхность. Это подтверждает наше предположение о влиянии условий проведения активации на закономерности протекания процесса.

Принимая во внимание, что объектом исследования в данной работе являлся графит, можно утверждать, что при использовании более реакционноспособных (менее графитированных) углеродных материалов влияние температуры процесса будет более выражено.

ГУМИНОВЫЙ СОРБЕНТ ИЗ САПРОПЕЛЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Д. С. Платонова, Л. Н. Адеева
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
daria_platonova@list.ru

Защита окружающей среды от загрязнения химическими веществами является острой природоохранной проблемой. Сточные воды после удаления основной массы загрязняющих веществ

требуют доочистки до предельно-допустимых концентраций. Наиболее приемлемый метод очистки – сорбционный. Существует большой дефицит эффективных и доступных сорбентов в промышленности. При этом важным направлением является повсеместное привлечение в переработку местных сырьевых ресурсов. Перспективно создание сорбентов с использованием природного возобновляемого органоминерального сырья – сапропеля, повсеместно распространенного озерного ила. Сапропелем считают отложения пресноводных водоемов с содержанием органического вещества 15–96 % масс., содержание минеральных веществ при этом составляет 4–85 % масс. [1].

Благодаря богатому химическому составу сапропеля, он является перспективным сырьевым источником для получения широкого спектра продуктов. Одним из продуктов, получаемых из сапропеля, могут быть углеродминеральные сорбенты (УМС). Неполярная углеродная часть таких материалов благодаря действию Ван-дер-Ваальсовых сил эффективно адсорбирует органические вещества, полярная минеральная часть извлекает ионы металлов по механизму ионного обмена.

Нами изучается возможность получения УМС из сапропеля методом низкотемпературного термолиза и последующего его модифицирования гуминовыми кислотами (ГК), предварительно выделенными из сапропеля. Это позволит рационально использовать возобновляемое природное сырье – сапропель, так как при синтезе нового сорбента будут использоваться и минеральная составляющая сапропеля, и входящие в состав сапропеля ГК, имеющие большое количество функциональных групп.

Гуминовые кислоты выделяли по стандартной методике [2]. Навеска сапропеля обрабатывалась 3.5 %-ным раствором щелочи в течение 2 ч при температуре 50°С. Полученный экстракт фильтрованием отделяли от нерастворившейся минеральной части. Осаждение ГК из фильтрата осуществляли при pH 1÷2 раствором 20 %-ной HCl, далее осадок центрифугированием отделяли от раствора и высушивали в сушильном шкафу при температуре 80ºС. Отфильтрованную ранее и высушенную минеральную часть обрабатывали раствором 3 %-ной HCl до pH 1÷2, декантировали, промывали водой до pH 6÷7 и сушили. Высушенную минеральную часть помещали в муфельную печь, выдерживали при температуре

300÷350ºС 30 минут, при этом процесс обуглероживания проводится в воздушной среде. Обуглероженную минеральную подложку модифицировали сначала полигексаметиленгуанидином (ПГМГ), а затем предварительно выделенными ГК.

На полученном органоминеральном сорбенте проводили сорбцию ионов меди из растворов с концентрацией от 0.5 до 4.7 мг/мл. Фотометрическое определение меди основано на взаимодействии ионов меди с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабоаммиачном растворе с образованием диэтилдитиокарбамата меди желто-коричневого цвета. Чувствительность метода 0.02 мг/л [3]. Наибольшая величина сорбции ионов меди наблюдается при pH 4÷5. Величина сорбционной емкости сорбента, определенная в статических условиях, составила 58.0 ± 0.6 мг/г. Время набора емкости составляет 6 ч.

Установлено, что сорбент способен извлекать ионы меди из растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-45-5505511\16).

Литература

1. *Кирейчева Л.В., Хохлова О.Б.* Сапропели: состав, свойства, применение. М.: Наука, 1998.
2. *Адеева Л.Н., Платонова Д.С., Масоров М.С., Диденко Т.А.* // Бутлер. сообщ. 2013. Т. 34, № 6. С. 65.
3. ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди. Введ.1974-01-0.

РЕНТГЕНОЗАЩИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Д. А. Синицын, В. В. Пирогова, А. Ж. Джахьянова, А. М. Пыжов
Самарский государственный технический университет
polycarp@mail.ru

В настоящее время для обеспечения безопасности работы в рентгеновских кабинетах применяют стационарные средства

радиационной защиты (СанПиН 2.6.1.1192-03, п. 4.1). К таким средствам защиты относятся стены, пол, потолок, перегородки и т.п., которые должны обеспечивать ослабление рентгеновского излучения до необходимого уровня.

Для придания строительным конструкциям рентгенозащитных свойств их штукатурят [1] или облицовывают каркасно-обшивными конструкциями с применением защитных плит, например, Кнауф-Сейфборд (Германия). Основой таких рентгенозащитных покрытий является баритовый песок, содержащий до 95 % сульфата бария (ГОСТ 4682-84).

Производство некоторых энергонасыщенных веществ (ЭВ) сопровождается образованием достаточно большого количества свинецсодержащих отходов. Ранее на кафедре ХТОСА СамГТУ был разработан способ утилизации свинецсодержащего отхода производства декстринового азида свинца при получении свинцового стекла (Патент РФ 2559941). Позже была оценена возможность использования свинцового стекла в качестве вяжущего материала при получении керамических стеновых кирпичей для изготовления стационарных средств защиты [2].

В данной работе проведено оценочное сравнение эффективности керамической плитки на основе отхода производства ЭВ и различных строительных материалов, используемых для защиты от рентгеновского излучения. В качестве критерия эффективности выбрана масса рентгенозащитного вещества – бария и свинца в слое строительного материала толщиной 12.5 мм и площадью 1 $м^2$ (объем 0.0125 $м^3$). Сравнивались такие строительные материалы как баритовая штукатурка, плита Кнауф-Сейфборд и опытный керамический материал на основе отхода производства азида свинца. Основным заполнителем всех перечисленных материалов был сульфат бария. Опытные керамические образцы получали предварительным прессованием исходного материала и последующем обжигом при температуре 950^oC. Керамические образцы содержали в качестве связующего 30 % свинцового стекла, получаемого в процессе обжига образцов. Полученые результаты приведены в таблице.

Таким образом, рентгенозащитная эффективность керамической плитки, изготовленной с применением отхода производства

энергонасыщенного вещества, в два раза превышает эффективность существующих материалов.

Свинцовый эквивалент материалов при напряжении рентгеновской трубки 150 кВ

Материал	Масса бария, кг	Эквивалент бария по свинцу, мм	Содержание свинца, кг	Эквивалент по свинцу, мм	Суммарный эквивалент по свинцу, мм
Штукатурка	14.7	0.8	–	–	0.8
Плита Кнауф	7.2	0.4	–	–	0.4
Керамика	18.1	1.0	6.4	0.6	1.6

Литература

1. *Анзигитов В.А., Котов А.П., Новак А.П. и др.* // Справочник мастера-строителя. Москва: Стройиздат, 1989. 544 с.
2. *Яковлев Я.А., Виноградова Е.А., Пирогова В.В. и др.* // Сборник матер.V Всерос. науч. конфер. молодых ученых, студентов и школьников «Актуальные вопросы биомедицинской инженерии». Москва: Прондо, 2015. С. 34.

РАЗРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ НОНИЛФЕНОЛОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

А. В. Станкова [1], С. А. Денисова [1], А. М. Елохов [1, 2]

[1] *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

[2] *Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь*

stankova11@mail.ru

В аналитической химии активно применяются экстракционные методы разделения и концентрирования, основанные на ограниченной растворимости органического растворителя и воды. Актуальной задачей является поиск экстракционных систем, не содержащих пожароопасные, токсичные и летучие

органические растворители. Примером служат системы на основе поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров, например, полиэтиленгликолей.

С целью расширения перечня используемых в экстракции ПАВ представляло интерес изучить возможности концентрирования ионов металлов в системах на основе оксиэтилированных нонилфенолов ($C_9H_{19}(C_6H_4O)(CH_2CH_2O)_nH$, где n = 12 для неонола АФ 9-12 и n = 25 для неонола АФ 9-25).

На первом этапе методом изотермического титрования изучена растворимость в системах вода – неонол АФ 9-12 (АФ 9-25) – сульфат металла. Высаливающая способность изученных солей уменьшается в ряду: $Al_2(SO_4)_3 > MgSO_4 > Na_2SO_4 > (NH_4)_2SO_4 > K_2SO_4$.

С целью оптимизации концентрационных параметров экстракции изотермическим методом сечений исследована растворимость в системах вода – неонол АФ-9-12 (неонол АФ-9-25) – $(NH_4)_2SO_4$ при 25°С. Диаграммы растворимости обеих систем имеют одинаковую топологию, область расслаивания смещена к стороне сульфат аммония – вода и располагается близко к вершине воды.

Проведение экстракции при температурах выше комнатной позволяет получить ряд положительных эффектов, в том числе уменьшить концентрацию компонентов в экстракционной системе, сократить время установления равновесия, уменьшить относительный объем экстракта (отношение объема экстракта к общему объему системы), что позволит повысить степень концентрирования распределяемого компонента.

Визуально-политермическим методом проведена оценка высаливающей способности хлоридов аммония, натрия и калия по отношению к оксиэтилированным нонилфенолам. Установлено, что различия в высаливающей способности хлоридов натрия и калия наблюдаются только в температуре образования области монотектического равновесия. Хлорид аммония высаливает неонолы значительно хуже.

Анализ данных растворимости в системах вода – неонол АФ 9-12 (неонол АФ 9-25) – NaCl, полученных визуально-политермическим методом, свидетельствует о том, что экстракцию

в указанных системах можно осуществлять в интервале температур 60–80°С.

На основании диаграмм растворимости определены оптимальные параметры экстракции в изученных системах. Область расслаивания устойчива к действию щелочей и аммиака, введение кислот вызывает гомогенизацию расслаивающихся смесей вследствие протонирования ПАВ. Повышение температуры экстракции позволяет несколько расширить интервал кислотности, в котором существует расслаивание.

Изучена экстракция хлоридных и тиоцианатных комплексов ряда металлов в системе вода – неонол АФ 9-12 – $(NH_4)_2SO_4$ при 25°С, ряда органических комплексообразующих реагентов и их комплексов с катионами металлов в системе вода – неонол АФ 9-12 – NaCl при 60°С. Установлено, что экстракция в присутствии кислот и анионов-комплексообразователей осуществляется по анионообменному механизму с участием протонированной формы неонолов. В случае экстракции органических реагентов и их комплексов с металлами ПАВ выступает только в роли фазообразователя.

Таким образом, показана возможность использования оксиэтилированных нонилфенолов при разработке экологически безопасных экстракционных систем для концентрирования и определения катионов металлов.

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА: ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ш. Э. Тарый-оол [1], Э. Ц. Дашинамжилова [2], С. Ц. Ханхасаева [1, 2]
[1] *Бурятский государственный университет*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
г. Улан-Удэ
missssss7@mail.ru

В последнее время большой интерес вызывают каталитические материалы, получаемые путем модифицирования слоистых алюмосиликатов (САС), являющихся минералами природных глин,

различными соединениями переходных металлов. Возрастание интереса к таким материалам обусловлено необходимостью замены традиционных катализаторов их дешевыми экологически безвредными аналогами. Применяемые в настоящее время методы получения модифицированных САС являются многостадийными и связаны с большими экономическими и ресурсными затратами [1]. Более экономичным методом является механоактивация, позволяющая сократить количество стадий и устранить образование отходов.

В данной работе получены железосодержащие материалы из САС (монтмориллонита) и полигидроксокомплексов Fe разными методами и изучены их каталитические свойства в реакции разложения пероксида водорода.

Синтез образца № 1 проводили по золь-гель методу, который включал следующие стадии: приготовление золя гидроксида железа из $FeCl_3$ и NaOH (соотношение Fe / OH = 1.5); введение золя в водную суспензию монтмориллонита (Мт), обработанную ультразвуком; отделение твердой фазы от жидкой центрифугированием; отмывание полученного катализатора от хлорид-ионов [1]. Образцы № 2, 3, 4 получены методом пропитки Мт золем гидроксида железа с последующей механоактивацией. Образцы различались количеством золя, введенного в Мт, и соотношением жидкой и твердой фаз. Образцы № 2, 3, 4 после пропитки сушили на воздухе и измельчали в планетарно-центробежной мельнице. Все образцы прокаливали при 500ºС в течение 2 ч. Фазовый состав образцов исследовали методом РФА. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Термосорб LP. Содержание железа в образцах, определенное фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой [2], составило от 25.1 до 47.5 мг/г. Реакция разложения пероксида водорода проводилась в термостатированном стеклянном реакторе при перемешивании с помощью магнитной мешалки. Кинетика реакции изучалась по скорости выделения кислорода волюмометрическим методом. Полученные данные показали, что механическая активация приводит к существенному изменению состава железосодержащей фазы в образцах, а также к изменению их удельной поверхности. Установлена зависимость константы скорости реакции разложения

пероксида водорода от содержания железа и удельной поверхности катализаторов, которые определяются способом их получения.

Литература

1. *Дашинамжилова Э.Ц., Ханхасаева С.Ц.* // Журн. прикл. химии. 2012. № 3. С. 500.
2. ПНД Ф 14.1:2.50-96

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ НЕФТИ И ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

В. Б. Терентьева, А. И. Николаев, В. Н. Торховский, Б. В. Пешнев, С. И. Воробьев, Н. А. Конькова, Г. А. Арнацкий
Московский технологический университет
terenteva-vb@mail.ru

В последние годы наметилась тенденция увеличения добычи тяжелых высоковязких смолистых нефтей. В связи с высокой плотностью и вязкостью их транспортировка по трубопроводам требует повышения энергозатрат и использования специальной аппаратуры.

Одним из решений этой проблемы может стать механохимическая активация (МХА) нефтяного сырья, в результате которой происходят деструктивные изменения углеводородного состава. В результате МХА, вследствие разрушения сложных структурных единиц нефтяного вещества и деструкции высокомолекулярных углеводородов, возможно снижение плотности и вязкости нефти и снижение затрат на ее транспортировку. МХА тяжелых нефтяных остатков, по нашему мнению, будет способствовать увеличению глубины переработки нефти. Так, будет образовываться большее количество моторных масел, а оставшиеся высокомолекулярные продукты могут быть направлены на получение нефтяного кокса.

Целью исследований является изучение влияния МХА на нефть и тяжелые нефтяные остатки.

В качестве объектов исследования использовались отбензиненная нефть и гидроочищенный вакуумный газойль.

МХА осуществляли на дезинтеграционном агрегате высокого давления ДА-1. Принцип действия ДА-1 заключается в скоростном течении жидких сред через узкий канал под действием высоких давлений. Вакуумный газойль подвергался однократному воздействию при давлении, равному 40 МПа. Образец отбензиненной нефти был подвергнут обработке при давлении 30 МПа и 3 циклах (цикл – проход сырья через канал).

Характеристики объектов до и после активации представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Физико-химические характеристики исходных объектов

Показатели	Нефть	Вакуумный газойль
Плотность (20°С), г/см^3	0.8720	0.8890
Начало кипения (НК), °С	127	245
Выкипает, % масс.:		
до 312°С	21.4	–
выше 312°С	77.5	–
до 350°С	–	7.7
350–420°С	–	34.3
выше 420°С	–	57.4
Потери, % масс.	1.1	0.6

Таблица 2

Физико-химические характеристики объектов после активации

Показатели	Нефть	Вакуумный газойль
Плотность (20°С), г/см^3	0.8702	0.8966
Начало кипения (НК), °С	109	252
Выкипает, % масс.:		
до 312°С	23.3	–
выше 312°С	75.5	–
до 350°С	–	3.4
350–420°С	–	25.2
выше 420°С	–	70.4
Потери, % масс.	1.2	1.0

Сопоставление результатов, представленных в табл. 1 и 2 показывает, что МХА действительно может привести к снижению плотности и вязкости нефтепродукта. При этом также снижается

и температура начала кипения. Последнее можно рассматривать как подтверждение предположения о деструктивных изменениях углеводородов в результате МХА.

Результаты, полученные при МХА газойля, не согласуются с результатами МХА нефти. Возможно, причина этого в различающемся углеводородном составе исследованных объектов и различиях в процессах, протекающих при МХА.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЫШЬЯКА (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

А. Г. Хабаркова [1], **Б. А. Цыбикова** [2], **А. А. Батоева** [2]
[1] *Бурятский государственный университет*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
г. Улан-Удэ
sash-13@inbox.ru

Мышьяк является токсичным ($ПДК_{рыб.хоз.}$ 0.05 мг/л) и канцерогенным металлоидом, присутствующим, в основном, в грунтах и горных породах, открытых пресных водоемах, морях и океанах. Страны Юго-восточной Азии, такие как Западная Бенгалия, Индия, Бангладеш и Непал, частично Вьетнам, а также западная часть США страдают от высоких уровней мышьяка в питьевой воде [1, 2]. Длительное употребление воды, загрязненной мышьяком, стало причиной многих проблем со здоровьем, поскольку мышьяк и его соединения оказывают токсическое действие на важные органы и системы человеческого тела (изменения в капиллярах, нервной системе, нарушение обмена веществ, злокачественные образования). Это привело к тому, что Всемирная Организация Здравоохранения (*ВОЗ*) снизила нормы ПДК в питьевой воде до 0.01 мг/л.

В последнее десятилетие применяется множество методов обезвреживания мышьяксодержащих природных и сточных вод, основанных на окислении формы As (III) до менее токсичной и менее мобильной As (V), включающих ультразвук, обработку пероксидом водорода в присутствии катализаторов (Fe^{o}, Fe^{2+}),

озонирование и др. [3–5]. Из комбинированных окислительных процессов (*Advanced Oxidation Processess – AOPs*) наиболее перспективными являются фотохимические методы с использованием экологически безопасных окислителей и/или катализаторов. В качестве первичных окислителей при реализации *AOP*-процессов все чаще используются неорганические пероксосоединения (пероксид водорода, персульфаты), которые служат источниками образования вторичных более мощных и высоко реакционноспособных окислителей – активных форм кислорода [6].

Целью настоящей работы являлось исследование фотохимического окисления мышьяка (III) в водных растворах с использованием пероксида водорода.

Исследованы основные кинетические закономерности фотохимического окисления As (III) до As (V) с использованием пероксида водорода (H_2O_2) как окислителя под действием ультрафиолетового излучения (УФ). В качестве источника ультрафиолета применяли современный безртутный источник квазимонохроматического излучения – KrCl-эксилампу, излучающую до 90 % в узкой спектральной полосе с max 222 нм (полуширина спектральной полосы 2–15 нм). Интенсивность поглощенного излучения, определенная методом химической актинометрии с атразином, составила 0.55 мВт/см^2.

Установлены оптимальные условия для эффективного окисления As (III) – интервал значений pH, соотношение концентраций окислителя к окисляемому веществу $[H_2O_2] \div [As^{3+}]$, доза УФ-излучения. Значительная интенсификация процесса окисления мышьяка в комбинированной окислительной системе $\{УФ / H_2O_2\}$ обусловлена генерированием *in situ* активных форм кислорода, преимущественно гидроксильных радикалов $^{\cdot}OH$.

Литература

1. *Basquart Th., Frisbie S., Mitchell E. et. al.* // Science of the Total Environment. 2015. Vol. 517. P. 232.
2. *Flanagan S., Spayd S., Procopio N. et. al.* // Science of the Total Environment. 2016. Vol. 562. P. 999.
3. *Neppolian B., Doronila A., Ashokkumar M.* // Water Research. 2010. Vol. 44. P. 3687.

4. *Katsoyiannis I.A., Ruettimann T., Hug S.J.* // Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42. P. 7424.
5. *Hug S.J., Leupin O.* // Environ. Sci. Thechnol. 2003. Vol. 37. P. 2734.
6. *Yang D., Renzun Z.* // Curr Pollution Rep. 2015. Vol. 1. P. 167.

ИЗМЕНЕНИЕ КОНТАКТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПТФЭ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

А. Н. Хаглеев [1], О. Ж. Аюрова [2, 3], Д. М. Могнонов [1], С. Л. Буянтуев [1]

[1] *Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
[3] *Бурятский государственный университет*
г. Улан-Удэ
khagleev@yandex.ru

Как известно, политетрафторэтилен (ПТФЭ) характеризуется очень низкой адгезией. В связи с этим склеивание ПТФЭ с материалами затруднено и нуждается в предварительной обработке [1]. В данной работе приведены результаты исследований по улучшению адгезионной способности пленки ПТФЭ в плазме тлеющего разряда.

Обработка осуществлялась при давлении 10.4–13.8 Па, напряжении 4.0–21.1 кВ, токах $8.1 \cdot 10^{-3}$–$42.6 \cdot 10^{-3}$ А и частоте 217.4 Гц в течение 480–600 секунд на катоде.

ИК-спектры пленок ПТФЭ регистрировали на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker), приставка НПВО (кристалл ZnSe).

Качественный и количественный анализ проводили с помощью растрового электронного микроскопа JCM-6510 LV JEOL с системой микроанализа INCA Energy 350 в ЦКП «Прогресс» ФГБОУ ВО ВСГУТУ.

Изменение контактных свойств модифицированных пленок ПТФЭ определяли по их смачиваемости дистиллированной водой и расчету работы адгезии. Для измерения краевых углов

смачивания использовали цифровую камеру ToupCam 3.1 MP, для обработки изображений – ПО ToupView.

Полученные результаты показывают, что контактные свойства модифицированных пленок значительно изменяются (табл.). Обработка поверхности ПТФЭ в плазме тлеющего разряда приводит к уменьшению краевого угла смачивания (рис.).

Методами ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии исследована структура поверхности модифицированных пленок ПТФЭ. В ИК-спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям групп CF_2 (1200 и 1143 $см^{-1}$). После активации заметно уменьшение их интенсивности, что подтверждается результатами качественного и количественного анализов. В области ниже 650 $см^{-1}$ располагаются деформационные, внеплоскостные и маятниковые колебания групп CF_2. Изменения, характеризующиеся появившимися полосами поглощения от 720 до 773 $см^{-1}$, 1628 и 1717 $см^{-1}$, связаны с появлением колебаний C=C-фрагментов групп –CF=C<.

При воздействии плазмы в поверхностном слое пленки ПТФЭ происходит появление активных центров на атомах C с последующим образованием непредельных фрагментов цепи, обусловливающих улучшение адгезионной способности полимера.



а *б*

Краевой угол смачивания пленки ПТФЭ: *а* – немодифицированная; *б* – модифицированная в плазме тлеющего разряда.

Контактные свойства пленки ПТФЭ

Пленка ПТФЭ	θ, град°	W_a, мДж/м^2
немодифицированная	98–105	62.6–53.9
модифицированная в плазме тлеющего разряда	60–64	109.1–104.6

Таким образом, воздействие тлеющего разряда импульсного тока пониженного давления является эффективным способом поверхностного модифицирования пленок ПТФЭ, позволяющим при малой экспозиции достичь высоких значений работы адгезии (θ = 60–64º, W_a = 109.1–104.6 мДж/м^2).

Литература

1. *Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С.* Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 232 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ MoS_2–$MgCO_3$–O_2

Д. П. Хомоксонова [1], Е. С. Кашкак [1], И. Г. Антропова [1, 2]
[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
[2] *Бурятский государственный университет*
г. Улан-Удэ
asgelias@mail.ru

В настоящее время для переработки молибденовых концентратов используется в основном окислительный обжиг, спекание карбонатом натрия и сульфатом натрия, обработка в водной среде азотной кислотой или гипохлоритами щелочных металлов. Недостатки данных способов заключаются в выбросе сернистого газа и частичном улетучивании молибдена в виде MoO_3. Для их устранения нами предлагается процесс термохимического разложения, который позволит перевести MoO_3 и SO_2 в молибдат и сульфат магния, которые имеют практическое значение.

Для того, чтобы определить возможность образования предполагаемых соединений и вывести уравнения реакций между компонентами системы, проведено термодинамическое моделирование процесса термохимического разложения молибденита с карбонатом магния в интервале температур 573–1073 К с использованием программного комплекса «TERRA». Данные термодинамического анализа показали, что оптимальными условиями термохимического разложения являются молярное соотношение MoS_2 : $MgCO_3$ как 1 : 3 и температура 923 К. При этом

MoS_2 связывается с O_2 и $MgCO_3$ с образованием $MgMoO_4$ и $MgSO_4$ в качестве конечных продуктов. При температуре 923 К и соотношении $MoS_2 : MgCO_3$ как 1 : 1 и 1 : 2, помимо $MgMoO_4$ и $MgSO_4$, наблюдалось образование MoO_3.

Условия, определенные термодинамическими расчетами, проверены на пробе молибденитового концентрата. Проведена серия опытов со смесью 5 г концентрата и 6.2 г карбоната магния в муфельной печи в интервале температур 873–973 К в течение 1.5 ч. Данные рентгенофазового анализа показали, что при 923 К молибден и сера в продуктах спекания представлены в виде $MgMoO_4$ и $MgSO_4$, что подтверждает термодинамические расчеты.

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ УДАРНЫХ ВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ

Н. А. Хамидуллина, Р. М. Хусаинов, М. Н. Пимошина
Казанский национальный исследовательский технологический университет
nazkzn@yandex.ru

Вопросам снижения вредного воздействия при выстреле в закрытых помещениях уделяется все большее внимание в мире [1]. В КНИТУ разработаны методы получения экологически безопасных ИВВ (2-диазо-4,6-динитрохинона (ДДХ) и калиевой соли 2-азидо-4,6-динитрофенола (КАДНФ)) с хорошими эксплуатационными характеристиками и ведутся работы по созданию экологически безопасных ударно-воспламенительных составов (УВС) на их основе.

Полученные продукты обладают хорошей сыпучестью, кристаллы однородны по размеру (пыль практически отсутствует), округлой формы, сростки и кристаллы другой формы отсутствуют. На измерителе поверхностных потенциалов – приборе ИПП-3, было проведено измерение уровня электризации ДДХ (430 Вольт), КАДНФ (менее 50 Вольт) и ТНРС (900 Вольт). Измерение накопленного потенциала проводилось после тряски продукта на металлическом, заземленном сите в течение 10 минут, после чего

производилось измерение поверхностного потенциала продукта. Полученные результаты показывают, что накопленный потенциал статического электричества значительно ниже, чем у ТНРС (при условии заземления технологического оборудования при снаряжении изделий).

Результаты испытаний УВС

Наименование испытаний	Количество, шт./ Результат испытаний			
	КАНДФ+Тетразен – 45 % Вариант 1 ВЗС 1.30–1.51 мм; Глуб. посадки в гильзу 0.15–0.25 мм	КАНДФ+Тетразен – 45 % Вариант 2 ВЗС 1.22–1.30 мм; Глуб. посадки в гильзу 0.15–0.25 мм	ДДХ+ТНРС Вариант 3 ВЗС 1.50–1.65 мм Глуб. посадки в гильзу 0.07–0.12 мм	ДДХ+ТНРС Вариант 4 ВЗС 1.40–1.50 мм; Глуб. посадки в гильзу 0.07–0.12 мм
Безотказн. к удару падающ. груза после выдержки при повышен.влажности	5/ 1 отказ	5/ уд	5/ 2 отказа	5/ 2 отказа
Безопасность при воздействии инерц. накола	5/ уд	5/ уд	5/ уд	5/ уд
Работоспособ. из АК-74 в интервале температур: (н/условия, плюс 50ºС, минус 50ºС)	30 10/ уд 10/ уд 10/ уд	30 10/ уд 10/ уд 10/ уд	30 10/ уд 10/ уд 10/ уд	30 10/ уд 10/ уд 10/ уд
Чувств.к удару падающ. груза с разл. высот	250/ уд	10/ Н=160 мм – 0% уд	200/ неуд	80/ неуд

На основе перспективных экологически безопасных инициирующих взрывчатых веществ: ДДХ и КАДНФ разработаны рецептуры УВС, которые прошли испытания. Результаты испытаний капсюлей воспламенителей представлены в таблице.

Результаты испытаний КВ варианта 1 (ВЗС 1.30–1.51) мм наиболее соответствуют требованиям НД. Получен один отказ КВ при испытаниях на безотказность к удару падающего груза после выдержки при повышенной влажности. Наиболее вероятной причиной отказа является промочка капсюльного состава вследствие неплотного прилегания фольгового кружка. Испытания на чувствительность к удару падающего груза с различных высот соответствуют НД (в том числе и с верхнего предела).

Литература

1. *Королев В.П., Баскаков Ю.М. и др.* Патент № 2008107603С06В РФ.

ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ Fe-СОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

О. А. Шадрина [1, 2], С. Ц. Ханхасаева [2], Э. Ц. Дашинамжилова [2]
[1] *Бурятский государственный университет*
[2] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
г. Улан-Удэ
shadrina-olessya@mail.ru

Хорошо известно, что чистые вода и воздух являются источником жизни и здоровья человечества. В то же время вода и воздух, не меняя внешне своих параметров, могут содержать недопустимо большое количество токсичных веществ и болезнетворных микроорганизмов, вызывая медленное отравление или вспышки заболеваний. Особенно острой данная проблема стала в настоящее время в связи с увеличением антропогенного воздействия на природу вследствие интенсивного развития промышленности и роста численности населения. Промышленные, сельскохозяйственные и коммунально-бытовые стоки часто содержат стойкие к биохимическому окислению токсичные органические загрязнители. Передовые окислительные технологии АОР – «advanced oxidation processes» – относятся к современным технологиям очистки сточных вод и характеризуются высокой эффективностью обезвреживания

органических загрязнителей. Они основаны на генерации активных радикалов, которые способны окислять органические загрязнители до их полной минерализации [1].

Целью данной работы являлось изучение фотоокислительной деструкции органических загрязнителей в присутствии железосодержащих слоистых алюмосиликатов.

Железосодержащие материалы были получены с использованием природной глины Мухорталинского месторождения Бурятии и полигидроксокомплексов железа. Полученные материалы были использованы в качестве катализаторов (Кат) при окислении водных растворов красителей (Кр) Бромфеноловый синий (БФС), Метиловый зеленый (МЗ) и Метиленовый голубой (МГ) пероксидом водорода (ПВ) под действием УФ-облучения.

При проведении реакции окисления красителей в темноте обесцвечивания красителей не происходило. При воздействии дневного света эффективность окисления составила 26.1 % для БФС, 8.3 % для МЗ и 8.1 % для МГ. При облучении УФ-светом эффективность окисления увеличилась в 2.2 раза для БФС, в 6.5 раз для МЗ и в 8.3 раза для МГ, что обусловлено тем, что при воздействии УФ-света протекает реакция фотолиза катионов Fe^{3+}: $Fe(OH)^{2+} + h\nu = Fe^{2+} + {}^{\cdot}OH$, а также происходит фотолиз молекул пероксида водорода по реакции: $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\,{}^{\cdot}OH$. Введение катализатора в реакционную смесь вызвало увеличение эффективности в 1.2 раза для БФС, в 1.5 раза для МЗ и в 1.3 раза для МГ по сравнению с некаталитической реакцией. При взаимодействии ПВ и ионов железа в водных растворах протекает традиционная фентоновская реакция образования гидроксильных радикалов

1. $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\cdot}OH + OH^{-}$
2. $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^{+}$

Увеличение количества гидроксильных радикалов, которые быстро взаимодействуют с молекулами красителей, приводит к увеличению скорости реакции их окисления [2].

Литература

1. *Fenton H.J.H.* // J. Chem. Soc. Trans. 65. 1894. P. 899.
2. *Рэнби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция. Фотоокисление. Фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 676 с.

ДЕСТРУКЦИЯ НЕБЕЛЕНОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СОЛЯНОКИСЛОЙ АТМОСФЕРЕ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. Б. Шишмаков, О. В. Корякова, Ю. В. Микушина, Л. А. Петров

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург

Mikushina@ios.uran.ru

Ценные физико-химические свойства порошковых целлюлоз (ПЦ) обеспечивают их широкое применение в строительной, пищевой и фармацевтической промышленности.

Наиболее распространенными методами получения ПЦ являются гидролитическая и окислительно-гидролитическая деструкция исходных волокнистых целлюлоз. В качестве гидролизующего агента используются как растворы минеральных кислот, так и газ, например, хлористый водород, взаимодействующий с водой, содержащейся в сырье, с образованием соляной кислоты [1−5].

В настоящей работе проведена деструкция целлюлозы в солянокислой атмосфере в мягких условиях. Высокая проникающая способность паров соляной кислоты позволяет проводить процесс без перемешивания целлюлозной массы. Одновременно достигается упрощение процесса получения целевого продукта вследствие исключения из процесса: растворов кислот и, как в случае использования хлористого водорода, стадии синтеза газа и необходимости регулировки его подачи [2]. Кроме того, использование паров соляной кислоты вместо газообразного хлористого водорода позволяет избежать локального выделения тепла, что наблюдается при контакте газа с имеющейся в материале влагой, приводящего к излишней деструкции и даже карбонизации частиц вещества. Пропитка целлюлозы пероксидом водорода делает возможным совместить стадии гидролиза и отбелки, обеспечивая вовлечение в производство необлагороженного сырья.

Деструкцию целлюлозы осуществляли в эксикаторе, содержащем концентрированную соляную кислоту, при 20°С. В экспериментах использовали пластины небеленой сульфатной целлюлозы Байкальского ЦБК (ТУ ОП 13-027 94 88-08-9и) – одну

часть пластин в сухом виде, другую пропитывали 30 % (масс.) водным раствором пероксида водорода до насыщения. Конечное время выдержки в эксикаторе составляло 13 суток.

Установлено, что предварительная пропитка целлюлозы H_2O_2 приводит к формированию отбеленного материала. При этом деструкция целлюлозного волокна протекает с большей скоростью на материале, не обработанном пероксидом водорода.

Растиранием пластин в воде получали легко взвешиваемый однородный осадок.

Как можно заключить из данных микроскопического исследования, деструкция целлюлозы в солянокислой атмосфере выражается в уменьшении длины волокон и в увеличении толщины («разбухании») изначально уплощенных волокон.

ИК-спектры целлюлозы после деструкции на качественном уровне идентичны спектру исходной целлюлозы.

На основании данных ИК-спектроскопии установлено, что кристалличность и упорядоченность структуры порошковой целлюлозы оказывается повышенной относительно исходного материала.

К достоинству разработанной методики относится то, что материал непосредственно после промывки может быть легко переведен в порошковую форму при незначительном механическом воздействии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы УрО РАН (проект № 15-21-3-6).

Литература

1. *Левин М.Н., Белозерских М.И., Левина А.М.* // Патент 2501810 (RU). Заявл. 31.07.2012. Опубл. 20.12.2013.
2. *Васильев В.А.* // Патент 2281993 (RU). Заявл. 11.02.2005. Опубл. 20.08.2006.
3. *Wang Q.Q., Zhao X.B., Zhu J.Y.* // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2014. Vol. 53, № 27. P. 11007.
4. *Chen L., Wang Q.Q., Hirth K. et. al.* // Cellulose. 2015. Vol. 22, № 3. P. 1753.
5. *Sun B., Zhang M., Hou Q. et. al.* // Cellulose. 2016. Vol. 32, № 1. P. 439.

НЕФТЕСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Д. В. Ярыгин, Л. А. Лим, А. А. Руденко, Ю. В. Гулая, А. А. Дворницин, Г. В. Череватюк
Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток
jarygin_dv@students.dvfu.ru

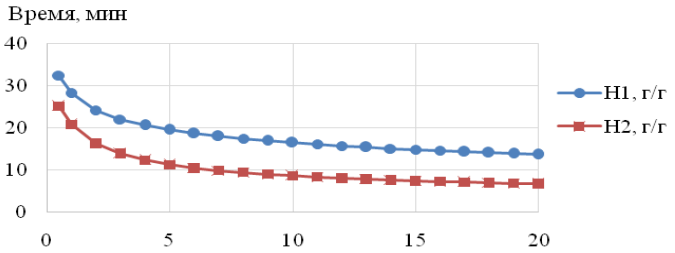
Процесс добычи и транспортировки нефти неизбежно сопровождается эксплуатационными и аварийными потерями, в результате которых большие объемы нефти попадают в воду и почву. Разливы нефти и нефтепродуктов – экологическое бедствие, в комплексе специальных мероприятий по ликвидации которого используются нефтесорбенты. Синтетические полимерные сорбенты характеризуются высокими значениями нефтеемкости, хорошей плавучестью, низким водопоглощением, высокой скоростью поглощения нефти и нефтепродуктов, гидрофобностью и олеофильностью.

Первое место по объему производства в мире занимает полиэтилен (ПЭ). Учитывая масштабы производства и доступность полиолефинов, а также то, что стоимостный параметр является одним из важнейших при оценке эффективности нефтесорбента, представляет интерес изучить свойства нефтесорбента на основе полиэтилена. Известно, что 47.1 % потребляемого полиэтилена в России идет на производство пленки. Доля ПЭ пленки достигает 56.9 % на рынке пленочных полимерных материалов, при этом 86 % ПЭ пленки используется для упаковки. Мощности для производства ПЭ пленки имеются повсеместно, кроме того существуют отлаженные технологии и производственные цепочки для производства пленочных материалов и изделий из вторичного ПЭ. Дополнение технологической линии по производству пленки резаком для получения волокнистого материала не требует значительных капитальных вложений, при этом пленку, не соответствующую нормативным требованиям, можно использовать (из вторичного сырья, технологические отходы производства и пр.).

Волокнистые нефтесорбенты из ПЭ низкого давления (ПЭНД) были получены из двух видов пленки толщиной 5.18 и 10.80 мкм

(далее – Образцы 1 и 2). Расчетная площадь 1 г пленки составила 0.203 и 0.097 м^2 соответственно для образцов 1 и 2.

Нефтеемкость определялась по модифицированной методике Standard Test Method for sorbent performance of adsorbents (ASTM F726-99): после выдерживания в течение 15 мин в моторном масле (РОСНЕФТЬ OptimumSQ/CDSAE 15W-40) 1.00 г образца фиксировали массу сорбента с удерживаемым нефтепродуктом до установления постоянных значений. Нефтеемкость рассчитывалась как разность текущей и начальной масс сорбента, отнесенная к единице массы. Результаты измерений изображены на рисунке (H1 и H2 – нефтеемкости для образцов 1 и 2).



Результаты измерения нефтеемкости.

Установлено, что ширина волокна незначительно влияет на нефтеемкость. В это же время толщина пленки (от которой зависит ее удельная поверхность) значительно повлияла на результат.

Как видно из рисунка, кривые практически параллельны. При этом отношение нефтеемкостей сорбентов разной толщины увеличивается с 1.29 при 30 с до 2.04 при 20 мин. дренажа, т.е. при длительном дренаже нефтеемкость пропорциональна удельной поверхности (отличается в ~ 2.08 раза).

Таким образом, определены значения нефтеемкости для волокна, полученного из пленки ПЭНД. При длительном времени дренажа нефтеемкость пропорциональна удельной поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума ДВО РАН (проект №15-I-3-11) и Министерства образования и науки РФ (договор №02.G25.31.0166).

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ ИЗ ЗОЛЫ УНОСА УГОЛЬНЫХ ГРЭС

А. Р. Газимуллина, В. М. Юрк, Л. Н. Струкова, М. Н. Струкова
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г.Екатеринбург
v.yurk@yandex.ru

За последние 50−60 лет работы ТЭС в мире образовалось огромное количество ЗШО, которые требуют пристального внимания с целью утилизации или переработки для улучшения экологической ситуации и решения производственных проблем с получением определенного вида сырья и материалов. Степень утилизации золы во всем мире достигает 25 %. В России система использования ЗШО практически не развита. Уровень утилизации, переработки и использования ЗШО в России ничтожно мал (в последние 10 лет он колеблется от 3 до 14 %) [1].

Одним из привлекательных способов переработки золошлаковых отходов является получение на их основе цеолитов. Цеолиты широко применяются в строительстве, для очистки сточных вод, как носители катализаторов и др.

Наиболее распространенный метод получения цеолита – прямой гидротермальный синтез [2]. Данный способ позволяет производить цеолит непосредственно из ЗШО. Он основан на взаимодействии золы с раствором щелочи с целью перевода основных ее компонентов в раствор, с последующей кристаллизацией готового продукта при определенных условиях. В качестве раствора для выщелачивания используют KOH, NaOH, соду. Выбор щелочи зависит от типа получаемого цеолита.

В настоящей работе проводились исследования по получению цеолитового продукта из золы уноса, образовавшейся при сжигании на ГРЭС угля Экибастузского бассейна.

Для определения основного состава золы были проведены рентгенофазовый и химический анализы. Основными компонентами исследуемой золы являются типичные для нее минералы: кварц, муллит и магнетит. Содержание кристаллической фазы превышает ее аморфную компоненту.

Оптимальной технологией получения цеолита для такой золы является высокотемпературная активация твердой щелочью с последующим гидротермальным синтезом.

Содержание оксида кремния в золе значительно больше, чем требуется для получения щелочного гидроалюмосиликата натрия. В составе аморфной фазы он также может препятствовать вскрытию минералов при сплавлении. Поэтому предварительно был отделен избыточный кремнезем в процессе гидрохимического выщелачивания. Для вскрытия минералов золы требовалась высокотемпературная активация, проводившаяся посредством спекания предварительно обескремненного материала с твердым гидроксидом натрия. Суть данного процесса заключается в растворении кристаллической фазы кварца и муллита щелочью с образованием силиката и алюмината натрия. Полученный спек затем размалывают, растворяют в воде и методом гидротермального синтеза кристаллизуют цеолит. При этом большое значение на тип получаемого цеолита и, соответственно, на его конечные свойства оказывает соотношение оксидов кремния и алюминия.

Проведенные исследования показали возможность получения цеолитов из исследуемой золы уноса. Были получены цеолиты сложного состава, включающие в себя фазы NaX и NaA. Исходных компонентов золы в составе продукта обнаружено не было. Цеолитовый порошок характеризуется частицами размером от 10 до 70 мкм и удельной поверхностью 89.7 $м^2$/г. Ионообменная способность цеолита по сорбции ионов Ca^{2+} с пересчетом на CaO составила 220 мг/г. Полученное значение показывает применимость синтезированного цеолита для сорбции ионов тяжелых металлов из водной среды.

Литература

1. *Целыковский Ю.К.* // Энергетик. 1998. № 7. С. 29.
2. *Yao Z.T., Ji X.S., Sarker P.K. et al.* // Earth-Science Reviews. 2015. № 141. P. 105.

PREPARATION OF GLASS-CERAMICS FROM WASTE MATERIALS

U. Bayarzul, J. Temuujin
Institute of Chemistry and Chemical Technology,
Mongolian Academy of Sciences
Ulaanbaatar, Mongolia
bayarzuluyat@yahoo.com

Coal is the most abundant source of energy in Mongolia. Three thermal power plants are located in Ulaanbaatar and the largest one is 4th thermal power station, which use coal from Baganuur deposit. Coal fly ash produced in thermal power plants disposed of by landfill, which becomes increasingly concern about environmental pollution. Coal fly ash containing a large amount of SiO_2, AI_2O_3 and CaO can be a good raw material in glass-ceramics production within the $CaO–AI_2O_3–SiO_2$ system.

Fused glasses were prepared from waste window glass and fly ash of the IV thermal power station of Ulaanbaatar city (Mongolia). Raw mixtures for the glass consist of waste glass (40 wt. %), fly ash (55 wt. %), fluorite (5 wt. %). Mixtures were melted at 1300, 1400 and 1500°C for 4 h and quenched in a cold water. The crystallization behavior of glass ceramics was investigated by differential thermal analysis-thermogravimetry (DTA-TG).The crystallization at various temperatures (700, 800, 900 and 1000°C for 30 min) was used to obtain a glass-ceramics. The obtained glass ceramics were characterized byx-ray diffraction (XRD), electron and light microscopies (SEM) and hardness test.

XRD study revealed that at 1000°C were crystallized plagioclase-type minerals (diopside and albite). The highest mechanical properties obtained at the optimal condition as follow: hardness 6.35 GPA, density 2.42 g/cm^3.

SYNTHESIS OF 1, 5-BENZODIAZEPINE FROM O-PHENYLENEDIAMINE AND ACETONE IN THE PRESENCE OF FE-MMM-2 AND FE-VSB-5

K. N. Makarova [1, 2], M. N. Timofeeva [1, 2], S. A. Prikhod'ko [1], V. N. Panchenko [1, 2], M. S. Mel'gunov [1], S. H. Jhung [3]

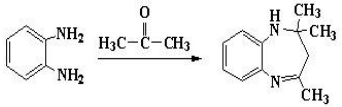
[1] *Boreskov Institute of Catalysis SB RAS*

[2] *Novosibirsk State Technical University*

Novosibirsk, Russia

[3] *Kyungpook National University, Daegu, Republic of Korea*

Benzadiazepines and their derivatives are very important class of nitrogen-containing heterocyclic compounds are widely used in medicine as antidepressants, analgesic and sedative etc. Nowadays, the condensation of o-phenylenediamines (DA) with acetone is one of the ways for the synthesis of a 1, 5-benzadiazepine (BDZ).



Here, we suggest to use Fe-containing mesoporous mesophase silica materials (Fe-MMM-2) and microporous Fe-containing nickel phosphate molecular sieves (Fe-VSB-5) as catalysts with high surface areas, unique well-defined pore openings and surface acidity.

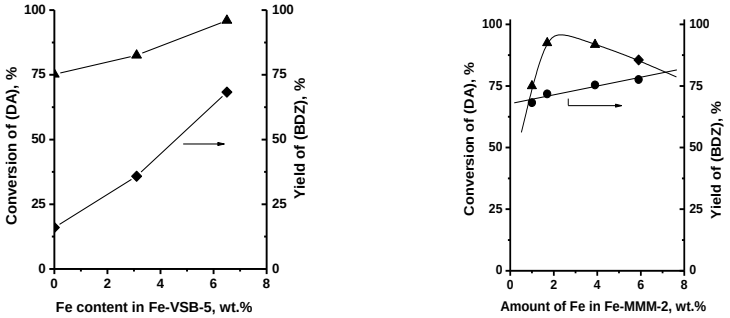
The reaction between (DA) and acetone in the presence of the Fe-containing material was investigated at 50°C at a (DA)/acetone molar ratio of 2.5. It was found that the polarity of the solvent affects on catalytic efficiency of Fe-containing materials. The conversion of (DA) and yield of (BDZ) decrease with decreasing the solvent polarity in the following orders:

Methanol > Ethanol > Acetonitrile > 1, 2-Dichloroethane

In the presents of 6.5 % Fe-VSB-5 selectivity towards (BDZ) was 77 % at 96 % conversion of (DA) for 300 min, while in the presence of 1.7 % Fe-MMM-2 yield of (BDZ) was 85–88 % at 100 % conversion of (DA) for 180 min.

The conversion of (DA) and yield of (BDZ depend on the Fe content in Fe-MMM-2 and Fe-VSB-5 (Fig.). Thus, conversion of (DA) and yield of (BDZ) rise with increasing amount of Fe in Fe-VSB-5. At the same

time, the yield of (BDZ) linearly rises with increasing Fe content, however, correlation between conversion of (DA) and Fe content has dome-shaped form with maximum in the region of 2–3 wt. % of Fe.



Effect of the Fe content in Fe-VSB-5 and Fe-MMM-2 on conversion of (DA) and yield of (BDZ). (Experimental conditions: 0.1 mmol of (DA), 0.25 mmol of acetone, 15 mg of catalyst, 4 ml of MeOH, 50°C, 150 min).

These differences can be related to effects of the Fe oligomeric state and surface acidity which vary by the change of Fe content. The high reaction rate and yield of (BDZ) are caused by the presence of isolated iron sites in matrix of Fe-VSB-5 and Fe-MMM-2. The efficiency of 1.7 % Fe-MMM-2 is higher as compared with 6.5 % Fe-VSB-5 and zeolites, such as H-MCM-22, H-ZSM-5, HY and Heulandite that can be explained by their low porosity and surface acidity.

FTIR SPECTRUM OF COMPOUND HEAVY METAL AND ORGANIC MATTER UNDER THE ELECTROKINETIC PROCESSES IN THE CONTAMINATED SOIL

Ts. Ochirkhuu [1], Sh. Munkhjargal [2], B. Khuukhenkhuu [1]
[1] *Institute of Physics and Technology, MAS*
[2] *National University of Mongolia*
Ulaanbaatar, Mongolia
Ochko_0525@yahoo.com

Electrokinetic remediation of heavy metalcontaminated soil is a method which combines the technique electromigration of ions

in the polluted soil. We conduct experiments the electrokinetic processes in heavy metal contaminated soil in urban area Ulaanbaatar.

The heavy metals tends to form complexes with many organic ligands, so were used the cattle manure as the organic substance in the experiments.

This work we are introducing the results of FTIR spectrum of heavy metal and organic combination in the contaminated soil samples which accumulated by electrodes.

СЕКЦИЯ 3

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ. ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ И СОСТОЯНИЯ БИОСИСТЕМ. ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ТРАНСГРАНИЧНОЙ РЕКИ СЕЛЕНГА

Д. М. Аюшеева
Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ
dimka71323@mail.ru

Река Селенга является главным притоком озера Байкал и формирует свой сток на территории Монголии и России. От ее стока зависит уровень озера Байкал, колебания которого губительно для экосистемы уникального водоема.

Общая площадь бассейна реки составляет 447 тыс. км^2, или 82 % площади водосборного бассейна озера Байкал. На Монголию приходится 299 тыс. км^2, или 67 % площади бассейна реки Селенга, а на Россию — почти 148 тыс. км^2, т.е. 33 % общей площади. Однако больше половины общего годового стока реки (15.4 км^3 из 30 км^3) формируется в российской части бассейна [1].

В последнее время беспокойство вызывают планы по строительству ГЭС и водохранилищ в Монголии. Монгольская сторона планирует реализовать проекты «Шурэнская ГЭС» и «Регулирование стока реки Орхон и строительство комплекса водохранилищ». По экологическим прогнозам реализация этих проектов может напрямую повлиять на экологию озера Байкал.

В 2015-2016 гг. на большей части российского бассейна Селенги осадков в теплый период года было мало. За период июнь-сентябрь в 2015 г.выпало менее 100 мм осадков [2].Проведенный мониторинг показал, что река была относительно полноводна (в сравнении с предыдущими годами). Протоки, которые с 2003 г. были сухими большую часть года, наполнились водой, в районе Кяхты (государственная граница РФ) в июле фиксировался выход воды в пойму. Это говорит о том, что сток с территории монгольской части бассейна в это период был достаточно стабильным. Даже не имея данных по стоку за этот период с территории соседнего государства можно утверждать, что его роль в общем стоке реки Селенги велика. В связи с сокращением стока по естественным и антропогенным причинам с российской части бассейна вопрос регулирования стока в период строительства и наполнения водохранилищ ГЭС на Орхоне становится принципиальным. Если

засуха в Забайкалье продолжится в ближайшие годы и при этом начнется строительство водохранилищ на Орхоне, сокращение стока может привести к серьезным экологическим последствиям как для территории в целом, так и для экологии озера Байкал. Например, ухудшение качества воды по гидрохимическим, гидробиологическим показателям, снижение биоразнообразия и развитие нехарактерных сообществ в результате хорошо прогреваемых мелководий. Кроме того, при особо низких уровнях воды зимой полное промерзание в протоках дельты Селенги и на мелководьях Байкала приведет к полной гибели гидробионтов, являющихся кормовой базой для рыб. В настоящее время река Селенга испытывает значительную антропогенную нагрузку вблизи населенных пунктов. По данным мониторинга в 2015 г. характерными загрязняющими веществами являются соединения меди и марганца. Загрязненность воды железом общим, цинком и алюминием была устойчивой низкого уровня.

Для снижения загрязнений и сохранения водных ресурсов необходимо сформулировать общие геоэкологические принципы и основы совместного безопасного использования ресурсов реки, разрабатывать территориальные планы и программы природопользования в рамках устойчивого развития, проводить оценку экономической эффективности техногенных и природоохранных проектов.

Таким образом, для водоснабжения населения, электрификации Монголии и развития горнодобывающей промышленности монгольской стороне необходимо обеспечить экологическую и социальную безопасность проектов строительства ГЭС и водохранилищ, полностью исключив риск навредить Байкалу, или найти альтернативный путь.

Литература

1. *Гармаев Е.Ж., Христофоров А.В.*Река Селенга**:** проблемы использования и охраны водных ресурсов // Вестник Бурятского госуниверситета. 2009. №4. С.13.
2. *Министерство природных ресурсов Республики Бурятия*Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды Республики Бурятия в 2015 г.». 2015. С. 8.

ЖИРНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ГЛУБОКОВОДНЫХ БАЙКАЛЬСКИХ АМФИПОД ИЗ РАЙОНА НЕФТЕПРОЯВЛЕНИЙ ОЗЕРА БАЙКАЛ

С.В. Базарсадуева
Байкальский институт природопользования СО РАН
Бурятский государственный университет
г. Улан-Удэ
bselmeg@gmail.com

Природный выход нефти и газа на дне озера – одно из уникальных особенностей озера Байкал. Естественное нефтепроявление в глубоководной части оз. Байкал (Средний Байкал, м. Горевой Утес) было открыто в 2005 г. [1]. Известно, что амфиподы составляют существенный компонент в системе обмена вещества и энергии, поскольку являются важным кормовым объектом для многих гидробионтов [2], но биохимия липидов и жирнокислотный состав их изучены лишь у 2 % видов байкальских амфипод [3–6].

При анализе ЖК-состава исследуемых амфипод *Parapallasea lagowskii* (n = 18) идентифицировали 44 жирные кислоты с углеродной цепью от С14 до С22. Основная насыщенная ЖК в исследуемых амфиподах – пальмитиновая 16:0 (9.2 отн. %) кислота. Доминирующими МНЖК являются олеиновая 18:1n9 (32.1 отн. %) и пальмитолеиновая 16:1n7 (16.1 отн. %) кислоты. Информацию о трофическом уровне, составе и типе питания можно определить соотношением биомаркерных кислот. Высокие содержания специфичных липидных компонентов, таких как биомаркерные кислоты 16:1n7, 18:1n7 и 20:5n3, рассматриваются как индикаторы питания диатомовыми водорослями [7–9]. Олеиновая кислота 18:1n9 – индикатор плотоядного питания [7] и по этому показателю животные могут относиться к хищникам [5–7]. Среди ПНЖК доминируют такие незаменимые кислоты как линоленовая 18:3n3 и арахидоновая 20:4n6 кислоты. Обычно длинноцепочечные n3 ПНЖК связаны с морскими гидробионтами и, как правило, нехарактерны для пресноводной фауны. Пресноводные гидробионты не способны синтезировать ПНЖК и получают их с пищей.

Таким образом, соотношение биомаркерных кислот дает информацию о составе и типе питания. Величина соотношений кислот 20:5n3/22:6n3 и 16:1n7/16:0 указывает на потребление животным растительной пищи. Значения биомаркерных соотношений 18:1n9/18:1n7, 16:1n7/16:0 и 20:5n3/22:6n3 составили 6.32, 1.76 и 0.64, соответственно, что указывает на преобладающее плотоядное питание байкальских амфипод *P. Lagowskii,* что согласуется с данными Камалтынова [2].

Работа проведена в рамках проектов Программы IX.137.2 фундаментальных научных исследований государственных академий наук и Комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН № II.2 «Интеграция и развитие».

Литература

1. *Хлыстов О.М., Горшков А.В., Земская Т.И. и др.*// ДАН. 2007. Т. 414, № 5. С. 656.
2. *Камалтынов Р.М.* // Тез.докл. VIII Гидробиологического общества РАН. 2001. Калининград. С.239.
3. *Morris R.J.* // Proc. R. Soc. Lond. Ser. B. Biol. Sci. 1984. Vol.222. P. 51.
4. *Dembitsky V.M., Kashin A.G., Rezanka T.* // Comp. biochem. physiol. 1994. Vol. 108. B. 4. P. 443.
5. *Базарсадуева С.В., Раднаева Л.Д.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. С. 533.
6. *Базарсадуева С.В., Раднаева Л.Д., Ситникова Т.Я., Тараскин В.В.* // Химия природ.соединений. 2015. Т. 6. С. 899.
7. *Graeve M., Dauvy P., Scailteur Y.*// Polar biol. 2001. Vol. 24. P. 853.
8. *Nelson M.M., Mooney B.D., Nichols P.D., Phleger C.F.* // Mar. chem. 2001. Vol. 73. P. 53.
9. *Auel H., Harjes M. et al.*// Polar biol. 2002. Vol. 25. P. 374.
10. *Тимошкин О.А., Провиз В.И., Ситникова Т.Я.* // Аннотированный список фауны озера Байкал и его водосборного бассейна.кн. 1. Новосибирск: Наука, 2004. 980 с.

ФАРМАКОГНОСТИЧЕКИЙ АНАЛИЗ *ARTEMISIAE SACRORI HERBA*

М. С. Бардаханова[1, 2]
[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
[2] *Бурятский государственный университет*
г. Улан-Удэ
batell@bk.ru

В Республике Бурятия наибольшую фитомассу составляют растения вида *Artemisiae* [1]. Нами проведены исследования *Artemisia sacrorum Ledeb.,* широко применяемой в китайской медицине как гепатопротекторное, антибактериальное, противовоспалительное, анальгетическое средство [2]. Встречается в различных районах Китая [2], а также на территории Республики Бурятия [1].

Нами проведен фармакогностический анализ *Artemisiae sacrori herbe,* собранной на территории Китая в провинции Цинхай Тибетского нагорья в фазу бутонизации. Осуществлено определение макроскопических и анатомо-диагностичеких признаков сырья данного вида, проведены качественные реакции [3], подтвердившие наличие флаваноидов, дубильных веществ, эфирных масел, жирных масел и кумаринов, органических кислот.

При определении основных числовых показателей получены следующие данные: влажность 6.9 ± 0.12 %, зола общая 9.5 ± 0.07 %, зола нерастворимая в соляной кислоте 0.65 ± 0.015 %, наибольшая сумма экстрактивных веществ наблюдается при экстракции 40 % этанолом 43.69 ± 0.87 %. Получены биологически активные вещества методом сверхкритической CO_2 экстракции и найдены оптимальные условия их извлечения.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук при финансовой поддержке РФФИ и правительства Республики Бурятия (проект № 15-44-042330 р_сибирь_а).

Литература

1. *Намзалов Б.Б.* Степи южной Сибири. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1994. 309 с.

2. *Wang X.X., Jin G.Z.* // Journal of Chinese Medicinal Materials. 2010. Vol. 33. P. 831.
3. Государственная фармакопея Российской Федерации XIII издания. М.: Медгиз, 2015. Т. 1. 1470 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛЫНИ ЯКУТСКОЙ ТРАВЫ И ПОЛЫНИ ХОЛОДНОЙ ТРАВЫ

Е. П. Дыленова[1, 2], С. В. Жигжитжапова[1, 2]
[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
[2] *Бурятский государственный университет*
г. Улан-Удэ
edylenova@mail.ru

Республика Бурятия входит в состав Ангарского флористического центра происхождения полыней и флора Бурятии насчитывает 46 видов полыней [1]. Анализ данных литературы показал, что в тибетской медицине полынь холодная (*Artemisia frigida* Willd.) применяется для лечения легочных заболеваний, наружно при ревматизме и др. заболеваний суставов. Эфирное масло проявляет бактерицидное, антифунгальное, антигельминтное действие [2]. Широкий спектр фармакологической активности обусловлен присутствием комплекса биологически активных веществ, прежде всего терпеновой природы. Эфирное масло полыни якутской (*Artemisia jacutica* Drob.), являющейся эндемичным растением Средней и Восточной Сибири, обладает выраженными противовоспалительными свойствами, стимулирует рост соединительной ткани при регенерации ран, проявляет болеутоляющие свойства, что связывают с наличием в нем хамазулена [3]. Материалом для исследования служила трава полыни холодной, собранная в разных районах Республики Бурятия, Монголии и Китая, и полыни якутской с территории Бурятии. Нами был проведен скрининг суммы экстрактивных веществ на наличие гамма-лактоновметодом ИК-спектроскопии. Наличие полос поглощения в области 1740–1800 $см^{-1}$ свидетельствуют о присутствии сесквитерпеновых лактонов в водном (1746 $см^{-1}$), спиртовом (1751 $см^{-1}$) и хлороформном

(1751 $см^{-1}$) извлечениях полыни якутской травы, полыни холодной – в хлороформном (1746 $см^{-1}$) и спиртовом(1757 $см^{-1}$) извлечениях.

Эфирное масло выделено методом гидродистилляции из воздушно-сухого сырья по общепринятой методике. Выход эфирного масла полыни якутской травы составил 0.64–0.66 % в пересчете на в.с.с. При исследовании компонентного состава идентифицировано более 41 компонента, константными являются 1.8-цинеол (2.06 %) нерил-2-, нерил-3-метилбутаноат (17.87 %), геранил-2-, геранил-3-метилбутаноат, эвдесмол и хамазулен, относящиеся к классам моно- и сесквитерпеноидов. Сравнительный анализ полученных данных за 2 года с литературными показал, что качественный состав основных компонентов образцов эфирных масел остается постоянным, но наблюдается отличие в количественном содержании компонентов. Установлено, что во всех образцах преобладающими являются гамма-эвдесмол и хамазулен. Также нами выделено эфирное масло из полыни холодной травы. Выход масла варьировал от 0.3 до 1.3 % в пересчете на в.с.с. В составе эфирных масел идентифицировано 152 соединения, доминирующими являются монотерпены: 1.8-цинеол, камфора, борнеол, терпинеол-4, борнилацетат и спатуленол. Образцы из Монголии, помимо названных монотерпенов, содержат сесквитерпены (кариофиллен, гермакрен Д). Образцы из провинции Цинхай (Китай) содержат в качестве доминирующих компонентов α-бисаболона оксид А и В, камфору, 1.8-цинеол; также характерно заметное содержание иррегулярных монотерпенов: йомоги спирт, артемизиа кетон, артемизиа спирт и др.

Таким образом, исследование терпеновых соединений показывает, что данные виды полыни являются перспективными источниками биологически активных веществ, на основе которых в дальнейшем можно разработать лекарственные препараты широкого спектра действия.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук и при финансовой поддержке РФФИ и правительства Республики Бурятия (проект № 15-44-042330 р_сибирь_а).

Литература

1. *Жигжитжапова С.В., Соктоева Т.Э., Раднаева Л.Д.*// Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2011. № 1 (77). Ч. 2. С. 138.
2. *Хайдав Ц., Алтанчимэг Б., Варламова Т.С.* Лекарственные растения в монгольской медицине. Улан-Батор: АН МНР, 1985.
3. Флора Сибири. Т. 13: Asteraceae (Compositae) / *Под ред. Красноборова И.М., Ломоносова М.Н., Тупицына Н.Н.* в 14 т. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1997. 472 с.

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ НОЧНОЙ МИГРАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ГИДРОБИОНТОВ В ОЗЕРЕ БАЙКАЛ ДИСТАНЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Е. М. Долинская
Иркутский государственный университет
ekaterina.dolinskaya@bk.ru

Явление суточных вертикальных миграций (СВМ) гидробионтов наблюдается в крупных водоемах различного типа. Данное явления характеризуется тем, что с наступлением сумерек организмы со дна водоема устремляются в верхние слои воды. Наиболее типичными организмами-мигрантами являются представители ракообразных. На сегодняшний день не существует общепринятой версии для объяснения причины этого явления [1].

Байкал является водоемом океанического типа, в котором также имеет место данное явление. В основу миграционного комплекса оз. Байкал, входят такие организмы, как: бентосные амфиподы, коттоидные рыбы, а также пелагическая амфипода – *Macrohectopus branickii (Dyb.).*

Для изучения СВМ мы используем дистанционную подводную видеосистему в сочетании с классическими гидробиологическими методами. Имеющаяся система состоит из бокса с видеокамерой и прожекторами, прикрепленными к металлическому каркасу. Данное исследование проводилось в пос. Большие Коты (Южный Байкал) в осенний период в ночь с 11 на 12 ноября 2016 г. Спуск системы производился с действующего пирса (глубина 3 м).

Видеосистема опускалась 4 раза (в 00:00 (см. рис.), в 02:00, в 04:00, в 06:00), кроме того проводился отбор проб планктонной сетью Джеди. В дальнейшем разбор проб и подсчет мигрантов на видео (по специальной методике [2]) осуществлялся в лабораторных условиях.

Согласно полученным данным, доминирующей группой на протяжении всего периода являлись бентосные амфиподы; коттоидные рыбы были немногочисленны, но встречались на всех видеозаписях, макрогектопус стал отмечаться на видеозаписях только с 04:00. В 02:00 отмечается спад численности (по сравнению с данными полученными в 00:00, 04:00 и 06:00) как донных амфипод, так и коттоидных рыб.

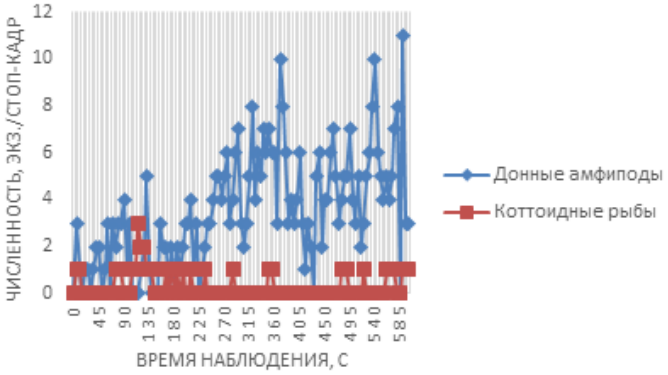


График динамики численности ночного миграционного комплекса в б. Большие Коты (точка у действующего пирса, глубина 3 м) в ночь с 11 на 12 ноября 2016 г., время – 00:00.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-04-00786).

Литература

1. *Тахтеев В.В., Говорухина Е.Б., Механикова И.В.* // Экология и жизнь. 2006. № 5 (54). С. 56.
2. *Тахтеев В.В., Карнаухов Д.Ю., Мишарин А.С., Говорухина Е.Б.* // Развитие жизни в процессе абиотических изменений на Земле. Вып. 3. Иркутск: Изд-во Ин-та географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2014. С. 374.

УСЛОВИЯ СЪЕМКИ И КАЧЕСТВО ЦИФРОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ В ЦВЕТОМЕТРИИ

Т. Ц. Дамдинова, Н. В. Советкин, Т. Н. Мисюркеева, Д. В. Тармаев
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, г. Улан-Удэ
tata.mis96@mail.ru

В настоящее время создание экспресс-методов определения концентрации растворов различных химических соединений является очень актуальным. Разработка таких методов позволит сократить затраты и время, повысить объективность анализа. Одним из таких экспресс методов является цифроваяцветометрия.

Целью данной работы является выбор условий съемки цифровых изображений растворов хромового дубителя для последующей компьютерной обработки снимков.

В качестве исследуемых растворов взяты растворы оксида хрома (II) концентрацией 50 г/л, 100 г/л и дистиллированная вода. Для съемки использовали фотоаппарат Nikon D3200, три кольца 20, 12, 36 мм. Обработка проводилась в программе для определения цвета на цифровых изображениях, разработанной в Delphi, вычисленные значения обрабатывались в программах Excel и MathCAD. Эти растворы сняты при установке фотоаппарата на штативе при освещении кюветы толщиной 5.095 мм галогенной лампой дневного света.

Для выбора оптимальных условий меняли основные параметры треугольника экспозиции. Выбор параметров проводили путем съемки раствора дистиллированной воды при значениях выдержки 1/60, 1/100, 1/200, 1/400, 1/500, 1/800, 1/1000. Значения диафрагмы фотоаппарата изменяли: 5.6, 6.3, 7.1, 8, 9, 10, 11, 13. Обработка цифровых изображений показала, что наилучшей является чувствительность ISO 100. Для съемки воды выявлены наилучшие параметры: выдержка 1/60 и диафрагма от 5.6 до 7.1. На других значениях диафрагмы яркость цветовых компонентов уменьшается линейно. Значения яркостей цветовых компонентов на выдержке до 1/400 являются информативными. При значениях выдержки выше, чем 1/400, изображения затемняются.

МЕЖФАЗНАЯ ТЕНЗИОМЕТРИЯ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

О. А. Воронина, М. С. Царькова, С. Ю. Зайцев
Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина
VoroninaOk-senia@inbox.ru

Изучение коллоидно-химических свойств биологических жидкостей сельскохозяйственных животных представляет собой принципиально новый подход в области ветеринарной медицины для оценки системы организма. Адсорбционные явления лежат в основе многих природных процессов, особое внимание среди них привлекают поверхностные явления на границе раздела фаз жидкость – воздух, обусловленные наличием в биологических жидкостях поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1–4]. Адсорбция ПАВ протекает самопроизвольно, для проведения анализа достаточно исследуемого образца, без использования химических реагентов, что делает такой подход выгодным с точки зрения экологии. Метод максимального давления в пузырьке, как наиболее информативный, описан в ряде экспериментальных работ в области медицины и ветеринарии благодаря ряду возможностей, характерных только для данной методики. Разное время существования поверхности на момент достижения максимального давления (от $t \to 0$ до $t \to \infty$) отражает скорость адсорбции ПАВ. Основными параметрами анализа являются: σ_0 ($t \to 0$), σ_1 (t = 0.02 с), σ_2 (t = 1 с), σ_3 (при $t \to \infty$, равновесное ПН), а также λ_0 – начальный и λ_1 – конечный участки кривой тензиограммы в координатах $\sigma/(t^{1/2})$, $\sigma/t^{-1/2}$, соответственно. Расчет проводят в программе ADSA [2]. Метод позволяет проводить измерения в разных биологических жидкостях.

Показана надежность использования метода измерения ДПН в комплексной оценке влияния рациона на биохимический статус лактирующих коров.

Анализ корреляций между параметрами ДПН и показателями биохимии выявил корреляционные связи между содержанием общего белка и σ_3 (r = –0.62; –0.74), содержанием альбумина и параметрами σ_0 (r = 0.57; 0.69) и σ_3 (r = –0.53; –0.75).

Смена рационов сказывается на гомеостазе как пищеварительного тракта, так и внутренней среды организма, что отражено в биохимическом составе сыворотки крови, отдельные величины показателей которого коррелируют с параметрами ДПН. Это позволяет использовать метод межфазной тензиометрии при комплексной оценке усвояемости и сбалансированности рационов. Данный подход к исследованию позволяет исключить использование химических реагентов, загрязняющих окружающую среду, и свести к минимуму расходы воды на промывку анализаторов.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-16-00046).

Литература

1. *Самутин Н.М. Буторина Н.Н., Стародубова Н.Ю. и др.*// Гигиена и санитария. 2015. Т. 94. № 7. С.35.
2. *Voronina O., Dovzhenko N., Prokushina K. et al.* // The FEBS Journal (Suppl. 1) 2016 P. 243.
3. *Зайцев С.Ю., Довженко Н.А., Милаева И.В. и др.* // Проблемы биологии продуктивных животных. 2015. Т. 2. С. 97.
4. *Царькова М.С., Зайцев С.Ю., Довженко Н.А. и др.* Способ определения жира и белка в молоке по результатам динамического поверхностного натяжения. Патент РФ №2600820 // Бюллетень.2016. № 30 .

ПРОЕКТ «МАЛАЯ МОНИТОРИНГОВАЯ ТОЧКА»

Е. М. Кондратьева
Иркутский государственный университет
katherinekondratyeva@gmail.com

Для осуществления регулярных наблюдений за состоянием фитопланктона на озере Байкал в настоящее время используется несколько стационарных пунктов. В первую очередь, это знаменитая «точка № 1» в районе пос. Б. Коты. Кроме того,

с определенной регулярностью проводятся экспедиции, охватывающие Байкал в целом или его часть.

Однако важным дополнением к этой работе, на наш взгляд, могла бы стать предлагаемая система малых мониторинговых точек, сетью охватывающая Байкал. Информация о состоянии поверхностных вод разных районов озера позволила бы дополнить и уточнить данные, полученные ранее, а также получить инструмент, чутко реагирующий на небольшие, часто кажущиеся незначительными изменения. Этот проект не потребует больших финансовых и временных затрат, процесс наблюдения на каждой точке может осуществляться одним исследователем или небольшой группой. Рабочая схема достаточно проста: каждый месяц производится отбор проб воды с поверхности или из-подо льда, после чего в течение 1–2 дней живая проба доставляется в г. Иркутск для обработки. Постоянного присутствия в районе отбора проб не требуется, достаточно коротких полевых выездов продолжительностью 2–3 дня.

Примером может служить основанная нами в начале осени 2016 года мониторинговая точка рядом с пос. Мангутай (Южный Байкал, Слюдянский район), откуда с тех пор регулярно (1–2 раза в месяц) доставляются пробы фитопланктона. Дальнейшая их обработка производится в лаборатории общей гидробиологии НИИ биологии ВГБОУ ВО ИГУ одним исследователем. Нас интересует в первую очередь видовой состав фитопланктонного сообщества.

Поселок Мангутай выбран как точка, ярко иллюстрирующая район незначительной антропогенной нагрузки (постоянное население менее 100 человек, отсутствие промышленности и крупных сельскохозяйственных объектов, небольшая рекреационная нагрузка), поэтому мы имеем возможность получить некую усредненную картину происходящих изменений.

В указанном районе планируется проведение круглогодичных наблюдений. Нам важно иметь представление о том, какие изменения коснулись фитопланктонных сообществ, обитающих во льду и прилегающем к нему слое воды. Байкал покрыт льдом в течение большого отрезка времени – с февраля по май, и сейчас не подвергается сомнению тот факт, что упомянутые выше сообщества играют важную роль в жизни озера в этот период. Коснулись ли их перемены последних лет? Получить ответ на это

вопрос будет тем проще, чем более обширную мониторинговую сеть нам удастся создать. Точка в районе поселка Мангутай стала первой вехой этого проекта.

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬФА-PVP В МОЧЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ

А. А. Максимов, Л. В. Тумурова, Т. В. Цыбикова
Республиканский наркологический диспансер, г. Улан-Удэ
chtlburrnd@mail.ru

С каждым годом все большую популярность среди наркопотребителей приобретают новые синтетические наркотические средства. В Бурятии наиболее широкое распространение среди них получили синтетические катиноны, а, именно, α-PVP (1-phenyl-2-(1-pyrrolidinyl)-1-pentanone), который является производным N-метилэфедрона (Список I наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, оборот которых в Российской Федерации запрещен в соответствии с законодательством Российской Федерации и международными договорами Российской Федерации). Так, по данным ХТЛ ГАУЗ "РНД" МЗ РБ, в 2014 году был зафиксирован 1 случай обнаружения α-PVP в биологическом объекте (моча), в 2015 году эта цифра возросла до 69, а в 2016 году составила 121 положительное исследование. С выходом приказа МЗ РФ от 18 декабря 2015 года № 933н "О порядке проведения медицинского освидетельствования на состояние опьянения (алкогольного, наркотического или иного токсического)", а также в связи с отсутствием предварительных методов определения α-PVP в биологических объектах, актуальной задачей аналитической токсикологии является разработка и внедрение новых методик скринингового определения альфа-пирролидиновалерофенона и других синтетических катинонов методом ГХ-МС.

Проанализировав физико-химические свойства α-PVP и его метаболитов [1, 2], в качестве маркеров употребления альфа-пирролидиновалерофенона нами выбрано три соединения: α-PVP, α-PVPM (dihydro-), α-PVPoxo-metabolite.

В качестве объектов исследования использованы образцы мочи пациентов, находящихся на диспансерном лечении в ГАУЗ "РНД" МЗ РБ.

Пробоподготовку осуществляли с использованием метода жидкостной микроэкстракции (ЖМЭ), предложенного С.А. Савчуком для идентификации подлинности и токсической безопасности пива и вин методами хромато-масс-спектрометрии [3] и модифицированной нами для работы с биологическими объектами. Для этого, в ходе эксперимента подобраны оптимальные условия проведения жидко-жидкостной микроэкстрации и исследовано более 80 образцов мочи. Анализ полученных результатов показал, что соотношение альфа-PVP и его метаболитов не постоянно и зависит от множества факторов. Благодаря возможности мониторинга пациентов, находящихся на стационарном лечении, получены данные о приблизительных сроках выведения α-PVP из организма человека. В зависимости от количества и способа употребления, время выхода составляет от 4 до 6 дней. Для образцов мочи, подготовленных по предложенной методике с ЖМЭ и по стандартным методикам с жидко-жидкостной экстракцией и последующей дериватизацией, получены практически идентичные результаты. Однако преимуществом методики с ЖМЭ является экспрессность пробоподготовки, что весьма актуально при скриннинговых исследованиях.

Литература

1. *Tyrkkö E, Pelander A, Ketola RA, Ojanperä I.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013; doi:10.1007/s00216-013-7137-1 PMID:23797910
2. *Мелентьев А.Б.* // Актуальные вопросы судебно-химических и химико-токсикологических исследований: материалы межрегиональной научно-практической конференции: сб. научных статей. Екатеринбург: Полиграфист, «Типография Для Вас», 2012. С. 49.
3. *Савчук С.А*. // Наркология. 2014. № 4. С. 67.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИЗКОСОРТНОГО СЫРЬЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

С. Б. Молонова, Н. В. Гончарова, Н. В. Сячинова
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, г. Улан-Удэ
natvic@list.ru

Водная экстракция скорлупы кедрового ореха характеризуется низким выходом экстрактивных веществ. Замена воды на водный раствор соды ($NaHCO_3$) или щелочи (NaOH) позволила увеличить выход экстрактивных веществ из скорлупы ~ 2÷5 раз (с 2.0 до 5.4 и 10.9 %, соответственно). Исследование качественного состава [1] экстрактов (табл.) выявила их существенные различия по водородному показателю, содержанию нерастворимых веществ и доброкачественности.

Как видно из таблицы, растворы щелочей позволяют значительно увеличить выход экстрактивных веществ, из-за чего меняются технологические свойства экстрактов [2], однако сведения о влиянии на химическую активность веществ, экстрагированных из скорлупы кедрового ореха альтернативными воде растворителями, отсутствуют. Химическая активность экстрактивных веществ определяет сферу их дальнейшего использования, например, в качестве дубящего (модифицирующего) агента. Для оценки степени влияния полученных экстрактивных веществ скорлупы кедрового ореха на взаимодействие с белками кожевой ткани был смоделирован процесс дубления. В качестве модели шкуры животного выступил раствор желатина.

Методом потенциометрического титрования [3] оценили общее количество функциональных групп, содержащихся в желатине до и после его обработки экстрактивными веществами. Полученные результаты показали, что взаимодействие водного экстракта скорлупы кедрового ореха хорошо идет по боковым карбоксильным, ε-амино-, фенольным гидроксильным группам и амидному азоту. При этом высвобождаются α-аминогруппы. Содовый и щелочной экстракты скорлупы кедрового ореха в меньшей степени реагируют с боковыми карбоксильными

группами и амидным азотом. С ε-аминогруппами и с фенольными гидроксильными группами содовый экстракт в отличие от водного экстракта не реагирует. При обработке желатина содовым экстрактом скорлупы кедрового ореха увеличивается количество α-аминогрупп и, вероятно, фенольных гидроксильных групп.

Качественный состав щелочных экстрактов скорлупы кедрового ореха

Показатели	Вид экстрагента		
	Вода дистиллированная	1%-ный раствор Na_2CO_3	1%-ный раствор NaOH
Выход экстрактивных веществ из растительного сырья, %	2.0	5.4	10.9
Водородный показатель (pH)	5.7	8.6	9.9
Концентрация полученного экстракта, г/дм^3	3.3	5.9	9.8
Вещества, извлеченные из растительного сырья в процессе экстракции (сухой остаток (СО)), %	100.0	100.0	100.0
в том числе:			
нерастворимые вещества (НВ)	59.5	1.7	20.8
растворимые вещества (ВР)	40.5	82.6	79.2
в том числе:			
танниды (Т)	32.0	58.8	45.6
нетанниды (НТ)	8.5	23.8	33.6
Доброкачественность, %	79.0	71.2	57.6

Литература

1. ГОСТ 28508-90. Экстракты дубильные растительные. Методы определения.
2. *Васильева Г.Д., Гончарова Н.В., Алексеева Д.А.* // Кожевенно-обувная промышленность. 2006. № 2. С. 40.
3. Аналитические методы белковой химии / под ред. *Ореховича В.Н. М.*: 1963. 536 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-КОЛЛОИДНЫХ СВОЙСТВ ЭКСТРАКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИЗКОСОРТНОГО СЫРЬЯ

Ю. В. Парфенова, Н. В. Гончарова, Н. В. Сячинова
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, г. Улан-Удэ
natvic@list.ru

Лиственничные экстракты являются коллоидными системами и обладают свойствами ПАВ [1]. Размеры коллоидных частиц с ростом концентрации и изменением величины водородного показателя могут варьироваться в широких пределах, что следует учитывать при разработке технологий таннидного дубления. Получение лиственничных экстрактов из низкосортного сырья – коры с большими примесями древесины, связано с решением ряда технологических проблем, таких как низкий суммарный выход экстрактивных веществ, основную массу которых составляют балластные вещества. Для увеличения выхода дубящих веществ из лиственничной коры, содержащей большие примеси древесины, целесообразно использование в процессе экстракции альтернативных воде растворителей, в частности – водного раствора щелочи (NaOH).

Водно-щелочной раствор позволяет значительно увеличить выход таннидов из коры лиственницы [2]. В процессе концентрирования щелочных экстрактов лиственницы наблюдается повышение показателя доброкачественности, что представляет интерес для кожевенно-меховой промышленности, широко применяющей танниды для дубления шкур [3]. При концентрировании щелочных лиственничных экстрактов меняются их поверхностно-активные свойства, что связано с изменением структуры коллоидных частиц (их укрупнением и изменением величины поверхностного заряда). В процессе исследований установлено, что при концентрациях ~20±5, ~70±5 и ~95±5 г/дм^3 угол смачивания достигает своих максимальных размеров, и коллоидные частицы экстракта практически не взаимодействуют с соприкасаемой поверхностью коллагена. При концентрациях ~35±5 г/дм^3 и ~80±5 г/дм^3 взаимодействие экстракта

с коллагеном возрастает до максимальных величин, что является оптимальным значением концентрации при разработке технологий таннидного дубления. При выходе за оптимальные значения концентрации происходит резкое снижение поверхностной активности, котораяпостепенно вновь усиливается. Такое поведение экстракта дает возможность предположить, чтос ростом концентрации коллоидная система ступенчато перестраивается. На каждой ступени, вероятно, происходит образование укрупненной частицы, образованной слиянием нескольких более мелких частиц. Это слияние обусловлено адсорбционно-химическим взаимодействием, возможно, сопровождающимся перестройкой / формированием двойного электрического слоя на поверхности частицы. Завершение «постройки» двойного электрического слоя вызывает сжатие системы коллоида и повышение ее инертности. Концентрации, находящиеся на границе этих переходов, способствуют лучшему прониканию коллоидных частиц в толщу дермы, что в значительной мере влияет на скорость процесса таннидного дубления.

Литература

1. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. М: «Химия», 1975. 512 с.
2. *Гончарова Н.В., Ток М.В., Рязанова Т.В.* // Химия растительного сырья. 1998. № 2. С. 75.
3. *Гончарова Н.В., Дашиев Р.З., Сячинова Н.В.* // Кожевенно-обувная промышленность. 2009. № 3. С.18.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА ХРОМА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХРОМОВОГО ДУБИТЕЛЯ

В. Д. Раднаева, Т. Ц. Дамдинова, А. Р. Шимин, Б. Б. Нимаева

Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, г. Улан-Удэ

radnaevav@mail.ru

Актуальность. Определение концентрации оксида хрома в водном растворе хромового дубителя имеет важное практическое

значение. В настоящее время для этого в кожевенной промышленности используют титриметрический и фото-колориметрический методы анализа, к недостаткам которых можно отнести многоступенчатость, материалоемкость, высокую стоимость реагентов и оборудования, большую длительность. Таким образом, актуальна разработка методов, позволяющих устранить отмеченные недостатки и повысить достоверность анализа. Одним из таких экспресс-методов является цифровая цветометрия.

Цель данной работы – совершенствование метода определения концентрации оксида хрома в водном растворе.

Материалы и методы. Объектом исследования являлись водные растворы основного сульфата хрома с содержанием оксида хрома 20 и 100 г/дм^3. Съемку проводили фотоаппаратом Nikon D3200, с тремя кольцами 20, 12, 36 мм. Обработку снимков осуществляли в специально разработанной программе для определения цвета на цифровых изображениях, разработанной в Delphi. Результаты обрабатывали с помощью пакетов программ Excel и MathCAD. В среде MathCad построили графические зависимости показателей цветовых компонентов Red, Green, Blue от концентрации исследуемых растворов. Рассчитали математические модели изменения цвета: модель NTSC (Natinal Television Standarts Committee), YUV (цветовая модель, в которой цвет представляется как три компоненты: Red, Green, Blue), длина волны (длина волн соответствует отдельным цветам спектра). Контрольный метод определения концентрации оксида хрома – титриметрический.

Результаты. Опытные растворы $Cr(OH)SO_4$ сняты фотоаппаратом Nikon D3200 в условиях макросъемки при диафрагме 5.6 и при выдержке 1/200. По математическим моделям рассчитаны концентрации оксида хрома в испытуемом растворе хромового дубителя методом цветометрии и их доверительные границы при уровне значимости 0.05 (табл.).

Наиболее близким к среднему значению оксида хрома в контрольном опыте является значение концентрации оксида хрома, определенное по математической модели NTSC.

Концентрация оксида хрома в растворе хромового дубителя, определенная титриметрическим методом и методом цветометрии

№	Метод	Модель	Концентрация, г/дм^3	Доверительная погрешность	Доверительные границы	
					Нижняя	Верхняя
1	Цветометрии	NTSC	1.83	0.54	1.29	2.37
2		YUV	1.70	0.49	1.21	2.20
3		по длине волны	1.54	0.43	1.11	1.97
4	Титриметрический	–	1.85	0.04	1.76	1.94

Доверительные границы значений оксида хрома в контрольном опыте близки к доверительным границам значений оксида хрома, рассчитанного по математической модели длины волны.

Полученные результаты показывают перспективность метода цветометрии при определении концентрации соединений хрома. Достоинствами метода являются снижение стоимости путем исключения использования дорогостоящих химических реактивов и значительное упрощение.

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ НА ТЕРРИТОРИИ ГУСИНООЗЕРСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО УЗЛА

Д. Д. Раднаева
Бурятский государственный университет, г.Улан-Удэ
radnaevadari@gmail.com

Важнейшей экологической проблемой Гусиноозёрского промузла является сохранение озера Гусиное, которое до настоящего времени является источником питьевой и технической воды.

Быстрое развитие промышленности и рост населения оказали

существенное влияние на экологическое состояние озера Гусиное. В озеро сбрасывались шахтные воды, карьерные воды Хольбоджинского угольного разреза, резко возросло поступление недостаточно очищенных коммунально-бытовых вод, смывов с промплощадок и отвалов горных пород [1].

При сохранении существующего уровня загрязнения в ближайшие годы озеро Гусиное может стать непригодным для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Город Гусиноозёрск не имеет более эффективного альтернативного источника водоснабжения, поэтому сохранение озера Гусиное имеет жизненно важное значение для самого города и населённых пунктов, расположенных на прибрежной территории [2].

Влияние источников загрязнения на состояние геологической среды изучается с начала пуска в эксплуатацию Гусиноозерской ГРЭС в 1976 году. Были проведены мониторинговые исследования качества подземных вод, который показал набор загрязняющих веществ включающих высокое содержание серо- и азотсодержащих соединений, нефтепродуктов, некоторых тяжелых металлов. Установлено, что загрязнению подвергаются подземные воды на участках размещения золоотвалов, промплощадки и подсобного хозяйства.

Эксплуатация оз.Гусиное в качестве водоема охладителя Гусиноозерской ГРЭС привела к увеличению тепловой нагрузки на озеро и изменению гидрологического режима в прилегающей к сбросу акватории. Сток с золоотвала и промплощадки ГРЭС, сброс теплых вод не могли не оказать существенного влияния на гидрохимический и гидробиологический режим водоема. Увеличение мощности ГРЭС, рост угледобычи, строительство новых промышленных предприятий в г. Гусиноозерске поставили вопрос об оценке современного состояния экосистем водоема и прогноза возможностей дальнейшего использования поверхностных вод оз. Гусиное для питьевого водоснабжения и применения подземных вод в качестве альтернативного варианта.

В настоящее время стоит задача уменьшения влияния антропогенной нагрузки на озеро путем уменьшения или прекращения сброса шахтных и недостаточно очищенных вод из очистных сооружений с использованием для орошения или на полях фильтрации.

Литература

1. *Борисенко И.М., Пронин Н.М.* Экология озера Гусиное. 1994. С. 195.
2. Территориальное отделение водных ресурсов по Республике Бурятия. Схема комплексного использования и охраны водных объектов бассейна реки Селенга. 2014. С. 410.

ГЕОХИМИЯ И БАЛЬНЕОЛОГИЯ АРЖААНА АЖЫГ-СУГ РЕСПУБЛИКИ ТЫВА

С. М. Салчак [1], **К. Д. Аракчаа** [1], **Я. Г. Разуваева** [2]

[1] *Научно-исследовательский институт медико-социальных проблем и управления Республики Тыва, г. Кызыл*

[2] *Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, г. Улан-Удэ*

chodura@yandex.ru; tatur75@mail.ru

Республика Тыва богата уникальными природными лечебными источниками – аржаанами, которые издревле и по сей день используются тувинским народом в лечебных целях. В настоящее время в Тыве насчитываются более 200 аржаанов [1].

Одним из известных минеральных источников Республики Тыва является аржаанАжыг-Суг (кислая вода). Аржаан расположен на абсолютной отметке 1150 м, в гористой местности на левом берегу Саяно-Шушенского водохранилища в 6 км ниже устья р. Хемчик [2].

Ионно-солевой состав воды аржаана практически постоянен и соответствует формуле Курлова:

$$M\ 5{,}7\ \frac{SO_4\ 92\ HCO_3\ 8}{Mg\ 70\ Ca\ 26\ Na\ 4}\ pH\ 3{,}3\ \ H_2SiO_3\ 93{,}35\ T\ 10^{o}$$ (2013) [3]

Согласно приведенным формулам вода аржаана Ажыг-Суг имеет сульфатный кальциево-магниевый состав с минерализацией в пределах 3.8–5.7 г/дм^3 и высокой кислотностью (pH 3.3–3.6). Она содержит также биологически активные компоненты: кремнекислоту (80–100 мг/дм^3) и ионы железа (16.0–31.5 мг/дм^3).

Таким образом, воду аржаана Ажыг-Суг можно отнести к сульфатным кальциево-магниевым, кремнистым, железистым кислым лечебно-столовым водам.

Лечебными факторами воды аржаана Ажыг-Суг являются ионно-солевой состав, а также содержащиеся в бальнеологически значимых количествах метакремниевая кислота и ионы железа. В соответствии с этими характеристиками можно дать общие рекомендации по бальнеологическим показаниям: хронические гастриты, колиты, панкреатиты, язвенная болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки, сахарный диабет, железодефицитная анемия.

Для выявления клинической эффективности воды аржаана Ажыг-Суг авторами проведено экспериментальное исследование ее влияния на структурно-функциональное состояние слизистой оболочки желудка при экспериментально мульцерогенезе у крыс. Эксперимент проведен на базе ИОЭБ СО РАН (г. Улан-Удэ).

Установлено, что при стресс-индуцированном и индометациновом повреждениях желудка воды аржаана Ажыг-Суг обладают высоким гастропротекторным действием, способствуют торможению избыточной секреции желудочного сока и снижению его кислото-пептической агрессии, снижают количество точечных эрозий и уменьшают воспалительные процессы слизистой оболочки желудка, предотвращают развитие полосовидных язв, повышают антиоксидантный статус организма.

Литература

1. *Аракчаа К.Д., Кужугет К.С.* // Матер. I Межд. науч.-практ. конф. Кызыл: КЦО «Аныяк», 2013. С. 8.
2. *Пиннекер Е.В.* Минеральные воды Тувы. Кызыл: Респ. кн. изд-во, 1968. С. 65.
3. *Смирнова И.Н., Аракчаа К.Д.* Методы донозологической диагностики и методики аржаанной бальнеотерапии. Кызыл: Тываполиграф, 2014. С. 48.
4. *Разуваева Я.Г., Торопова А.А., Салчак С.М. и др.* Отчет (рукописн.). Влияние минеральной воды «Ажыг-Суг» на структурно-функциональное состояние слизистой оболочки желудка при экспериментальномульцерогенезе у крыс. Улан-Удэ. 2016. С. 47.

ТЕЗИОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А. С. Сарсацкая
Кемеровский государственный университет
sarsatskaya@mail.ru

В настоящее время методы оценки твердой фазы биологической жидкости очень разнообразны и широко используются в медицине, однако, для оценки качества окружающей среды практически не применяются [1, 2]. Поэтому разработка новых методических приемов в области биокристалломики и изучение возможности применения их для биоэкологических исследований является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является анализ возможности применения тезиокристаллографии в биоиндикации качества городской среды на примере растений. В основу исследований положена способность кристаллообразующего вещества (водный раствор дихлорида меди) изменять рост кристаллов в присутствии биологических субстратов и различных химических реагентов.

В качестве объекта для химико-биологического мониторинга состояния городской среды выбраны зеленые насаждения березы повислой (*Betula pendula*) г. Кемерово в разных газодинамических зонах. Экспериментально изучено влияния химических веществ на кристаллогенез путем добавления биологической жидкости (экстракт измельченного растительного материала) с различным содержанием солей свинца, аммиака, серной кислоты и толуола. Обнаружено существенное влияние химических реагентов на рост кристаллов. На рис. 1 представлены кристаллограммы дихлорида меди, полученные в присутствии растительного фильтрата (РФ) как с добавлением, так и без добавления химических реагентов. Контрольный образец – водный раствор дихлорида меди. Повторность воспроизведения тезиокристаллического портрета составила более 75 %. В зависимости от места произрастания березы повислой (анализировался растительный материал с трех районов города) длина кристаллических дендритов отличается от контрольных образцов в 1.5–2 раза (рис. 2). Отмечены изменения не только длины кристаллических структур дихлорида меди, но и смещение центров

кристаллообразования.

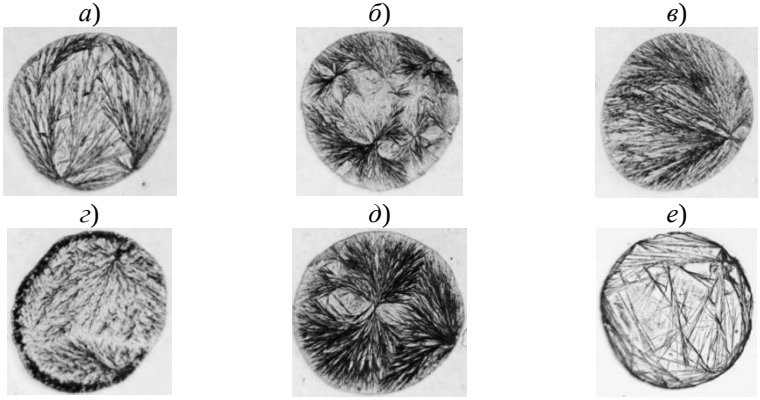


Рис. 1. Кристаллограммы дихлорида меди, полученные в присутствии: *а*) РФ; *б*) РФ+Pb; *в*) РФ+NH_3; *г*) РФ+H_2SO_4; *д*) РФ+толуол; *е*) H_2O.

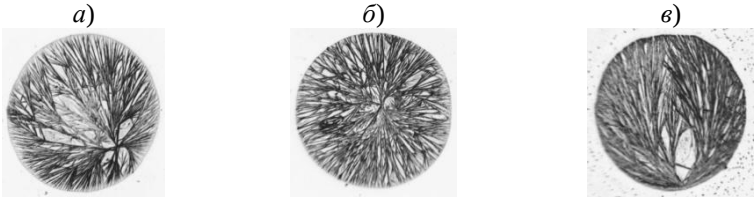


Рис. 2. Кристаллограммы дихлорида меди с фильтратом листьев березы повислой из различных районов г. Кемерово:
а) Центральный р-н; *б*) Ленинский р-н; в) Кировский р-н.

Таким образом, методы тезиографии применимы в фитотестировании и могут быть использованы в качестве экспресс оценки состояния не только растений, но и среды их обитания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-0013).

Литература

1. *Мартусевич А.К., Воробьев А.В., Камакин Н.Ф. и др.* // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2009. № 1. С. 78.
2. *Митюшкина О.А.* // Вестник новых медицинских технологий. 2013. № 3. С. 139.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В БИТУМНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

А. А. Сверчков, С. Б. Ромаденкина, А. Ю. Земляков
Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
driver-omini@yandex.ru

Битумные эмульсии используются как связующий материал при строительстве автодорог. В качестве эмульгаторов для эмульсий применяются синтетические вещества, такие как синтерол, полиэтиленполиамин и другие [1]. Однако, после расслоения эмульсии они попадают в грунт и практически не разлагаются, чем наносят вред окружающей среде. Поэтому поиск нового эмульгатора растительного происхождения является актуальной задачей на сегодняшний день.

Получение битумных эмульсий проводилось в реакторе смешения, куда подавались компоненты эмульсии при температуре 120°С при интенсивном перемешивании в течение 10 минут [2]. Составы приготовленных битумных эмульсий представлены в табл. 1.

Предложено использовать в качестве эмульгатора подсолнечное и рапсовое масла, снижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз вода-битум, что приводит к образованию эмульсии. Так же нами предложено утилизировать остаток полукоксования горючего сланца – сланцевую смолу. Она, за счет схожего химического строения с битумом, полностью врабатывается в его матрицу без последующего расслоения.

Таблица 1

Состав приготовленных битумных эмульсий

№	Содержание компонента в масс. %					
	БНД 60/90	Эмульгатор		Сланцевое масло	$CaCl_2$	Вода
		Подсолнечное масло	Рапсовое масло			
1	50	5	–	–	2	43
2	50	5	–	5	2	38
3	50	–	5	–	2	43
4	50	–	5	5	2	38

Таблица 2

Свойства приготовленных битумных эмульсий

№	Показатель стабильности	Температура размягчения по КиШ	Условный показатель адгезии	Пенетрация при 25°С
1	стабильна	48	4	102
2	стабильна	34	5	150
3	стабильна	46	4	145
4	стабильна	36	5	128

Полученные битумные эмульсии тестировали на основные эксплуатационные показатели. Результаты измерений представлены в табл. 2, из которой видно, что наилучшими показателями обладают эмульсии № 2 и 4, где помимо растительных масел в качестве добавки вводилось сланцевое масло, улучшающее адгезионные свойства эмульсий.

Таким образом, обосновано использование масел в качестве экологически чистых эмульгаторов, а так же сланцевой смолы в качестве пластификатора и адгезионной добавки при одновременной ее утилизации.

Литература

1. *Будник В.А., Евдокимова Н.Г., Жирнов Б.С.* // Нефтегазовое дело. 2006. № 2. С. 36.
2. *Ромаденкина С.Б., Сверчков А.А., Земляков А.Ю. и др.* // Химия твердого топлива. 2017. № 2. С. 67.

ВЛИЯНИЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СВИНОКОМПЛЕКСА «ВОСТОЧНО-СИБИРСКИЙ» НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ ЗАИГРАЕВСКОГО РАЙОНА

А. А. Сахарова, Г. Н. Баторова, Б. Б. Ангархаева

Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

nastegen@mail.ru

В настоящее время метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) является одним из ведущих для

определения элементного состава природных вод. Его высокая чувствительность позволяет определять концентрации многих элементов на уровне $1 \cdot 10^{-7}$ мг/дм^3 и ниже.

Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой высокого разрешения Element XR Thermo Scientific Fisher позволяет количественно определить содержание большинства химических элементов практически во всех существующих матрицах. Оборудование, благодаря наличию системы двойной фокусировки ионного пучка, обладает высочайшей чувствительностью и минимальной дискриминацией масс при максимальной стабильности аналитического сигнала. Низкие пределы обнаружения, широкий диапазон измерения концентраций (от единиц ppq до единиц ppm), низкий уровень сигнала фона дают возможность проводить качественный химический анализ с высокой точностью. Этим методом были определены концентрации более 60 химических элементов [1].

В настоящее время состояние малых рек в результате резко возросшей антропогенной нагрузки на них оценивается как катастрофическое [2]. Поэтому объектами исследования стали природные воды рек Уды и Брянки Заиграевского района Республики Бурятия, расположенные вблизи свинокомплекса «Восточно-Сибирский».

По данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, содержание 62 химических элементов в исследуемой воде не превышает нормативно установленных значений. По результатам изучения ионного состава фотометрическим методом установлено загрязнение природной воды реки Брянки аммоний-ионами – 1.522 мг/дм^3 (ПДК 1.5 мг/дм^3) и нитрат-ионами – 52.105 мг/дм^3 (ПДК 45.0 мг/дм^3). Таким образом, можно сделать вывод, что река Брянка на протяжении долгого времени подвергается антропогенному воздействию.

По всем результатам эксперимента произведена статистическая обработка согласно ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 – ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 [3]. На основании экспериментального материала рассчитаны приписанные характеристики погрешности методик: показатели повторяемости, показатели воспроизводимости, показатели точности и показатели правильности. Оценки систематических составляющих погрешностей методик анализа рассчитывали с использованием

t-критерия Стьюдента. Показатели точности методик для регламентированного диапазона измерений не превышали значений допускаемой погрешности, установленной в ГОСТ 27384–2002

Литература

1. ГОСТР 56219–2014. Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. М., 2015. 35 с.
2. *Перельман А.И.* Гидрохимия природных вод. 2003. С. 152.
3. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 – ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М., 2002.

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ САЙКОСАПОНИНОВ В КОРНЯХ *BUPLEURUM SCORZONERIFOLIUM* WILLD. ФЛОРЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ

Ж. А. Тыхеев [1, 2], В. В. Тараскин [1, 2], Е. П. Дыленова [1, 2]

[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН*

[2] *Бурятский государственный университет*

г. Улан-Удэ

gagarin199313@gmail.com

Володушка козельцелистная (*Bupleurum scorzonerifolium* Willd.) – представитель рода Володушка из семейства Зонтичные (*Umbelliferae*). Данный вид широко используется в китайской традиционной медицине с древних времен и является официнальным в фармакопее КНР [1]. Корни этого растения часто используются для лечения простуды и лихорадки, гриппа, воспалительных процессов, гепатита, малярии, менструальных расстройств, аутоиммунных заболеваний и климактерического синдрома [2, 3]. Фармакологическую активность ученые связывают с наличием в володушке козельцелистной большого количества биологически активных соединений из разных классов вторичных метаболитов [4]. Среди них сайкосапонины, в частности сайкосапонин А и Д, отвечают за большинство фармакологических свойств. Таким образом, содержание сайкосапонинов является

одним из важных критериев для определения качества растений рода *Bupleurum* L. [5, 6].

Объектами исследования служили образцы володушки козельцелистной (BS), собранные в ходе экспедиционных работ в 2014–2015 гг.; также было изучено китайское аптечное сырье Chaihu (BCS), приобретенное в г. Синин (КНР) (производящим растением сырья являются *Bupleurum scorzonerifolium* и *Bupleurum chinense*).

Количественное содержание сайкосапонина А и Д определяли методом ВЭЖХ-УФ по методике фармакопеи КНР [7]. Результаты количественного определения показали, что сайкосапонин А (SSA) и сайкосапонин Д (SSD) в наибольшем количестве находятся в образце из флоры Хэнтейского аймака Монголии (таблица).

Содержание сайкосапонина А и Д в корнях володушкикозельцелистной и китайском аптечном сырье (в % в пересчете на в.с.с.)

Место и дата сбора образца		SS A, %	SS D, %
1	BS, Россия, Республика Бурятия, Иволгинский район, 2014 г.	0.30	0.08
2	BS, Россия, Республика Бурятия, Иволгинский район, 2015 г.	0.21	0.08
3	BS, Россия, Республика Бурятия, Селенгинский район, 2015 г.	0.39	0.04
4	BS, Монголия, Хэнтейский аймак, окр. горы Баян Улаан Уул, 2015 г.	0,41	0.45
5	BCS, КНР, провинция Ганьсу, Tanchany, 2014 г.	0.14	0.20

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-44-030873 р_а).

Литература

1. *Lee J., Yang D.H., Suh J.H. et al.* // J. Chromatogr. B. 2011. Vol. 3. P. 3887.
2. *Ushio Y., Oda Y., Abe H.* // J. Immunopharmacol. 1991. Vol. 5. P. 501.
3. *Saracoglu H.T., Akin M., Demirci B. et al.* // J. Microbiol. Res. 2012. Vol. 6. P. 2899.
4. *Ashour M.L., Wink M.* // J. Pharm. Pharmacol. 2011, Vol. 3. P. 305.
5. *Zhu Z.B., Liang Z.S., Han R.L.* // Environ. Exp. Bot. 2009. Vol. 2. P. 326.
6. *Jirui G., Min L., Yuan J. et al.* // Industrial crops and Products. 2017. Vol. 99. P. 179.
7. Pharmacopoeia of the People's Republic of China. 2005: Vol. 1.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ АРХЕОЛОГИЧЕСКОЙ ОХРЫ КУЛЬТУР КАМЕННОГО ВЕКА

М. О. Тонкушина, Е. А. Юдина, А. А. Остроушко, Л. Л. Косинская

Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
rita-zar@yandex.ru

Объектами исследования были образцы охристого пигмента на основе оксида железа, собранные с археологических памятников на территории урочища Барсова Гора. В пределах региона Барсова Гора считается «археологической Меккой»: к настоящему моменту на территории урочища выявлено чрезвычайно крупное скопление археологических памятников (66 городищ, около 300 селищ, восемь могильников, а также отдельные погребения, святилища, клады и местонахождения), наиболее ранние из которых датируются V тыс. до н.э., а поздние – XVIII–XIX и даже началом XX века.

Анализ проводился методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Элементный анализ позволяет, с одной стороны, предположить или опровергнуть единый источник сырья при изготовлении охристого красителя, с другой – сравнивать

образцы вне влияния на них времени и условий залегания, которые в основном влияют на присутствующие вещества и при этом не меняют элементного состава.

Для первоначального сопоставления данных по охристому пигменту в масштабах Барсовой Горы с учетом предшествующих методических наблюдений были отобраны пробы с функционально и хронологически близких объектов – жилищных комплексов, датируемых эпохой неолита и энеолита (образцы 1–4, 10–11). Было произведено сначала отмучивание, а затем растворение образцов путем кипячения их в азотной кислоте, что позволило удалить примесь песка. Однако проведенный анализ не выявил очевидных общих пространственных закономерностей в распределении образцов с конкретным элементным составом по территории урочища.

Сопоставление с элементным составом пробы из функционально и хронологически отличного объекта (погребальной камеры, датированной эпохой раннего железного века) производилось после растворения образцов и существенных отличий также не продемонстрировало. Примечательно, что не подтвердилось ожидаемое отличие образца и по таким элементам как калий, кальций и фосфор, увеличение удельной доли которых логично было бы предполагать в случае контакта охристого пигмента с продуктами разложения либо сожжения органических останков.

Были проанализированы образцы охристых подсыпок на полах, перекрывавших друг друга жилищ. Результаты анализа показали высокую степень близости значений внутри каждой пары по сравнению с данными по другим образцам, что позволяет предполагать также сходство или идентичность использованного сырья, а, возможно, и технологии его обработки.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ХРОМОНОВ *SAPOSHNIKOVIA DIVARICATA* (TURCZ.) SCHISCHKIN

Б. М. Урбагарова [1, 2], **В. В. Тараскин** [1, 2]
[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
[2] *Бурятский государственный университет*
г. Улан-Удэ
urbagarova.bayarma@mail.ru

Saposhnikovia divaricata (Turcz.) Schischk. – многолетнее монокарпическое растение, представитель семейства *Apiaceae*.

В корнях этого вида содержатся хромоны, кумарины, полиацетиленовые соединения и др. Многие исследователи считают, что основными действующими веществами корней, отвечающими за различные виды фармакологической активности, являются хромоны. Доминирующими хромонами *Saposhnikovia divaricata* являются *prim*-O-глюкозилцимифугин и 4`-O-β-D-глюкозил-5-O-метилвисамминол. *Prim*-O-глюкозилцимифугин обладает противосудорожным, антиканцерогенным и противовоспалительным свойствами [2], противовоспалительный и антиканцерогенный эффекты оказывает 4`-O-β-D-глюкозил-5-O-метилвисамминол [3].

Сапожниковии растопыренной корни (*Saposhnikoviae divaricatae radices*) входят в Фармакопею Китая. Стандартизацию данного лекарственного растительного сырья проводят по количественному содержанию *prim*-O-глюкозилцимифугина (не менее 0.24 %) и 4`-O-β-D-глюкозил-5-O-метилвисамминола (не менее 0.24 %).

В литературе отсутствуют данные по количественному содержанию хромонов *Saposhnikovia divaricata*, произрастающих на территории Бурятии и Монголии.

Поэтому целью исследования явилось изучение количественного содержания хромонов корней *Saposhnikovia divaricata* флоры Российской Федерации (Республики Бурятия) и Монголии (Хэнтэйский аймак).

Определение количественного содержания исследуемых хромонов проводили методом ВЭЖХ-УФ на высокоэффективном жидкостном хроматографе Милихром А-02 (ЗАО «ЭКОНОВА»,

г. Новосибирск) с УФ-спектрометрическим детектором при длинах волн 210–300 нм. Количественное содержание вычисляли по площадям пиков с помощью программы АльфаСпектр.

При хроматографическом анализе выявлено, что содержание *prim*-О-глюкозилцимифугина составило 0.47–0.83 % в пересчете на кг сырья. При этом наиболее высокое содержание установлено в образце, собранном в Тарбагатайском районе Республики Бурятия. Содержание 4'-О-β-D-глюкозил-5-О-метилвиссаминола составило 0.35–0.55 % и наиболее богатыми данным соединением явились образцы, собранные в Монголии.

При сравнительном анализе с данными литературы выявлено, что количественное содержание хромонов в исследованных нами образцах почти вдвое превышало их содержание в образцах из Китая (*prim*-О-глюкозилцимифугина и 4`-О-β-D-глюкозил-5-О-метилвисамминола 0.27 и 0.19 %, соответственно) и Германии (0.27 и 0.17 %) [4].

Таким образом, нами впервые изучено количественное содержание доминирующих хромонов (*prim*-О-глюкозилцимифугина и 4`-О-β-D-глюкозил-5-О-метилвисамминола) в корнях *Saposhnikovia divaricata* флоры Республики Бурятия и Хэнтэйского аймака Монголии.

Учитывая широкий спектр биологической активности и высокие содержания действующих веществ в растениях флоры Бурятии и Монголии, целесообразным представляется проведение исследований по культивированию сапожниковии растопыренной и сравнительному изучению культивированного и дикорастущего сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-44-030873 р_а).

Литература

1. *Никонов Г.К., Мануйлов Б.М.* Основы современной фитотерапии. ОАО Изд-во. «Медицина», 2005. 520 с.
2. *Na Ch., Qianchao W., Gefu Ch. et al.* // International Immunopharmacology. 2013. Vol. 16. P. 139.
3. *Kang J-S, Chin Y-W, Lee K. et al.* // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2014. Vol. 24. P. 4763.

4. *Scherubl R., Manns D., Heilmann J. et al.* // Chromatographia. 2013.Vol. 76. P. 1537.

ФАРМАКОГНОСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛЫНИ КЛЕЙКОВАТОЙ ТРАВЫ (*ARTEMISIAE SUBVISCOSAE HERBA*)

С. З. Цыбикова [1, 2], Т. Э. Рандалова [1, 2]
[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН*
[2] *Бурятский государственный университет*
г. Улан-Удэ
cfzyf1986@gmail.com

Представители рода *Artemisia L.* с давних времен использовались в народной медицине при лечении заболеваний желудочно-кишечного тракта, кожных и гнойничковых заболеваний [1]. В Бурятии Род *Artemisia* представлен 46 видами [2], одним из которых является малоизученное растение полынь клейковатая *(Artemisia subviscosa* Turcz. ex Bess) – эндемик Прибайкальского края.

Нами впервые проведен фармакогностический анализ полыни клейковатой травы, собранной в Баргузинском районе Республики Бурятия вблизи сел Улюн и Яркто в фазу цветения. В результате проведенного анализа выявлены основные морфологические, анатомо-диагностические признаки полыни клейковатой, установлены числовые показатели: влажность сырья 7.32 ± 0.21 %; зола общая 6.16 ± 0.18 %; зола, нерастворимая в 10 % растворе хлористоводородной кислоты 0.64 ± 0.14 %; сумма экстрактивных веществ, извлекаемых 95 % спиртом 22.4 ± 0.35 %; 70 % спиртом 29.7 ± 0.34 %; 40 % спиртом 30.9 ± 0.3 %; водой 29.1 ± 0.18 %.

При проведении фитохимического анализа подтверждено наличие: флавоноидов, сапонинов, кумаринов, дубильных веществ, жирных масел, эфирных масел.

Методом гидродистилляции из образцов полыни клейковатой выделены эфирные масла согласно методике [3]. Компонентный состав эфирного масла исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent Packard HP 6890

с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5973N). В качестве детектора использовали 30-метровую кварцевую колонку HP-5MS с диаметром 0.25 мм, газ-носитель – гелий.

Полученные масла представляли собой легкоподвижные летучие жидкости, цвет которых варьировался от зеленого до ярко-желтого, выход масла составил 0.3–0.7 % в пересчете на воздушно-сухую массу. Мажорными компонентами эфирного масла являлись: сантолина триен, кариофилен, селина-5,11-диен, гермакрен D, β-селинен, γ-муролен, α-селинен, ацифиллен, спатуленол, кариофиллена оксид. Наибольшее содержание сантолина триена (33 %), гермакрена D (4.6 %), обнаружено в стеблях; кариофиллена (15.4 %), селина-5,11-диена (3.6 %), β-селенина (9.3 %), α-селинена (8.6 %), ацифиллена (3.1 %), кариофиллена оксида (9.7 %) – в листьях; спатуленола (3 %) – в цветках. В зависимости от места сбора сырья наибольшее содержание сантолин триена (17.3 %), кариофиллена (15.5 %), β-селинена (7.3 %), γ-муролена (7.7 %), ацифиллена (8 %), спатуленола (2.9 %) содержится в образце, собранном в окрестностях села Улюн; кариофиллена (15.4 %), селина-5,11-диена (0.5 %), гермакрена D (8.2 %), α-селинена (10 %) и кариофиллена оксида (4.7 %) – образце из окрестностей села Яриктo.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук и при финансовой поддержке РФФИ и правительства Республики Бурятия (проект № 15-44-042330 р_сибирь_а).

Литература

1. *Леонов Т.Г.* Флора европейской части СССР. Т. VII. СПб.: 1994. С.150.
2. *Намзалов Б.Б.* Определитель растений Бурятии. Улан-Удэ, 2001.С. 531.
3. Государственная Фармакопея Российской Федерации XIII изд. М.: ФЭМБ, 2015. 1470 с.

THE STUDY OF FORMS OF HEAVY METALS IN ULAANBAATAR SURFACE SOIL BY AAS METHODS

G. Ochirbat [1], B. Enkhzul [1], Ts. Byambasuren [1], E. V. Shabanova [2], I. E. Vasilyeva [2], B. Khuukhenkhuu [1]
[1] *Institute of Physics and Technology of MAS, Ulaanbaatar, Mongolia*
[2] *Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia*
ts_byambasuren@yahoo.com

The Ulaanbaatar surface soils, as well as other large megalopolises, are exposed to anthropogenic impact and are polluted by heavy metals. The accumulations of heavy metals (HMs) in soils pose potential risk to ecosystem and human health. The potential risk of metals in soil is related to mobile fractions rather than to total concentrations in the soil [1]. The aims of this study were to assess an ecological condition of Ulaanbaatar surface soils and to assess the potential risk of HM in soil to environment. The main contribution of the present study is to assess total concentration and potential availability of some heavy metals (Co, Cr, Ni, Mn, Cu, Pb, Cd and Zn) in Ulaanbaatar soil.

In 310 surface soil samples collected on Ulaanbaatar areas, were analyzed Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Pb, Zn and Cd via the atomic-emission spectrometry with arc excitation (AES arc) via using injection- spilling [2, 3]. The potential availability of heavy metals focused on the two forms such as the releasable and the readily available to environment such as water and plants forms. The releasable form determined via FAAS (Shimadzu-6300oC, Japan) after extraction of element in soil with HNO3 and H2O2 [4] and readily available forms determined via AES-ICP (iCAP 6300 Duo Scientific, USA) in ammonium-acetate (NH4-Ac) buffer (pH 4.8) extract [5]. Analytical duplicates of the samples and certified reference materials soil from were used for the quality assurance and quality control. Results of the used methods were correlated about from 0.85 to 0.99.The ecological and chemical state of the surface soil was evaluated by comparing the total content of elements in surface soil with regional background value [6] and maximum permissible concentration according to standard in Mongolia and in Russia [7, 8], respectively. To assess the potential risk of polluted by HM soil, was calculated the percentage or the mobility of releasable and mobile forms in total content.

The results showed that the total content all of heavy metal concentrations except Zn, the mobile concentration of all elements and the releasable concentration of Pb, Cu, Ni, Co, Cd, Mn are found lower than corresponding values of maximum permissible concentration (MPC). The releasable concentration of Cr is higher than MPC [9] and Zn is identical as MPC. The median values of the heavy metal concentration are increased in the following order: Cd < Co < Ni < Cu <Pb< Cr < Zn <Mn. The medians of Co, Cd, Mn, Ni are found lower than background value, where the 5, 21, 28, 48 % of the soil samples exceed their background levels, respectively. The rest element is found in the range of 1.08–2.28, where more than 64 % of samples exceed their background levels. The fraction analysis showed that the higher amount of releasable fraction was found for Co > Zn > Ni > Cu > Cr >Pb> 30 %, while the higher amount of mobile fraction was found for Mn (14 %), Ni and Co (4–5.7 %). The lower amounts of mobile fraction was found for Cu, Zn – (2.3–2.7%) and for Cr, Pb was (1.05–1.7 %).

This collaborative study was funded by the Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Russia, and Institute of Physics and Technology MAS, Mongolia.

Reference

1. *Tokalioglu S., Yilmaz V., Kartal S.* // Clan – Soil, Air, Water. 2010. Vol. 38, № 8. P. 713.
2. *Labusov V.A., Garanin V.G., Shelpakova I.R.* // J. Analyt. Chem. 2012. Vol. 67, № 7. P. 632.
3. *Safronova N., Mazo G., Korobeinik G. et al.* 2004. Application of atomic spectrometric methods coupled with gas chromatography for geochemical exploration // Geostandards and Geoanalytical Research. 28(2), P. 291. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2004.tb00744.x
4. *Хавезов И., Цалев Д.* Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983. 144 с.
5. *Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Донецк, 2003. 327 с.
6. *Бямбасурэн Ц., Шабанова Е.В., Пройдакова и др.* // Всерос. совещание «Современные проблемы геохимии», 22–26 октября 2012. Иркутск. С. 128.

7. Хөрсний чанар. Хөрс бохирдуулагч бодис, элементүүдийн зөвшөөрөгдөх дээд хэмжээ. Монгол улсын стандарт-Стандартчилал хэмжилзүйн үндэсний төв. Улаанбаатар, 2008. 8 с.
8. ГН 2.1.7.2041-2006. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.
9. *Чулджиян Х., Корвета С., Фацек З.* // Экологическая конференция. Братислава, 1988. Вып. 1. С. 5.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адеева Л.Н. 223
Алексеева Е.Н. 185
Алехина В.А. 211
Алябышева И.В. 53
Ананченко Б.А. 126
Ангархаев Ж.Д. 55
Ангархаева Б.Б. 282
Андрейков Е.И. 166
Анимица И.Е. 53
Антонюк М.Н. 190
Антропова И.Г. 185, 209, 237
Аракчаа К.Д. 277
Аришина К.В. 56, 120
Арнацкий Г.А. 231
Архипова М.А. 185
Асылова С.В. 24, 58
Ахмадеева Л.З. 60
Ахметов И.Г. 60, 132
Аюрова О.Ж. 49, 235
Аюшеева Д.М. 255

Баданов В.В. 211
Базарова Ж.Г. 115, 123
Базаров Б.Г. 12, 55, 86, 115
Базарсадуева С.В. 257
Базуев Г.В. 164
Бакланова И.В. 101
Баланов М.И. 133
Банзаракцаев Б.Ц. 17
Бардаханова М.С. 259
Бардамова А.Л. 61
Батоева А.А. 197, 217, 233
Баторова Г.Н. 282
Баторшин Г.Ш. 7
Батуева С.Ю. 62
Беденко С.П. 187
Бездетнова А.Е. 51
Белых Е.П. 24, 58
Беляков С.А. 64
Бертасова Н.С. 66
Бирюков А.И. 189
Блинова Т.А. 126
Бобылев А.Е. 68
Богдан Н.О. 113
Бойков Н.И. 70
Брюзгина А.В. 72
Будаева А.Д. 209
Бузгон Е.А. 73
Бузько В.Ю. 139, 140, 171, 173
Буинов А.С. 76
Бурдуковский В.Ф 10, 81
Бурмистров В.А. 107
Бурчаков А.В. 75
Буянтуев С.Л. 235

Вандышева А.И. 26
Ванчурин В.И. 78, 192
Василиади Р.В. 173
Васильковский А.О. 80, 130
Винникова С.А. 190, 192, 195
Волкова Н.Е. 85, 100, 170
Воробьев С.И. 231
Воробьева Д.А. 189
Воронина О.А. 265

Гаврилова Л.Я. 170
Газимуллина А.Р. 246
Гайдуков Е.Н. 194
Гардионов С.В. 160
Гаркушева Н.М. 202
Гаркушин И.К. 66, 73, 181
Геворкян Э.С. 103
Гиренко Е.Е. 139
Говоруха Е.Р. 78, 190, 195
Головачев И.Б. 85
Гончарова Н.В. 270, 272
Гордеева Л.Г. 156
Горенская Е.Н. 81
Городецкий Р.С. 84
Готлиб Е.М. 94

Гржегоржевский К.В. 27
Грибова В.В. 133
Григорьева М.Н. 82
Грингольц М.Л. 98
Гроссман В.Г. 86
Губанова Т.В. 73, 181
Гулая Ю.В. 244
Гуломзода Н.Х. 146
Гусева М.А. 98
Гусенкова Д.А. 87
Гуляева О.А. 31

Дамдинова Т.Ц. 264, 273
Данжеев Б.А. 29
Данилушкина Е.Г. 66
Дашеев Д.Э. 35, 47
Дашинамжилова Э.Ц. 61, 229, 240
Дашицыренова М.С. 49
Дворницин А.А. 244
Дейнеко Д.В. 89, 128
Делицын Л.Н. 96
Денисова С.А. 227
Джабборов Б.Б. 149
Джахьянова А.Ж. 225
Джумаев М.Т. 146, 149, 152
Дмитриев В.В. 96
Долинская Е.М. 262
Доржиева С.Г. 115
Доржиева О.У. 197
Дудина Е.С. 94
Дыленова Е.П. 260, 284
Дьяконов В.А. 190
Дяминова Е.С. 199

Евченко А.В. 96
Егорова Е.В. 187
Егорова Е.М. 75
Елигбаева Г.Ж. 118
Елохов А.М. 201, 227
Ехренова А.В. 211

Жарасова Ж.М. 118
Жигарев В.А. 98
Жигжитжапова С.В. 260

Зайцев С.Ю. 265
Закалашный А.В. 105
Законова А.Е. 118
Загибалова К.М. 202
Занданова Д.Ж. 33
Захарова Г.С. 84, 166
Захаров И.В. 204
Земляков А.Ю. 281
Золотова Е.С. 41
Зубаткина Л.В. 100

Иванова И.В. 101
Иванова О.В. 70

Кадырова Ю.М. 37
Каймиева О.С. 109, 113
Каликинцева Д.А. 171
Кашкак Е.С. 237
Ким Г.А. 27
Кириченко Е.А. 206
Киселев Б.Р. 144
Кислица М.В. 103
Клименко Н.Н. 96, 105
Ковалевский Н.С. 158
Коваленко Л.Ю. 107
Кожевникова Н.М. 49, 62
Колесников А.В. 194
Колобов Н.С. 158
Кондратюк И.М. 75
Кондратьева Е.М. 266
Конькова Н.А. 231
Корнопольцев В.Н. 49
Коротких О.В. 173
Корякова О.В. 242
Косинская Л.Л. 286
Костенко П.В. 154
Кострюков В.Ф. 87

Котова И.Ю. 26, 111
Кочетова Н.А. 53
Кочнев А.В. 51
Кошелева Е.В. 126
Красицкая С.Г. 133
Красулина А.А. 207
Кривошеева В.Л. 209
Кружков Д.А. 109
Кузьмина А.А. 43
Кулова Т.Л. 43
Кучанский П.В. 111

Лазоряк Б.И. 89, 128
Лапина А.Е. 35
Левина А.А. 113
Леонова А.С. 195
Леонова Е.Г. 211
Лемешев Д.О. 137
Лим Л.А. 244
Лисман Е.С. 222
Листарова С.В. 187
Лобанков Е.В. 215
Логвинова А.В. 62, 115
Лукоянов И.А. 213
Лхасаранов С.А. 47

Майоров В.Ю. 160
Макарова А.Э. 170
Макарычева А.И. 124
Максимов А.А. 268
Марков В.Ф. 51, 162, 179
Мартыненко И.О. 171
Марченкова Я.Ю. 222
Марянина Е.В. 199
Маскаева Л.Н. 51, 168, 179
Матафонова Г.Г. 202, 218
Матвеев Е.С. 53
Махоткин А.Ф. 220
Махоткин И.А. 220
Машанов А.А. 135
Медведева К.А. 94
Мельников А.А. 144
Микушина Ю.В. 242
Милонов А.С. 29
Милославский Д.Г. 94
Миронов О.А. 215
Мироненко А.А. 140
Мисюркеева Т.Н. 264
Миттова И.Я. 87, 116, 142, 154
Михайленко Н.Ю. 105
Михайлов С.А. 27
Михайловская З.А. 56, 120, 129
Могнонов Д.М. 49, 235
Молонова С.Б. 270
Морозов В.А. 128
Моронцев А.А. 98
Мохоева В.Э. 218
Мошкова Ю.П. 199
Мункоева В.А. 217
Мычинко М.Ю. 85

Наурызова С.З. 118
Нгуен В.Х. 222
Невский А.В. 144
Нефедова Н.В. 78, 190, 192, 195
Низомов И.М. 91
Никитина А.А. 120
Никифоров И.В. 89
Нимаева Б.Б. 273
Николаев А.И. 231
Новоторкина Д.А. 162

Остроушко А.А. 27, 45, 286
Оюн Б.Э. 123
Очиров О.С. 121

Павлова К.А. 220
Панасенко А.Е. 160
Парфенова Ю.В. 272
Пахнутова Е.А. 124
Пелипенко Д.И. 142
Пентин М.А. 126
Пермякова А.Е. 45

Петров Л.А. 242
Петров А.Ю. 78, 190, 192, 195
Петрова Д.А. 2 89, 128
Петрова С.А. 113
Пешнев Б.В. 222, 231
Пимошина М.Н. 220, 238
Пирогова В.В. 225
Платонова Д.С. 223
Попова С.А. 218
Пронина Е.С. 116
Пузенко В.С. 70
Пузырев И.С. 166
Пыжов А.М. 225
Пыренкова М.А. 199
Пьянкова Д.В. 129
Пятов И.С. 175

Раднаева В.Д. 273
Раднаева Д.Д. 275
Раднаева Э.Л. 17
Разуваева Я.Г. 277
Рандалова Т.Э. 290
Рахмонов С.Р. 91
Роговой М.С. 162
Ромаденкина С.Б. 207, 215, 281
Руденко А.А. 244
Русаков А.И. 80, 130
Русских О.В. 45
Рябова М.Ю. 139

Савина А.А. 13, 24, 37, 58
Савон А.Е. 89
Садриева А.Г. 132
Салчак С.М. 277
Самигуллина Р.Ф. 101
Самсонов А.А. 116, 142, 154
Самусь М.А. 133
Сангадиев С.Ш. 135
Сандитов Д.С. 135
Сарсацкая А.С. 279
Сахарова А.А. 282
Сверчков А.А. 281
Семенов А.П. 39, 47
Сенина М.О. 137
Селищев Д.С. 158
Сизых М.Р. 197, 217
Симонова А.А. 107
Синицин С.А. 78, 192
Синицын Д.А. 225
Скуднев В.Ю. 139, 140, 171
Сладкопевцев Б.В. 116, 142, 154
Слабодюк А.Б. 160
Слижов Ю.Г. 124
Смирнов Д.В. 144
Смирнова З.И. 168
Смирнягина Н.Н. 29, 35, 39, 47
Советкин Н.В. 264
Соколова Е.С. 207
Солиев Л. 91, 146, 149, 152
Соловьева А.А. 154
Соловьева М.В. 156
Соловьева М.И. 158
Солодовников С.Ф. 13, 24, 31, 37, 41
Солодовникова З.А. 24, 31, 37, 41
Спиридонова Т.С. 24, 37, 58
Станкова А.В. 227
Стельмах С.А. 82, 121
Стенина И.А. 43
Стефанович С.Ю. 41, 89, 128
Струкова Л.Н. 246
Струкова М.Н. 246
Субанаков А.К. 12, 80
Сячинова Н.В. 270, 272

Тананаев И.Г. 7
Тарасова Н.А. 53
Тараскин В.В. 284, 288
Тармаев Д.В. 264
Тарый-оол Ш.Э. 229
Терентьева В.Б. 231
Токарь Э.А. 160

Томина Е.В. 70
Тон В.А. 211
Тонкушина М.О. 286
Торховский В.Н. 231
Третьяков Н.Н. 142
Трифонова О.М. 60, 132
Туленин С.С. 162
Тумурова Л.В. 268
Тураев О.Р. 152
Туркин Д.И. 164
Тушинова Ю.Л. 55, 115, 123
Тыхеев Ж.А. 284

Ураханова Л.А. 47
Урбагарова Б.Н. 288
Урусова А.С. 72
Устинов Д.В. 33

Фазылова В.В. 27
Фаттахова З.А. 166
Фаустова Ж.В. 124
Филимонов А.С. 222
Форостяная Н.А. 168

Хабаркова А.Г. 233
Хаглеев А.Н. 235
Хайкина Е.Г. 24, 58, 111
Халмирзаева Д.У. 170
Хамаганова Т.Н. 33, 62
Хамидуллина Н.А. 238
Ханхасаева С.Ц. 61, 229, 240
Хачатрян А.Ш. 140
Холхоев Б.Ч. 10, 76
Хомоксонова Д.П. 237
Хусаинов Р.М. 238

Царькова Н.С. 265
Цыбикова Б.А. 233
Цыбикова С.З. 290
Цыбикова Т.В. 268
Цыренов Д.Б-Д. 39
Цыренов Б.О. 47

Чайникова А.С. 105
Чащин В.А. 190
Череватюк Г.В. 244
Черезова Е.Н. 94
Черепанов В.А. 72, 100
Черных К.В. 37
Чигрин П.Г. 206
Чишкала В.А. 103
Чуркин В.Д. 70

Шадрина О.А. 240
Шалаев А.А. 80, 130
Шалбуев Д.В. 211
Шамрай И.И. 171, 173
Шапкин Н.П. 160
Шапошникова К.В. 175
Шашмурин Ю.Г. 51
Шебзухов А.А. 173
Шендрик Р.Ю. 80, 130
Шестопалова Н.Б. 207
Шимин А.Р. 273
Шишмаков А.Б. 242
Шкерин С.Н. 64
Шульпеков А.М. 177

Юдина Е.А. 286
Юдин В.Н. 37, 41
Юловская В.Д. 175
Юрк В.М. -2 179, 246

Ярославцев А.Б. 43
Яхункина О.А. 181
Ярыгин В.В. 244

Bayarzul U. 248
Byambasuren Ts. 292

Denisov S.A. 15

Enkhmend B. 22
Enkhzul B. 292
Hirazawa H. 21, 22

Jhung S. H. 249
Jonusauskas G. 15

Khongorzul B. 21
Khuukhenkhuu B. 250, 292

Makarova K.N. 249
McClenaghan N.D. 15
Mel'gunov M.S. 249
Munkhjargal Sh. 250

Ochirbat G. 292
Ochirkhuu Ts. 250

Panchenko V.N. 249
Prikhod'ko S.A. 249

Sangaa D. 21, 22
Shabanova E.V. 292
Shiraishi T. 22

Temuujin J. 9, 248
Timofeeva M.N. 249
Tsogbadrakh N. 21

Vasilyeva I.E. 292

Zhu Q. 84

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Баторшин Г.Ш., Тананаев И.Г. Радиоэкология в развитии «зеленой» химии 7

Temuujin J. Value addition of natural minerals and industrial wastes of Mongolia 9

Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф. 3D-печать – технология будущего 10

Субанаков А.К., Базаров Б.Г. Новые семейства двойных боратов одновалентных металлов и РЗЭ: синтез, структура и свойства 12

Савина А.А., Солодовников С.Ф. Аллюодитоподобные молибдаты и вольфраматы щелочных и трехвалентных металлов как основа для создания новых твердых электролитов 13

Jonusauskas G., Denisov S.A., McClenaghan N.D. Energy storage in (supra)molecular compounds 15

Раднаева Э.Л., Банзаракцаев Б.Ц. Загрязнение вод как фактор угрозы экологической безопасности 17

Секция 1
НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Khongorzul B., Tsogbadrakh N., Sangaa D., Hirazawa H. Theoretical study of ferrite nanomaterials 21

Enkhmend B., Sangaa D., Hirazawa H., Shiraishi T. Heat generation ability of $Mg_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ferrite in ac magnetic field 22

Белых Е.П., Савина А.А., Солодовников С.Ф., Асылова С.В., Солодовникова З.А., Спиридонова Т.С., Хайкина Е.Г. Поиск, синтез и строение новых фаз в системах $Na_2ЭO_4$–$Rb_2ЭO_4$–$Sc_2(ЭO_4)_3$ (Э = Mo, W) . 24

Вандышева А.И., Котова И.Ю. Тройные молибдаты серебра, двухвалентных элементов, железа и галлия 26

Гржегоржевский К.В., Фазылова В.В., Михайлов С.А., Ким Г.А., Остроушко А.А. Гибридные надмолекулярные структуры на основе нанокластерных полиоксомолибдатов и красителя Родамина-Б 27

Данжеев Б.А., Милонов А.С., Смирнягина Н.Н. Особенности образования слоев боридов ванадия на поверхности штамповой стали Х12МФ под воздействием электронных пучков в вакууме 29

Гуляева О.А., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф. Области гомогенности сложных молибдатов в системах K_2MoO_4–Na_2MoO_4 и K_2MoO_4–Na_2MoO_4–$NiMoO_4$ 31

Занданова Д.Ж., Устинов Д.В., Хамаганова Т.Н. Термолюминесцентные свойства поликристаллов $Ba_3TR(BO_3)_3$, легированных ионами Dy^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+} 33

Лапина А.Е., Смирнягина Н.Н., Дашеев Д.Э. Тепловые процессы и моделирование образования боридов переходных металлов при электронно-лучевой обработке низкоуглеродистой стали и титанового сплава ВТ-1 35
Спиридонова Т.С., Черных К.В., Кадырова Ю.М., Савина А.А., Солодовников С.Ф., Юдин В.Н., Солодовникова З.А. Тройные серебросодержащие молибдаты и вольфраматы индия и скандия: синтез, строение, функциональные свойства 37
Цыренов Д.Б.-Д., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. Моделирование процесса формирования слоев нанокомпозита TiN–Cu в плазмохимическом реакторе сопряженных вакуумно-дуговых и ионно-плазменных процессов 39
Юдин В.Н., Золотова Е.С., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф., Стефанович С.Ю. Фазообразование в системе Cs_2MoO_4–Na_2MoO_4–$MgMoO_4$, строение и свойства твердых растворов типа аллюодита 41
Кузьмина А.А., Кулова Т.Л., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Использование титаната натрия в отрицательном электроде натрий-ионного аккумулятора 43
Русских О.В., Пермякова А.Е., Остроушко А.А. Синтез и каталитические свойства сложных оксидов $La_{0.9}Me_{0.1}MnO_{3\pm y}$ (*Me* = Na, K, Cs) 45
Цыренов Б.О., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П., Дашеев Д.Э., Ураханова Л.А., Лхасаранов С.А. Плазмохимический синтез фуллеренов C_{60} и C_{70} при атмосферном давлении для модификации минеральных связующих в строительных материалах 47
Аюрова О.Ж., Дашицыренова М.С., Кожевникова Н.М., Корнопольцев В.Н., Могнонов Д.М. Композиционный материал на основе оксифторидного стекла и ПТФЭ 49
Бездетнова А.Е., Шашмурин Ю.Г., Кочнев А.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Тонкопленочный сенсорный элемент на основе PbS, легированный NH_4I, для определения диоксида азота в воздухе 51
Алябышева И.В., Матвеев Е.С., Тарасова Н.А., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Протонпроводящие композиционные материалы на основе $Ba_2In_2O_5$ с добавкой 20–30 мол. % Ba_2InMO_6 (*M* = Nb, Ta) 53
Ангархаев Ж.Д., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г. Фазообразование в системах Cs_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (*R* = Cr, Fe, In, Bi) 55
Аришина К.В., Михайловская З.А. Синтез, структура и свойства твердых растворов $Bi_{13-x}A_xMo_{5-y}B_yO_{34\pm\delta}$ (*A* – Ba, Mn; *B* – Fe, W) 56
Асылова С.В., Савина А.А., Белых Е.П., Спиридонова Т.С., Хайкина Е.Г. Фазообразование в системах $Na_2ЭO_4$–$Rb_2ЭO_4$–$In_2(ЭO_4)_3$ (*Э* = Mo, W) 58

Ахмадеева Л.З., Трифонова О.М., Ахметов И.Г. Новые ингибиторы для производства мономеров 60
Бардамова А.Л., Ханхасаева С.Ц., Дашинамжилова Э.Ц. Получение углерод-силикатных материалов на основе бентонитовой глины 61
Батуева С.Ю., Логвинова А.В., Кожевникова Н.М., Хамаганова Т.Н. Синтез $LiMgSc(MoO_4)_3$ золь-гель методом 62
Беляков С.А., Шкерин С.Н. Потенциальные анодные материалы ТОТЭ на основе замещенного ванадат-молибдата кальция со структурой перовскита 64
Бертасова Н.С., Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К. Изучение фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы из бромидов и молибдатов натрия и цезия и поиск низкоплавкого состава функционального назначения 66
Бобылев А.Е. Композиционный сорбент на основе сульфида свинца для извлечения палладия и серебра из водных растворов 68
Бойков Н.И., Томина Е.В., Чуркин В.Д., Иванова О.В., Пузенко В.С. Микроволновая активация синтеза феррита иттрия, легированного кобальтом 70
Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А. Фазовые равновесия и физико-химические свойства твердого раствора $YFe_{1-x}Co_xO_3$ в системе Y–Fe–Co–O 72
Бузгон Е.А., Губанова Т.В., Гаркушин И.К. Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na || Cl, VO_3, CrO_4 73
Бурчаков А.В., Егорова Е.М., Кондратюк И.М. Фазовый комплекс системы Li, K || F, CrO_4 75
Буинов А.С., Холхоев Б.Ч. Композиционные материалы на основе хитозана и поливинилпирролидон-стабилизированного графена 76
Говоруха Е.Р., Нефедова Н.В., Петров А.Ю., Синицин С.А., Ванчурин В.И. Новые функциональные материалы на основе структурно-модифицированных оксидов переходных металлов 78
Васильковский А.О., Русаков А.И., Шендрик Р.Ю., Шалаев А.А., Субанаков А.К. Люминесценция монокристаллов BaClI: Eu^{2+} 80
Горенская Е.Н., Бурдуковский В.Ф. Получение графеновых материалов с REDOX-активными фрагментами для электродов суперконденсаторов 81
Григорьева М.Н., Стельмах С.А. Токсичность замещенных полигуанидинов по отношению к теплокровным животным 82
Городецкий Р.С., Zhu Q., Захарова Г.С. Гидротермальный синтез, морфология и свойства нанокомпозита V_2O_3@C 84

Головачев И.Б., Мычинко М.Ю., Волкова Н.Е. Кристаллическая структура и электротранспортные свойства сложного оксида $Sm_{1.875}Ba_{3.125}FeO_{3-\delta}$ 85
Гроссман В.Г., Базаров Б.Г. Тройные молибдаты в системах Tl_2MoO_4–$R_2(MoO_4)_3$–$A(MoO_4)_2$ (R = Al, Cr, Fe; A = Zr, Hf) 86
Гусенкова Д.А., Миттова И.Я., Кострюков В.Ф. Термооксидирование InP в присутствии $BiPO_4$, вводимого через газовую фазу 87
Дейнеко Д.В., Никифоров И.В., Савон А.Е., Петрова Д.А., Стефанович С.Ю., Лазоряк Б.И. Новые люминофоры $Ca_8MgGd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ 89
Рахмонов С.Р., Солиев Л., Низомов И.М. Фазовые равновесия и растворимость в системе Na_2CO_3–$NaHCO_3$–NaF–H_2O при 25°C..... 91
Дудина Е.С., Медведева К.А., Милославский Д.Г., Готлиб Е.М., Черезова Е.Н. Эпоксиуретановые полимеры, получаемые с использованием циклокарбонатов растительных масел 94
Евченко А.В., Дмитриев В.В., Клименко Н.Н., Делицын Л.М. Перспективы использования отходов промышленности и природного кремнеземсодержащего сырья для синтеза вспененных материалов 96
Жигарев В.А., Моронцев А.А., Гусева М.А., Грингольц М.Л. Синтез новых фторсодержащих полинорборненов 98
Зубаткина Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Кристаллическая структура и физико-химические свойства индивидуальных соединений в системе Gd–Sr–Fe–O 100
Иванова И.В., Бакланова И.В., Самигуллина Р.Ф. Синтез, кристаллохимические и спектроскопические свойства $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$.... 101
Кислица М.В., Геворкян Э.С., Чишкала В.А. Высокоэффективное компактирование нанопорошков электроконсолидацией 103
Клименко Н.Н., Михайленко Н.Ю., Чайникова А.С., Закалашный А.В. Биопозитивные высококремнеземистые материалы строительного назначения 105
Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А., Симонова А.А. Синтез и исследование ионообменных свойств композитных мембран на основе полисурьмяной кислоты и поливинилового спирта 107
Кружков Д.А., Каймиева О.С. Синтез висмут-, стронций- и никель-замещенных манганитов лантана 109
Кучанский П.В., Котова И.Ю., Хайкина Е.Г. Синтез новых фаз в системах с участием вольфраматов натрия, двухвалентных элементов, скандия и индия 111

Левина А.А., Богдан Н.О., Каймиева О.С., Петрова С.А. Структурные и функциональные характеристики висмут- и вольфрамзамещенных твердых растворов на основе ниобата лантана 113
Логвинова А.В., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Доржиева С.Г., Базарова Ж.Г. Тройные молибдаты $K_5RZr(MoO_4)_6$ (*R* = Al, Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi): синтез и свойства 115
Миттова И.Я., Пронина Е.С., Самсонов А.А., Сладкопевцев Б.В. Кинетика термооксидирования InP в присутствии хемостимулятора-модификатора $Mn_3(PO_4)_2$, вводимого через газовую фазу 116
Наурызова С.З., Жарасова Ж.М., Законова А.Е., Елигбаева Г.Ж. Модифицированные полимерные материалы многофункционального назначения на основе углеводородного сырья 118
Никитина А.А., Аришина К.В., Михайловская З.А. Синтез, кристаллическая структура и аттестация низкосимметричных молибдатов висмута состава $Bi_{13-x}A_xMo_{5-y}B_yO_{34\pm\delta}$ (*A* – Ba; *B* – V, Co) 120
Очиров О.С., Стельмах С.А. Синтез и исследование полимерных гидрогелей на основе полигуанидинов и формальдегида 121
Оюн Б.Э., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г. Фазовые соотношения в системах Cs_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$–$Hf(MoO_4)_2$ (*Ln* = Nd, Sm, Tb, Er)..... 123
Пахнутова Е.А., Макарычева А.И., Фаустова Ж.В., Слижов Ю.Г. Применение кремнеземов с привитыми слоями хелатов переходных металлов для сорбционного концентрирования летучих органических соединений 124
Пентин М.А., Кошелева Е.В., Блинова Т.А., Ананченко Б.А. Композиционные сульфидпроводящие твердые электролиты 126
Петрова Д.А., Дейнеко Д.В., Морозов В.А., Стефанович С.Ю., Лазоряк Б.И. Влияние катионов свинца на строение и свойства витлокитоподобных ванадатов 128
Пьянкова Д.В., Михайловская З.А. Материалы на основе допированных молибдатов кальция и молибдатов висмута 129
Русаков А.И., Васильковский А.О., Шендрик Р.Ю., Шалаев А.А. Сцинтилляционные монокристаллы BaBrI, активированные ионами Eu^{2+}..... 130
Садриева А.Г., Трифонова О.М., Ахметов И.Г. Каучук для синтеза АБС-пластика 132
Самусь М.А., Красицкая С.Г., Грибова В.В., Баланов М.И. Сорбенты на основе полиметалофенилсилоксанов: структура, способ получения, свойства..... 133
Сангадиев С.Ш., Машанов А.А., Сандитов Д.С. Коэффициент поперечной деформации и параметр Грюнайзена стеклообразных материалов 135

Сенина М.О., Лемешев Д.О. Синтез порошка алюмомагнезиальной шпинели для прозрачной керамики 137
Скуднев В.Ю., Рябова М.Ю., Гиренко Е.Е., Бузько В.Ю. Ресурсосберегающая технология получения наноразмерных порошков литий-кобальт-цинкового феррита 139
Скуднев В.Ю., Мироненко А.А., Хачатрян А.Ш., Бузько В.Ю. Энергоэффективная технология получения керамик BSCCO 140
Сладкопевцев Б.В., Самсонов А.А., Третьяков Н.Н., Пелипенко Д.И., Миттова И.Я. Формирование функциональных наноразмерных пленок в процессе термооксидирования $A^{III}B^{V}$ с магнетронно нанесенными слоями (V_2O_5 + MnO_2) 142
Смирнов Д.В., Киселев Б.Р., Мельников А.А., Невский А.В. Влияние стеаратов металлов на триботехнические показатели стальной пары трения 144
Солиев Л., Гуломзода Н.Х., Джумаев М.Т. Фазовый комплекс системы Na, Ca || SO_4, Cl–H_2O при 0 и 25°C 146
Солиев Л., Джумаев М.Т., Джабборов Б.Б. Строение диаграммы фазовых равновесий в системе Na, Ca || CO_3, HCO_3–H_2O при 0 и 25°C 149
Солиев Л., Джумаев М.Т., Тураев О.Р. Диаграмма растворимости системы Na_2SO_4–Na_2CO_3–$NaHCO_3$–H_2O при 0°C 152
Соловьева А.А., Сладкопевцев Б.В., Самсонов А.А., Костенко П.В., Миттова И.Я. Формирование диэлектрических пленок в процессе термического оксидирования магнетронно сформированных гетероструктур V_2O_5 / GaP 154
Соловьева М.В., Гордеева Л.Г. Адсорбция паров воды на MOF-801 – перспективном материале для адсорбционных холодильных циклов 156
Соловьева М.И., Ковалевский Н.С., Колобов Н.С., Селищев Д.С. Синтез и исследование самоочищающегося материала на основе текстильных тканей, модифицированных нанокристаллическим TiO_2 158
Токарь Э.А., Шапкин Н.П., Гардионов С.В., Майоров В.Ю., Слабодюк А.Б., Панасенко А.Е. Полимерные лестничные нанокомплексы – полимагнийфенилсилоксаны 160
Туленин С.С., Новоторкина Д.А., Роговой М.С., Марков В.Ф. Получение тонких пленок $CuInS_2$ из водных растворов для солнечных преобразователей 162
Туркин Д.И., Базуев Г.В. Синтез магнитоэлектриков на основе $CaBaCo_4O_7$, кристаллическая структура и магнитные свойства 164
Фаттахова З.А., Пузырев И.С., Андрейков Е.И., Захарова Г.С. Получение и изучение механизма формирования композита диоксид титана / углерод 166

Форостяная Н.А., Смирнова З.И., Маскаева Л.Н. Образование твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ в процессе твердофазной диффузии свинца в пленках CdS 168
Халмирзаева Д.У., Макарова А.Э., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я. Кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия оксидов общего состава $Me_{1-x}Ln_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (*Me* = Ba, Sr; *Ln* = Pr, Sm) 170
Шамрай И.И., Скуднев В.Ю., Каликинцева Д.А., Мартыненко И.О., Бузько В.Ю Ресурсосберегающая технология получения нанопорошков никель-цинкового феррита с заданными свойствами 171
Шамрай И.И., Коротких О.В., Василиади Р.В., Шебзухов А.А., Бузько В.Ю. Ресурсосберегающая технология получения нанокомпозитов на основе Fe_3O_4 173
Шапошникова К.В., Пятов И.С., Юловская В.Д. Полимерматричные композиционные материалы на эластомерном связующем, включающие волоконные наполнители на основе углерода и базальта 175
Шульпеков А.М. СВС-покрытия для высокоэффективных пленочных электронагревателей 177
Юрк В.М., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Фотодетекторы на основе тонких пленок селенида свинца 179
Яхункина О.А., Губанова Т.В., Гаркушин И.К. Изучение фазовых равновесий трехкомпонентной системы из хлорида, бромида и метаванадата натрия 181

Секция 2
СОВРЕМЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАЦИОНАЛЬНОГО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ И ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Архипова М.А., Алексеева Е.Н., Антропова И.Г. Термохимическое разложение алюмосиликатного сырья Калюмного месторождения 185
Беденко С.П., Егорова Е.В., Листарова С.В. Разработка экологически безопасных процессов получения кислородсодержащих органических соединений из возобновляемых источников сырья 187
Бирюков А.И., Воробьева Д.А. Переработка медьсодержащих отработанных травильных растворов с помощью процессов цементации 189
Винникова С.А., Говоруха Е.Р., Антонюк М.Н., Петров А.Ю., Дьяконов В.А., Чащин В.А., Нефедова Н.В. Каталитическая термодеструкция озона 190
Винникова С.А., Нефедова Н.В., Петров А.Ю., Синицин С.А., Ванчурин В.И. Применение материалов и технологий «зеленой химии» для разработки адаптивных необслуживаемых систем каталитической газоочистки 192

Гайдуков Е.Н., Колесников А.В. Влияние флокулянтов на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений лантана …… 194
Говоруха Е.Р., Винникова С.А., Леонова А.С., Петров А.Ю., Нефедова Н.В. Каталитическая нейтрализация технологического озона 195
Доржиева О.У., Сизых М.Р., Батоева А.А. Изучение возможности использования высокочастотного ультразвука в процессах обезжелезивания подземных вод 197
Дяминова Е.С., Пыренкова М.А., Мошкова Ю.П., Марянина Е.В. Экологические аспекты производства полимеров в ПАО «Казаньоргсинтез» 199
Елохов А.М. Систематический подход к разработке экстракционных систем на основе поверхностно-активных веществ 201
Загибалова К.М., Гаркушева Н.М., Матафонова Г.Г. Очистка и обеззараживание воды с использованием ксеноновой лампы 202
Захаров И.В. Биоразлагаемый упаковочный материал на основе возобновляемого сырья 204
Кириченко Е.А., Чигрин П.Г. Перспективные катализаторы окисления сажевых частиц, полученные растворными методами …….. 206
Красулина А.А., Соколова Е.С., Ромаденкина С.Б., Шестопалова Н.Б. Адсорбция фенола горючими сланцами Коцебинского месторождения 207
Кривошеева В.Л., Будаева А.Д., Антропова И.Г. Физико-химические основы получения органоминеральных удобрений из отходов угледобычи и минерального сырья Бурятии …….. 209
Леонова Е.Г., Шалбуев Д.В., Тон В.А., Алехина В.А., Ехренова А.В., Баданов В.В. Ресурсосберегающие технологии переработки шкур животных на территории Бурятии 211
Лукоянов И.А. Получение топливных добавок из глицерина и ацетона в присутствии цеолитоподобных кислотных катализаторов 213
Миронов О.А., Ромаденкина С.Б., Лобанков Е.В. Получение сланцевых каталитических систем для нефтехимической промышленности на основе золы сланца 215
Мункоева В.А., Сизых М.Р., Батоева А.А. Фотохимическая деструкция азокрасителей на примере метилового оранжевого 217
Мохоева В.Э., Попова С.А., Матафонова Г.Г. Деструкция атразина в фентоноподобной системе с использованием УФ эксилампы 218
Пимошина М.Н., Махоткин А.Ф., Махоткин И.А., Павлова К.А. Разработка высокоэффективных аппаратов абсорбции формальдегида в производстве формалина 220

Нгуен В.Х., Филимонов А.С., Лисман Е.С., Марченкова Я.Ю., Пешнев Б.В. Получение высокопористых сорбентов окислительной активацией углеродных материалов 222
Платонова Д.С., Адеева Л.Н. Гуминовый сорбент из сапропеля для очистки сточных вод 223
Синицын Д.А., Пирогова В.В., Джахьянова А.Ж., Пыжов А.М. Рентгенозащитный материал на основе отходов производств энергонасыщенных веществ 225
Станкова А.В., Денисова С.А., Елохов А.М. Разработка экстракционных систем на основе оксиэтилированных нонилфенолов для концентрирования ионов металлов 227
Тарый-оол Ш.Э., Дашинамжилова Э.Ц., Ханхасаева С.Ц. Железосодержащие материалы на основе природного монтмориллонита: получение и каталитические свойства 229
Терентьева В.Б., Николаев А.И., Торховский В.Н., Пешнев Б.В., Воробьев С.И., Конькова Н.А., Арнацкий Г.А. Механохимическая активация нефти и тяжелых нефтяных остатков 231
Хабаркова А.Г., Цыбикова Б.А., Батоева А.А. Фотохимическое окисление мышьяка (III) в водных растворах с использованием пероксида водорода 233
Хаглеев А.Н., Аюрова О.Ж., Могнонов Д.М., Буянтуев С.Л. Изменение контактных свойств пленок ПТФЭ, модифицированных в низкотемпературной плазме тлеющего разряда 235
Хомоксонова Д.П., Кашкак Е.С., Антропова И.Г. Термодинамическое моделирование системы MoS_2–$MgCO_3$–O_2 237
Хамидуллина Н.А., Хусаинов Р.М., Пимошина М.Н. Разработка перспективных экологически безопасных ударных воспламенительных составов 238
Шадрина О.А., Ханхасаева С.Ц., Дашинамжилова Э.Ц. Фотоокислительная деструкция органических загрязнителей в присутствии Fe-содержащих слоистых алюмосиликатов 240
Шишмаков А.Б., Корякова О.В., Микушина Ю.В., Петров Л.А. Деструкция небеленой сульфатной целлюлозы в солянокислой атмосфере как способ получения порошковой целлюлозы 242
Ярыгин Д.В., Лим Л.А., Руденко А.А., Гулая Ю.В., Дворницин А.А., Череватюк Г.В. Нефтесорбенты на основе полиэтилена 244
Газимуллина А.Р., Юрк В.М., Струкова Л.Н., Струкова М.Н. Разработка технологии получения цеолитов из золы уноса угольных ГРЭС 246
Bayarzul U., Temuujin J. Preparation of glass-ceramics from waste materials 248

Makarova K.N., Timofeeva M.N., Prikhod'ko S.A., Panchenko V.N., Mel'gunov M.S., Jhung S.H. Synthesis of 1, 5-benzodiazepine from o-phenylenediamine and acetone in the presence of Fe-mmm-2 and Fe-vsb-5 249
Ochirkhuu Ts., Munkhjargal Sh., Khuukhenkhuu B. Ftir spectrum of compound heavy metal and organic matter under the electrokinetic processes in the contaminated soil 250

Секции 3
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ. ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ И СОСТОЯНИЯ БИОСИСТЕМ. ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

Аюшеева Д.М. Геоэкологические проблемы трансграничной реки Селенга 255
Базарсадуева С.В. Жирнокислотный состав глубоководных байкальских амфипод из района нефтепроявлений озера Байкал 257
Бардаханова М.С. Фармакогностичекий анализ *Artemisiae sacrori herba* 259
Дыленова Е.П., Жигжитжапова С.В. Исследование терпеновых соединений полыни якутской травы и полыни холодной травы 260
Долинская Е.М. Изучение динамики ночной миграционной активности гидробионтов в озере Байкал дистанционным методом 262
Дамдинова Т.Ц., Советкин Н.В., Мисюркеева Т.Н., Тармаев Д.В. Условия съемки и качество цифровых изображений в цветометрии 264
Воронина О.А., Царькова М.С., Зайцев С.Ю. Межфазная тензиометрия как универсальный метод анализа биологических жидкостей 265
Кондратьева Е.М. Проект «Малая мониторинговая точка» 266
Максимов А.А., Тумурова Л.В., Цыбикова Т.В. Ускоренное определение альфа-PVP в моче с использованием жидкостной микроэкстракции 268
Молонова С.Б., Гончарова Н.В., Сячинова Н.В. Исследование свойств растительных экстрактов, полученных из низкосортного сырья физико-химическими методами 270
Парфенова Ю.В., Гончарова Н.В., Сячинова Н.В. Исследование физико-коллоидных свойств экстрактов, полученных из низкосортного сырья 272
Раднаева В.Д., Дамдинова Т.Ц., Шимин А.Р., Нимаева Б.Б. Совершенствование метода определения концентрации оксида хрома в водном растворе хромового дубителя 273
Раднаева Д.Д. Оценка экологического состояния водных ресурсов на территории Гусиноозерского промышленного узла 275

Салчак С.М., Аракчаа К.Д., Разуваева Я.Г. Геохимия и бальнеология аржаана Ажыг-Суг Республики Тыва 277
Сарсацкая А.С. Тезиографический метод оценки состояния окружающей среды 279
Сверчков А.А., Ромаденкина С.Б., Земляков А.Ю. Использование экологичных материалов в битумных эмульсиях для дорожного строительства 281
Сахарова А.А., Баторова Г.Н., Ангархаева Б.Б. Влияние деятельности свинокомплекса «Восточно-Сибирский» на поверхностные воды Заиграевского района 282
Тыхеев Ж.А., Тараскин В.В., Дыленова Е.П. Особенности накопления сайкосапонинов в корнях *Bupleurum scorzonerifolium* Willd. флоры Центральной Азии 284
Тонкушина М.О., Юдина Е.А., Остроушко А.А., Косинская Л.Л. Физико-химический анализ образцов археологической охры культур каменного века 286
Урбагарова Б.М., Тараскин В.В. Исследование количественного содержания хромонов *Saposhnikovia divaricata* (Turcz.) Schischkin 288
Цыбикова С.З., Рандалова Т.Э. Фармакогностический анализ полыни клейковатой травы (*Artemisiae subviscosae Herba*) 290
Ochirbat G., Enkhzul B., Byambasuren Ts., Shabanova E.V., Vasilyeva I.E., Khuukhenkhuu B. The study of forms of heavy metals in Ulaanbaatar surface soil by aas methods 292
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ..... 295

Научное издание

ЭКОЛОГОБЕЗОПАСНЫЕ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

Материалы III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием (Улан-Удэ, 18–20 мая 2017 г.)

Статьи печатаются в авторской редакции

Компьютерная верстка А.А. Савиной, Т.С. Спиридоновой
В оформлении обложки использовано фото В.И. Урбазаева

Подписано в печать 11.05.2017. Формат 60×84 1/16.
Усл. печ. л. 8,1. Уч.-изд. л. 17,8. Тираж 200. Заказ 3.

Редакционно-издательский отдел
Издательства БНЦ СО РАН
670047 г. Улан-Удэ,
ул. Сахьяновой, 8.

Отпечатано в типографии
Издательства БНЦ СО РАН
670047 г. Улан-Удэ,
ул. Сахьяновой, 6.