НАНОТЕХНОЛОГИИ: наука и производство № 1 2015

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ISSN 2306-0581

СОДЕРЖАНИЕ

О.В. МОСИН, И. ИГНАТОВ РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ ФОТОПРЕОБРАЗУЮЩЕГО ТРАНСМЕМ- БРАННОГО БЕЛКА БАКТЕРИОРОДОПСИНА	2
И. ИГНАТОВ, О.В. МОСИН МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИРОДНОГО ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕ- РАЛА ШУНГИТА С ВОДОЙ	14
М.А. Микитаев, Г.В. Козлов, А.К. Микитаев Смеси полиэтилентерефталат/полибу-тилентерефталат как естественные нанокомпо- зиты	27
С.Н. Хаджиев, В.Ф. Третьяков, А.М. Илолов, Талышинский Р.М. Влияние наностуктуры катализатора на проявление индукции в гетерогенном ката- лизе	33
В.В. Воробъев, Ю.Н. Осин, М.А. Ермаков, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, А.Л. Степанов Дифракция отраженных электронов от нанопористого кремния, сформированного низкоэнергетической имплантацией ионами серебра	42
В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь Синтез пленок титан (IV) оксида с фотокаталитическими свойствами	53
Ю.В. Воробьев, А.Б. Килимник, А.В. Дунаев Механохимические процессы в углеводородах	66
Н.В. КАМАНИНА АНАЛИЗ ТЕНДЕНЦИИ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ВЛИЯНИЯ БИО-ОБЪЕКТОВ, В СРАВНЕНИИ С НАНО- ОБЪЕКТАМИ, НА ИЗМЕНЕНИЕ ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ	70
А.А. РЕВИНА, Л.Н. ПАТРИКЕЕВ, А.Б. РУДАКОВА, С.А. БУСЕВ ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОУГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЧ ЗОЛОТА	75

ООО «Издательский Дом «Деловая Пресса», ИП Левлюх Ю.А.	
Редактор составитель: И. П. Фатаев	
Телефон редакции: 8-903- 721-28-31	
E-mail: <i>pressa.ru@mail.ru</i>	
Подписка по каталогу агентства: «РОСПЕЧАТЬ» индекс 82365	
Формат 60х90 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 300 экз.	
Отпечатано в типографии: МИСиС,	
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, Тел. (495) 236-76-17	

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ ФОТОПРЕОБРАЗУЮЩЕГО ТРАНСМЕМБРАННОГО БЕЛКА БАКТЕ-РИОРОДОПСИНА

О.В. Мосин¹, И. Игнатов²

¹ НПО «Новые Технологии», 105275, Москва, просп. Буденного, 53, Россия ² Научно-исследовательский центр медицинской биофизики (НИЦ МБ), 1111, Н. Коперника ул., 32, София, Болгария

Аннотация: Разработана технология получения и выделения природного фотопреобразующего трансмембранного белка бактериородопсина (БР) (выход 8–10 мг, х.ч. 92 %), способного преобразовывать световую энергию в электрохимическую энергию генерируемых протонов Н⁺ и АТФ. Полученные данные важны для наноиндустрии новых отечественных фотопреобразующих наноматериалов на основе наноплёнок из БР и биомолекулярной электроники.

Ключевые слова: *Halobacterium halobium ET 1001*, бактериородопсин, биосинтез, нанопленки, биомолекулярная электроника

Введение

Бактериородопсин (БР) выделен из клеточной мембраны фотоорганотрофной галобактерии *Halobacterium halobium* в 1971 г. [1]. Он представляет собой хромопротеид с молекулярной массой $M_r = 26,7$ кДа, содержащий в качестве хромоформной группы эквимолекулярную смесь 13-*цис*- и 13*транс*-ретинольного С₂₀-каротиноида – аналога витамина А, связанного альдиминной связью с остатком лизина-216 [2].

БР в центре внимания био- и нанотехнологии благодаря своей высокой светочувствительности и разрешающей способности, и используется в молекулярной биоэлектронике как природный фотохромный материал для управляемых светом или электрическими импульсами модулей компъютерных и оптических систем [3]. Кроме того, БР привлекателен как модельный объект для изучения функционально-структурных свойств фотопреобразующих белков в составе искусственных нативных энерго- и фотопреобразующих мембран и нанопленок [4].

Природные фотопреобразующие наноматериалы на основе БР также важны для бионанотехнологии, микроэлектроники и биофотоники [5]. БР-содержащие нанопленки, полученные на основе пурпурных мембран (ПМ) галобактерий могут использоваться в качестве компонента в биомолекулярной электронике и в вычислительной технике. Нанопленки на основе молекул БР получены и исследованы в нашей стране в рамках проекта "Родопсин", в ходе которого была продемонстрирована эффективность и перспективы использования наноматериалов "Биохром" в качестве фотохромных материалов для голографической записи и микроэлектронных устройств [6]. Эти наноматериалы обратимо изменяют свою структуру в ответ на физические воздействия и генерируют два дискретных состояния, подающихся измерению спектральными методами. Это определяет их использование в качестве логических вычислительных систем. Так, на основе БР был сконструирован фоторецептор с микроэлектродом из SnO₂, состоящий из 64 ячеек (пикселей), размером 2,5×2,5 мм и напряжением 0,3–0,7 В. Для преобразования сигналов слабый ток элементов (3–10 нА) усиливается до достижения) значения напряжения) от 1 до 10 В и затем подается на светоизлучающие диоды [7]. Данная конструкция свидетельствует о возможности интеграции БР в современные микроэлектронные системы.

Основной задачей при изготовлении БРсодержащих нанопленок является ориентация ПМ в образцах, между гидрофобными и гидрофильными средами. Как правило, для улучшения характеристик БР-содержащих пленок, используется несколько слоев ПМ, которые наносятся на поверхность полимерного носителя - подложки и высушиваются в определенных условиях с сохранением своей природной структуры [8]. Подложка, на которой сформирован препарат, изготавливается из натуральных и синтетических полимеров, гидрогелей, стекла, керамики, металлов и может быть электропроводящей, многослойной с функциональными подслоями и т.д. Наилучшие технические показатели достигаются при изготовлении нанопленок на основе желатина [9]. Это позволяет добиться высокой концентрации БР (до 50 масс.%) в нанопленках и избежать агрегации фрагментов ПМ и разрушения БР в процессе изготовления. Встроенные в желатиновую матрицу фрагменты ПМ с БР долговечны (время жизни ~10⁴ часов) и устойчивы к воздействию многих факторов в процессе изготовления и эксплуатации (колебания температуры, интенсивное воздействие светом с помощью лазера и др.) [10]. В процессе высыхания ПМ укладываются друг на друга, ориентируясь в плоскости подложки; слой высохших ПМ толщиной 1 мкм содержит ~200 монослоев. При освещении в нанопленках генерируется электрический потенциал 100-200 мВ, совпадающий с величиной мембранного потенциала живой клетки.

Большой научно-практический интерес к получению образцов БР для конструкции нанопленок, определил цель настоящей работы, связанной с разработкой технологии получения и выделения чистого БР в микропрепаративных количествах с сохранением природной структуры.

Экспериментальная часть Продуцент БР

В качестве продуцента БР использовали каротиноидсодержащий штамм фотоорганотрофных галобактерий Halobacterium halobium ET 1001, полученный из коллекции культур МГУ. Штамм модифицирован селекцией отдельных колоний на твердой (2 %) агар) пептоновой среде с 4,3 моль/л NaCl. Для выращивания использовали синтетическую среду (г/л): *D*,*L*-аланин – 0,43; *L*аргинин – 0,4; D,L-аспарагиновая кислота – 0,45; L-цистеин – 0,05; L-глутаминовая кислота – 1,3; L-глицин – 0,06; D,L-гистидин – 0,3; D,L-изолейцин – 0,44; L-лейцин – 0,8; Lлизин – 0,85; D,L-метионин – 0,37; D,Lфенилаланин 0,26; *L*-пролин 0,05; *D*,*L*-серин 0,61; D,L-треонин 0,5; L-тирозин 0,2; D,Lтриптофан 0,5; *D*,*L*-валин – 1,0; АМФ – 0,1; УΜΦ – 0,1; NaCl – 250; MgSO₄7H₂O – 20; KCl − 2; NH₄Cl − 0,5; KNO₃ − 0,1; KH₂PO₄ − 0,05; K₂HPO₄ – 0,05; Na⁺-цитрат – 0.5; MnSO₄:2H₂O - 3^{-10⁻⁴; CaCl₂⁻⁶H₂O - 0.065; ZnSO₄⁻⁷H₂O -} 410^{-5} ; FeSO₄7H₂O - 510⁻⁴; CuSO₄5H₂O -5⁻10⁻⁵; глицерин – 1,0; биотин – 1,0⁻⁴; фолиевая кислота – 1,5⁻10⁻⁴; витамин В₁₂ – 2,010⁻⁵. Ростовую среду автоклавировали 30 мин при 0,5 атм, рН доводили 0,5 М КОН до рН = 6,5-6,7. Выращивание проводили в колбах Эрленмейера, вместимостью 500 мл (объем реакционной смеси 100 мл) 4-5 сут при 35-37 °C в условиях интенсивной аэрации на орбитальном шейкере " Biorad 380-S" (Biorad, Венгрия) и освещении монохромными лампами ЛДС-40-2 (40 Вт) (ООО "Альфа-Электро", Россия) (3 лампы освещенностью 1,5 люкс). Последующие операции по выделению БР производились с использованием светозащитной лампы, снабженной оранжевым светофильтром ОРЖ-1Х ("Marbel", Германия).

Выделение фракции пурпурных мембран (ПМ)

Для выделения ПМ биомассу (1 г) промывали дистиллированной водой и осаждали центрифугированием (1500 д, 20 мин). Осадок суспендировали в 100 мл дист. H₂O и выдерживали 3 ч при +4 °С. Реакционную смесь центрифугировали (1500 g, 15 мин), осадок ресуспендировали в 20 мл дист. H₂O и дезинтегрировали ультразвуком (22 кГц, 3×5 мин) в водяной бане со льдом (0 $^{\circ}$ C). Клеточный гомогенат после промывки дист. H₂O суспендировали в 10 мл буфера 125 мМ NaCl, 20 MM MgCl₂, 4 MM Tpuc-HCl, (pH = 8,0), добавляли 5 мкг РНК-азы I (2-3 ед акт.) и инкубировали 2 ч при +40 °C. Затем добавляли 10 мл того же буфера, выдерживали 10-12 ч при +4 °C. Водную фракцию отделяли центрифугированием (1500 g, 20 мин), осадок ПМ обрабатывали 50 % EtOH (5×5 мл) при 0 °C с последующим отделением растворителя. Процедуру повторяли трижды до получения бесцветных промывных вод. Содержание БР в пробах определяли спектрофотометрически на спектрофотометре Beckman DU-6 ("Beckman Coulter", США) в диапазоне длин волн $\lambda = 200-700$ нм по соотношению D_{280}/D_{568} ($\varepsilon_{280} = 1,1.10^5$ и ε_{568} = 6,3 10⁴ М⁻¹ см⁻¹. Выход фракции ПМ, 120 мг (хим. чистота, 80-85 %).

Выделение и очистка БР

Для выделения БР фракцию ПМ (в H₂O) (1 мг/мл) растворяли в 1 мл 0,5 % ДДС-Nа, инкубировали 5-7 ч при 37 °C с последующим центрифугированием (1200 д, 15 мин). Осадок отделяли, к супернатанту добавляли дробными порциями MeOH (3×100 мкл) при 0 °С. выдерживали 14-15 ч при 4 °С и центрифугировали (1200 д, 15 мин). Фракционирование проводили трижды, уменьшая концентрацию 0,5 % ДДС-Na до 0,2 и 0,1 %. Кристаллический БР (8-10 мг) промывали холодной дист. ²H₂O и центрифугировали (1200 д, 15 мин). Пробу белка (5 мг) растворяли в 100 мкл буферного раствора и помещали на колонку, размерами 150×10 мм; неподвижная фаза – Сефадекс G - 200 ("Pharmacia", США) (удельный объем упакованных гранул – 30–40 ед на 1 г сух. сефадекса), уравновешенную буферным раствором, содержащим 0,1 % додецилсульфат натрия (ДДС-Nа) и 2,5 мМ раствор этилендиаминтетрауксусной (ЭТДА) кислоты. Элюирование проводили 1 мМ Трис-HCI буфером (pH = 7,6) со скоростью 10 мл/см².ч. Объединенные белковые фракции подвергали лиофильной сушке, запаивали в стеклянные ампулы (10×50 мм) и хранили в морозильной камере холодильника при -10 °С.

Получение апомембран (АП)

Для получения АП суспензию ПМ (50 мг) в 50 мл 1 моль/л NH₂OH (pH = 6,0) выдерживали 10 ч при перемешивании на ледяной бане (0 ⁰C) при освещении реакционной смеси ксеноновой лампой ДКСТВ-6000 (ОАО "МЭЛЗ", Россия). Осадок отделяли центрифугированием (1000 g, 10 мин), дважды промывали дистиллированной водой и центрифугировали. Фракцию АП растворяли в 2 мл 5 мМ 2-(N-морфолино) - этансульфониламида в 100 мМ NaCl. Для регенерации АП с 13-транс-ретиналем, к 2 мл суспензии АП (2⁻10⁻⁵ М) в кварцевой кювете (10×10 мм) добавляли при перемешивании 0,1 мл 2 мМ раствора 13-транс-ретиналя в МеОН и выдерживали 6-8 ч в темноте при 40 °С. Степень регенерации АП определяли спектрофотометрически по соотношению D_{нат.280} *D_{нат.568}/D_{per.280}D_{per.568}, где <i>D*₂₈₀ и *D*₅₆₈ - поглощение суспензии нативных и регенерированных АП при длинах волн λ = 280 и λ = 568 нм.

Электрофорез БР

Электрофорез проводили в 12,5 % полиакриламидном (ПААГ) геле с 0,1 % додецилсульфатом натрия (ДДС-Nа) в соответствии с протоколом фирмы LKB (Швеция). Для количественного определения содержания белка проводили сканирование прокрашенного в растворе кумасси-голубой R-250 электрофоретического геля на лазерном денситометре Beckman CDS-200 ("Beckman Coulter", CША).

Обсуждение результатов Структура БР

По своей структуре и расположению в клеточной мембране БР относится к интегральным трансмембранным белкам (рис. 1), пронизывающим клеточную мембрану, подразделяемую на три фракции: желтую, красную и пурпурную. Содержащая 75 масс.% БР пурпурная фракция в составе каротиноидов, фосфолипидов (в основном диэфиры фосфоглицерина с небольшим содержанием неполярных липидов и изопреноидов) и воды об-

разует естественные двумерные кристаллы, которые можно исследовать с помощью электронной микроскопии и дифракционных методов анализа [11]. Установлено наличие в молекуле БР семи α-спиральных белковых сегментов, в середине которых симметрично расположена хромофорная часть молекулы в виде остатка ретиналя (рис. 1).



Рисунок 1. Расположение белковой части молекулы БР и остатка ретиналя в клеточной мембране Halobacterium halobium ET 1001 по данным компьютерного моделирования: латинскими цифрами обозначены белковые фрагменты молекулы БР в виде 7 α-спиральных сегментов; русскими цифрами показаны аминокислотные остатки в белковом фрагменте; темным цветом обозначены сегменты, ответственные за связывание остатка ретиналя с белковой частью молекулы БР.

Полипептидная цепь БР состоит из 248 аминокислотных остатков, 67 % которых являются гидрофобными [12], а 33 % – гидрофильными остатками из аспарагиновой и глутаминовой кислотами, аргинина и лизина (рис. 2, *a*). Эти остатки играют важную структурно-функциональную роль в пространственной ориентации α-спиральных сегментов молекулы БР, которая организована в ПМ упорядоченно в виде триммеров со средним диаметром ~0,5 мкм и толщиной ~5–6 нм; каждый триммер окружен шестью другими так, что образуется правильная гексагональная кристаллическая решетка (рис. 2, *б*). Отдельная молекула БР состоит из семи находящихся в конформации α-спирали сегментов (*A*–*G*), расположенных в направлении, перпендикулярном плоскости цитоплазматической мембраны (рис. 2, *в*). Гидрофобные домены представляют собой

трансмембранные сегменты, а гидрофильные домены выступают из мембраны и соединяют отдельные внутримембранные α-

спиральные сегменты белковой части молекулы БР. Наряду с БР в ПМ содержатся липиды, каротиноиды и вода [13].



Рисунок 2. Структура молекулы БР по данным дифракционного анализа: *а* – первичная структура молекулы БР – аминокислоты обозначены латинскими символами, кружками и ромбами показаны функционально-важные аминокислоты – лизин (LYS), аргинин (ARG), аспарагиновая (ASP) и глутаминовая (GLU) кислота, ответственные за пространственную ориентацию α-спиральных сегментов белковой части молекулы и формирование каналов для транслокации протонов Н⁺ через клеточную мембрану; *б* - карта электронной плотности ПМ (в центре обведена отдельная молекула БР): цифрами 1–7 обозначены α-спиральные сегменты молекулы БР: *1* – *А*-сегмент; *2* – *B*-сегмент; *3* – *C*-сегмент; *4* – *D*-сегмент; *5* – *E*-сегмент; *6* – *F*-сегмент; *7* – *G*-сегмент; *в* – пространственная структура молекулы БР

Механизм функционирования БР

БР выполняет функции светозависимого протонного насоса, перекачивающего протоны через мембрану клетки и создающего электрохимический градиент протонов Н⁺ на поверхности клеточной мембраны, энергия которого используется клеткой для синтеза АТФ в анаэробном фотосинтетическом фосфорилировании. При каждом поглощении молекулой кванта света БР обесцвечивается, вступая в цикл фотохимических превращений, в результате происходит высвобождение протона на внешней стороне мембраны и поглощение протона из внутриклеточного пространства. Вследствие этого между внутренней и внешней сторонами цитоплазматической мембраны устанавливается градиент концентрации протонов [14]. Механизм последующего переноса Н⁺ через мембрану клетки включает цепь водородных связей, образованных боковыми радикалами гидрофильных аминокислот. Протонная проводимость обеспечивается в том случае, если белок состоит из двух участков и содержит функциональную фотохромную группу, способную под воздействием кванта света изменять свое микроокружение и последовательно соединять и разъединять участки связывания и переноса Н⁺ через клеточную мембрану. Функции переносчика между двумя белковыми проводниками H⁺, один из которых сообщается с внешней, а другой – с цитоплазматической поверхностью мембраны клетки, выполняет ретиналь, связанный альдиминной связью (как в зрительных пигментах животных) с остатком лизина-216 белкового фрагмента молекулы БР [15]. Ретиналь имеет 13-*транс* - конформацию и располагается в мембранном туннеле между белковыми α - сегментами, блокируя поток протонов. При поглощении кванта света происходит обратимая световая фотоизомеризация 13-*Z*-БР ($\lambda_{\text{макс}}$ = 548 нм) в *all*-*E*-БР ($\lambda_{\text{макс}}$ = 568 нм) [16], инициирующая каскад фото-химических реакций продолжительностью от 3 мс до 1 пс, с образованием промежуточных интермедиантов *J*₆₂₅, *K*₅₉₀, *L*₅₅₀, *M*₄₁₂, *N*₅₆₀ и *O*₆₄₀ с последующим отрывом H⁺ от ретинального остатка БР и его присоединением со стороны цитоплазмы (рис. 3).



Рисунок 3. Схема фотохимического цикла молекулы БР (водная суспензия, pH = 7,2, t = 20 ⁰C): латинские цифры *J, K, L, M, N, O* обозначают спектральные интермедианты БР; ^{*I*}*M* и ^{*II*}*M* – спектральные интермедианты *мета*-бактериородопсина с протонированной и депротонированной альдиминной связью; верхние индексы "*c*" и "*t*" относятся к циклам 13-*цuc*- и 13-*транс*-производных БР; "*L*" и "*D*" – световая и темновая формы БР; нижние индексы соответствуют положению максимума поглощения интермедиаторов фотоцикла (в нм); символами 13-Z и *all*-E показаны изомеры БР.

В процессе фотоизомеризации молекула ретиналя изгибается в мембранном туннеле, формируя канал трансмембранного переноса протонов из цитоплазмы во внешнюю среду, и переносит протон H⁺ с внутренней цитоплазматической мембраны на внешнюю мембрану клетки. При этом протон из ретинального остатка переносится на остаток Асп85, после чего образовавшаяся вакансия заполняется протоном, перешедшим с Асп96. В результате между внутренней и внешней поверхностью мембраны образуется градиент концентрации H⁺, приводящий к тому, что при освещении светом клетки начинают синтезировать АТФ, т.е. преобразуют энергию света в химическую энергию связей. Этот процесс обратим, и в темноте протекает в обратном направлении, когда БР самопроизвольно возвращается в исходную форму [17]. Таким образом, молекула БР ведет себя как фотохромный переносчик с малым временем релаксации – переходом из возбужденного состояния в основное. Оптические и динамические характеристики БР определяются условиями получения ПМ и составом полимерной матрицы.

БР-содержащие ПМ устойчивы к солнечному свету, воздействию кислорода, температуре более чем 80 °С (в воде) и до 140 °С (на воздухе), рН от 1–12, высокой концентрации NaCl (15–20 масс.%), действию большинства ферментов-протеаз, устойчивы к неполярным растворителям типа гексана, но чувствительны к смесям полярных органических растворителей с водой. Эти факторы имеют большое практическое значение для встраивания ПМ в полимерные наноматрицы с сохранением фотохимических свойств.

Биосинтез БР

Технология получения БР заключается в культивировании галобактерий в жидких синтетических средах (с 15–20 масс.% NaCl), содержащих аминокислоты или в природных средах с пептонами – смесями полипептидов и аминокислот, получаемыми из продуктов неполного гидролиза сухого молока или мяса животных под действием

протеолитических ферментов (пепсин, трипсин, химотрипсин), или на белково - витаминном концентрате (БВК) дрожжей. Последующее выделение БР из ПМ производится комбинацией методов физико - химического разделения.

Для биосинтеза БР использовали мутантный каротиноидсодержащий штамм фотоорганотрофных галобактерий H. halobium ET 1001, полученный из коллекции культур МГУ. Штамм модифицирован селекцией отдельных БР-синтезирующих колоний пурпурно-красного цвета на твердой (2 % агар) пептоновой среде с 4,3 моль/л NaCl. Полученный селекцией штамм галобактерий культивировали в пептоновой (контроль) и жидкой синтетической среде, содержащей 18 аминокислот, нуклеотиды, неорганические соли и витамины. Выращивание бактерий проводили при 35-37 °С в течение 3-4 сут. в условиях интенсивной аэрации и освещении монохромными люминисцентными лампами.

По данным суточных измерений оптической плотности (D₆₂₀) построены кривые бактериального роста *H. halobium ET 1001* на синтетической среде, показанные на рис. 4 (кривая 2) относительно контроля (кривая 1) на пептоновой среде. В данных экспериментальных условиях в клетке синтезируется каротиноидсодержащий фиолетовый пигмент, идентифицируемый как природный БР по спектральному соотношению белкового и хромофорного фрагментов молекулы *D*₂₈₀/*D*₅₆₈ = 1,5:1,0. Бактериальный рост в синтетической среде (рис. 4, кривая 2) ингибировался незначительно по сравнению с контролем (рис. 4, кривая 1) в пептоновой среде, что существенно упрощает и удешевляет оптимизацию условий биосинтеза БР. Они заключаются в выращивании галобактерий в синтетической среде при освещении монохромным светом с длиной волны λ = 560 нм в течение 4–5 сут при 35 °C. Существенным преимуществом является то, что в отличие от пептоновой среды, синтетическая среда не содержит в своем составе загрязняющих белковых продуктов, которые могут усложнить последующее выделение и очистку БР.



Рисунок 4. Динамика роста *H. halobium ET 1001* в различных экспериментальных условиях: *1* – пептоновая среда; *2* – комплексная синтетическая среда. Условия выращивания: период инкубации 4–5 сут при 35 ⁰C, освещение монохромным светом с длиной волны λ = 560 нм. В качестве контроля использовали пептоновую среду.

Выделение и очистка БР

Основными этапами получения БР являлись:

• выращивание галобактерии *H. ha- lobium ET 1001* в синтетической среде;

• дезинтеграция клеток и лизис клеточных стенок;

• выделение фракции ПМ;

• очистка ПМ от низко- и высокомолекулярных примесей, клеточной РНК, каротиноидов и липидов;

 растворение ПМ в 0,5 % растворе ионного детергента – додецилсульфата натрия (ДДС-Nа) с образованием микроэмульсии;

• осаждение БР из микроэмульсии MeOH;

• гель-проникающая хроматография (ГПХ) на сефадексе G-200;

• электрофорез в 12,5 % полиакриламидном (ПААГ) геле с 0,1 % ДДС-Na.

Поскольку выделяемый БР локализуется в ПМ, освобождения от низкомолекулярных примесей и внутриклеточного содержимого достигали осмотическим шоком клеток дистиллированной водой на холоде после удаления 4,3 М NaCl и последующим разрушением клеточной оболочки ультразвуком при 22 кГц. Последующую обработку клеточного гомогената ферментом РНК-азой І (активность - 2-3 ед. акт.) проводили для разрушения клеточной РНК. В результате получаются фрагменты ПМ, содержащие БР. Поскольку фракция ПМ наряду с БР в комплексе с липидами и полисахаридами содержит примесь связанных каротиноидов и посторонних белков, применялись специальные методы фракционирования БР без повреждения его природной структуры и диссоциации ретинального остатка. Это существенно усложняло задачу выделения БР с применением методов декаротинизации и делипидизации (удаление каротиноидов и липидов), а также очистки и колоночной ГПХ на сефадексе. Декаротинизация, заключающаяся в многократной обработке суспензии ПМ 50 % EtOH при 0 °C, являлась рутинным, но обязательным этапом, несмотря на значительные потери хромопротеина. Использовалось не менее пяти обработок 50 % EtOH, чтобы получить спектр поглощения суспензии очищенных от каротиноидов (4) и (5) ПМ (степень хроматографической чистоты 80-85 %), показанного на рис. 5 на различных стадиях обработки (*B*) и (*C*) относительно природного БР (*A*). Образование 13ретинальпротеинового комплекса в молекуле БР приводит к батохромному сдвигу в спектре поглощения ПМ (рис. 5, *C*) – основной пик (*1*) при максимуме поглощения λ = 568 нм, вызванный световой изомеризацией хромофора по C₁₃=C₁₄-кратной связи определяется наличием 13-*транс*-ретинального остатка в основной спектральной форме БР₅₆₈, дополнительный малоинтенсивный

пик (2) при λ = 412 нм характеризует незначительную примесь образующейся на свету спектральной формы *мета* - бактериородопсина M_{412} с депротонированной альдиминной связью между остатком 13-*транс*ретиналя и белком, а общий пик (3) при λ = 280 нм определяется поглощением ароматических аминокислот (фенилаланин, тирозин, триптофан) в полипептидной цепи белка (для чистого БР соотношение поглощений D_{280}/D_{568} равно 1,5:1,0).



Рисунок 5. Спектры поглощения суспензии ПМ (в 50 % EtOH (в H₂O)) на различных стадиях обработки: *А* – природный БР; *В* – ПМ после промежуточной обработки; *С* – очищенные от посторонних каротиноидов ПМ. Пик (1) соответствует основной спектральной форме БР₅₆₈, (2) – примесь спектральной формы *мета*-бактериородопина *M*₄₁₂, (3) – общий пик поглощения ароматических аминокислот, (4) и (5) – пики посторонних каротиноидов.

Следующим необходимым этапом являлись фракционирование и хроматографическая очистка белка. Поскольку БР, будучи трансмембранным белком, пронизывает билипидный слой в виде семи α-сегментов, применение сульфата аммония и других традиционных высаливающих агентов не дает положительного результата при выделении БР. Технологическое решение задачи заключалось в переводе БР в растворимую форму за счет коллоидного растворения (солюбилизации) фракции ПМ в 0,5 % ДДС- Na с последующим низкотемпературным осаждением белка MeOH.

Использование в качестве ионного детергента ДДС-Na диктовалось необходимостью максимальной солюбилизации белка в природной биологически-активной форме в комплексе с 13-*транс*-ретиналем с комбинированием стадии делипидизации (очистки от липидов) и осаждения, поскольку БР, солюбилизированный в слабоконцентрированном 0,5 % ДДС-Na, сохраняет спиральную α - конфигурацию [18]. Поэтому отпала необходимость использования органических растворителей ацетона, метанола и хлорофор-ма для очистки от липидов, а делипидизация и осаждение белка совмещались в одну единственную стадию, существенно упроща-ющую фракционирование БР и уменьшающую его потери при выделении. Значительным преимуществом метода является, что БР в комплексе с молекулами липидов и детергента распределяется в надосадочной жидкости, а другие высокомолекулярные при-меси и остатки клеточных мембран – в не-прореагировавшем осадке, легко отделяемом центрифугированием [19]. Фракциониро-вание БР, солюбилизованного в 0,5 % ДДС-Na с его последующим выделением в кристаллическом виде проводилось в три стадии дробным осаждением МеОН при 0 °С, уменьшая концентрацию детергента от 0,5 до 0,2 и 0,1 %. Кристаллический БР (8-10 мг) дважды промывали холодной дистиллированной водой, осаждали центрифугированием и использовали для последующей очистки.

Окончательная стадия очистки БР заключалась в очистке белка от низкомолекулярных примесей методом ГПХ, для чего БРсодержащие фракции дважды пропускали через колонку (150×10 мм) с декстрановым сефадексом G-200, уравновешенную буферным раствором, содержащим 0,1 % ДДС-Na и 2,5 мМ раствор ЭТДА. Суммарные данные по очистке БР от каротиноидов и фосфолипидов показаны в таблице.

Идентификацию БР проводили электрофорезом в 12,5 % ПААГ с 0,1 % ДДС-Nа. Конечную идентификацию БР проводили регенерацией свободных от ретиналя апомембран с 13-*транс*-ретиналем. Полученный продукт подвергали вакуумной сублимационной сушке, запаивали в стеклянные ампулы (10×50 мм) и хранили в морозильной камере холодильника при -10 ⁰С.

Таблица

Образец	Содержание ПМ, моль ПМ/моль БР	Степень очистки от каротиноидов и фосфолипидов, %	Выход БР*, %
Фракция ПМ	20,5	_	_
ПМ после промывки EtOH:			
1 промывка	16,9	65	93
2 промывка	15,1	70	90
3 промывка	14,5	76	88
4 промывка	13,6	81	84
5 промывка	13,2	84	80
БР, перекристаллизованный из МеОН	12,9	86	75
БР после очистки на колонке с сефадек- сом G-200	10,2	92	86

Суммарные результаты по выделению и очистке БР различными методами

* Выход указан в масс.% по отношению к БР, солюбилизированному в 0,5 % ДДС-Na.

Выводы

Согласно разработанной технологии получено 8–10 мг чистого БР (х.ч. 92 %) из 1 г бактериальной биомассы галобактерий, гомогенность, степень очистки и структура которого удовлетворяют требованиям, предъявляемым для конструкции нанопленок и искусственных мембран на основе БР. Для обеспечения более высоких выходов БР необходимо наработать большее количество сырья, что можно легко достичь в лабораторных условиях. Главным достоинством является то, что БР сохраняет природную конфигурацию и способность к фотохимическим превращениям *in vitro*, что важно для дальнейшего использования полученных образцов БР для конструирования БР-содержащих фотопреобразующих нанопленок.

Благодарности. Работа осуществлялась при поддержке Научно-исследовательского центра медицинской биофизики (Болгария), грант № 012.

Список литературы

1. Oesterhelt D., Stoeckenius W. Rhodopsin – like protein from the purple membrane of *Halobacterium halobium* // Nature. 1971. V. 233. № 89. P. 149–160.

2. Мосин О.В., Игнатов И. Фотопреобразующий фотохромный белок бактериородопсин, продуцируемый фотоорганогетеротрофной галобактерией *Halobacterium halobium* // Нанотехника. 2012. № 3(31). С. 68–74.

3. Vought B.W., Birge R.R. Molecular electronics and hybrid computers / B.W. Vought, R.R. Birge 9eds.). in: Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. – New-York: Wiley-Interscience, 1999. P. 477–490.

4. Мосин О.В., Швец В.И., Складнев Д.А., Игнатов И. Синтез [²Н]бактериородопсина, меченного дейтерием по остаткам ароматических аминокислот // Химическая технология, издательство "Наука и технология". – Москва. 2012. № 9. С. 553–564.

5. Shuguang W.U., Ellerby L.M., Cohan J.S. Bacteriorhodopsin encapsulated in transparent sol-gel glass: a new biomaterial // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 115–120.

6. Мосин О. В., Складнев Д. А., Швец В. И., Включение дейтерированных ароматических аминокислот в молекулу бактериородопсина *Halobacterium halobium* // Прикладная биохимия и микробиология. 1999. Т. 35. № 1. С. 34–42.

7. Wang W.W., Knopf G.K., Bassi A.S. Bioelectronic imaging array based on bacteriorhodopsin film, IEEE Transactions on Nanobioscience. 2008. V. 7. № 4. P. 249–256.

8. Weetall H. Retention of bacteriorhodopsin activity in dried sol-gel glass // Biosensors & Bioelectronics. 1996. V. 11. P. 325–333.

9. Seitz A., Hampp N. Kinetic optimization of bacteriorhodopsin films for holographic interferometry // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 30. P. 7183–7192.

10. Downie J., Timucin D.A., Smithey D.T., Crew M. Long holographic lifetimes in bacteriorhodopsin films // Optics Letters. 1998. V. 23. № 9. P. 730–732.

11. Grigorieff N. Electron-crystallographic refinement of the structure of bacteriorhodopsin // Journal of Molecular Biology. 1996. V. 259. P. 393–421.

12. Jap B.K., Maestre M.F., Hayward S.B., Glaeser R.M. Peptide-chain secondary structure of bacteriorhodopsin // Biophys J. 1983. V. 43. № 1. P. 81–89.

13. Ignatov I., Mosin O.V. Studying of phototransformation of light signal by photoreseptor pigments – rhodopsin, iodopsin and bacteriorhodopsin // Nanotechnology Research and Practice. 2014. V. 2. № 2. C. 80–95.

14. Мосин О.В., Игнатов И. Природный фотопреобразующий наноматериал бактериородопсин из *Halobacterium halobium* // Наноматериалы и нанотехнологии. 2012. № 2. С. 47–57.

15. Игнатов И., Мосин О.В. Процесс восприятия света и эволюция зрения у высших животных и человека // Сознание и физическая реальность. 2012. Т. 17. № 10. С. 14–27.

16. Mosin O.V., Ignatov I. The phototransforming photochrome membrane protein bacteriorhodopsin from purple membranes of halobacterium *Halobacterium halobium* // Nanotechnology Research and Practice. 2014. Vol. 1. № 1. C. 43–56.

17. Мосин О.В., Швец В.И., Складнев Д.А., Игнатов И. Биосинтез трансмембранного фотопреобразующего белка [²H]бактериородопсина, меченного дейтерием по остаткам ароматических аминокислот [2,3,4,5,6-²H₅]Phe, [3,5-²H₂]Tyr и [2,4,5,6,7-²H₅]Trp // Проблемы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2013. № 8. С. 29–39.

18. Mosin O.V., Ignatov I., Skladnev D.A., Shvets V.I. Biosynthetic incorporation of deuteriumlabeled aromatic amino acids - [2,3,4,5,6-²H₅]phenylalanine, [3,5-²H₂]tyrosine and [2,4,5,6,7-²H₅]tryptophan into the molecule of transmembrane protein bacteriorhodopsin from halobacterium *Halobacterium halobium* // European Reviews of Chemical Research. 2014. V. 2. № 2. P. 92–108.

19. Игнатов И., Мосин О.В. Природный фотопреобразующий фотохромный наноматериал бактериородопсин из пурпурных мембран галобактерии *Halobacterium halobium* // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 7. С. 47-54.

UDC 577.37 + 537.86

THE TECHNOLOGY FOR PREPARATION OF NATURAL PHOTOTRANSFORMING PHOTOCHROME MEMBRANE PROTEIN BACTERIORHODOPSIN

O.V. Mosin¹, I. Iganov²

¹ Scientific Production Association «New Technologies», 105275, Moscow, Budennogo prosp., 53, Russia

² Scientific-Research Center of Medical Biophysics (SRCMB), 1111, Sofia, N. Kopernik st. 32, Bulgaria

Abstract: The article presents the technology of preparation and isolation of natural phototransforming transmembraine protein bacteriorhodopsin (BR) (output 8–10 mg, chemical purity 92 %), which is capable to transform light energy into electrochemical energy of generated protons H⁺ and ATP. These data are important for nanoindustry of new modern domestic phototransforming nanomaterials on the base of BR-containing nanofilms and molecular bioelectronics.

Keywords: *Halobacterium halobium ET 1001*, bacteriorhodopsin, biosynthesis, nanofilms, biomolecular electronics

Рецензент: д-р Г. Тыминский, председатель Европейского научного общества (ЕНО), Sutestr. 50A, 30659 Hannover, Deutschland.

Автор для переписки:

O.B. Мосин mosin-oleg@yandex.ru 8(915)054-79-73 8(965)227-24-96

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТ-ВИЯ ПРИРОДНОГО ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛА ШУНГИТА С ВОДОЙ

И. Игнатов¹, О.В. Мосин²

¹ Научно-исследовательский центр медицинской биофизики (НИЦ МБ), 1111, Н. Коперника ул., 32, София, Болгария

² НПО «Новые Технологии», 105275, Москва, просп. Буденного, 53, Россия

Аннотация. Установлена математическая модель взаимодействия аморфного, некристаллизирующегося, фуллереноподобного углеродсодержащего природного минерала – шунгита с водой. Приведены данные о наноструктуре и химико-физических свойствах этого минерала, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), газовой хроматографией и ИК-спектроскопией (НЭС- и ДНЭС-методы).

Ключевые слова: шунгит, наноструктура, фуллерены, СЭМ, НЭС, ДНЭС

Введение

Шунгит (пос. Шуньга, Карелия, РФ) – минерал нового поколения природных минеральных сорбентов (ПМС), промежуточный продукт между аморфным углеродом и кристаллическим графитом, содержащий углерод (30 масс. %), кварц (45 масс. %) и силикатные слюды (около 20 масс. %). Шунгитовый углерод представляет собой окаменевшее вещество органических донных отложений высокого уровня карбонизации углерода с содержанием фуллереноподобных регулярных структур от 0,0001 до 0,001 мас.%.

Первоначально шунгит использовался в качестве наполнителя и заменителя кокса в доменном производстве высококремнистого чугуна, при выплавке ферросплавов, в производстве термоустойчивых красок и антипригарных покрытий, и как наполнитель резины. Впоследствии обнаружились другие ценные свойства шунгитовых пород – сорбционные, бактерицидные, каталитические, восстановительные свойства, а также способность шунгита экранировать электромагнитные и радиоизлучения. Вышеназванные свойства позволили использовать шунгит в различных отраслях промышленности для создания различных материалов с наномолекулярной структурой. На основе шунтита созданы электропроводные краски, наполнители полимерных материалов и резин, заменители сажи и технического углерода бетоны, кирпичи, штукатурные растворы, асфальты, а также экранирующие элекромагнитное и радиоизлучение композиционные материалы.

Сорбционные, каталитические и восстановительные свойства шунгита способствовали его использованию в водообработке для очистки сточных вод от неорганических и органических веществ (тяжелые металлы, аммиак, нефтепродукты, пестициды, фенолы, поверхностно-активные вещества и др.). Кроме этого, шунгит является эффективным сорбентом для очистки воды от хлора и хлорорганических веществ (диоксинов, радикалов), обладает бактерицидными свойствами по отношению к патогенной микрофлоре в воде. Высокий спектр свойств шунгитовых пород и уникальная структура шунгита определяет поиск новых областей практического применения этого минерала, что способствует более глубокому изучению структуры шунгита с помощью современных методов анализа. Целью настоящей работы являлось исследование структурных свойств шунгита и построение математической модели взаимодействия шунгита с водой.

Экспериментальная часть

Материалы

Исследование проводилось с образцами шунгита, полученного из Зажогинского месторождения (Карелия, Россия) и алюмосиликата цеолита (Мост, Болгария). Образцы были взяты и проанализированы в твердых пробах в соответствии с национальным стандартом Российской Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии. Образцы были помещены в герметично закрытые стеклянные пробирки, объемом 100 см³ после промывки дист. водой и высушены в тигельной печи, а затем гомогенизированы в гомогенизаторе путем механического шлифования. Для термического разложения образцов шунгита использовали систему СВЧ нагрева. Другие методы обработки проб включали промывку дист. водой, сушку и гомогенизацию на крестовой ударной мельнице Retsch SK100 ("Retsch Co.", Германия) и Pulverisette 16 ("Fritsch GmbH", Германия).

Аналитические методы

Аналитические методы аккредитованы Институтом геологии рудных месторождений петрографии, минералогии и геохимии (РАН). Образцы были обработаны с помощью различных методов, как ICP-OES, GC и SEM.

Газовая хроматография (ГХ)

ГХ проводили в главном испытательном центре питьевой воды (Москва, Россия) на приборе Kristall 4000 LUX М, используя колонки Chromaton AW-DMCS и Inerton-DMCS (стационарные фазы – 5 % SE-30 и 5 % OV-17), оснащенном пламенно-ионизационным

детектором (FID) с использованием гелия (He) в качестве газа-носителя.

Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (*ICP-OES*)

Минеральный состав шунгита изучали с помощью ICP-OES спектроскопии на спектрометре Agilent ICP 710-OES ("Agilent Technologies", США), оборудованном плазменным распылителем (в потоке аргона), детектором MegaPixel CCD (США) и ВЧгенератором с воздушным охлаждением: спектральный диапазон – 67–785 нм; скорость потока плазмы – 1,5 л/мин; выходная мощность – 700–1500 Вт.

Элементный анализ

Полное количество углерода (С_{total}) в шунгите измеряли в соответствии с ISO 29541 стандартом с использованием элементарного анализатора ЦОН-580 ("Eltra GmbH", Германия), оснащенным электрической печью и ИК-детектором при сгорании 200 мг твердого усредненного образца в потоке кислорода при температуре 1500 ^оС.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Структурные исследования проводились с использованием прибора JSM 35 CF ("JEOL Ltd.", Корея), оснащенном рентгеновским микроанализатором "Tracor Northern TN", детектором SE, термомолекулярным насосом и вольфрамовой электронной пушкой ("Harpin type W filament", США); рабочее давление – 4–10 Па (6–10 Торр); увеличение – 300000; разрешение – 3,0 нм; ускоряющее напряжение – 1–30 кВ; размер образца – 60–130 мм.

ИК-спектроскопия

ИК-спектры образцов воды, полученные после 3-х дневного контакта с шунгитом и цеолитом, получены на ИК-спектрометре Brucker Vertex ("Brucker", Германия) (спектральный диапазон – средний ИК – 370–7800 см⁻¹; видимый – 2500–8000 см⁻¹; разрешение – 0,5 см⁻¹; точность волнового числа – 0,1 см⁻¹ на 2000 см⁻¹) с использованием методов неравновесного энергетического спектра (НЭС) и дифференциального неравновесного энергетического спектра (ДНЭС).

Обсуждение результатов

Структурные свойства и состав шунгита

По структуре шунгит представляет собой аллотропную форму метастабильного углерода, находящегося на предграфитовой стадии углефикации [1]. Кроме углерода в состав шунгита входят SiO₂ (57,0 масс. %),

TiO₂ (0,2 масс. %), Al₂O₃ (4,0 масс. %), FeO (0,6 масс. %), Fe₂O₃ (1,49 масс. %), MgO (1,2 масс. %), MnO (0,15 масс. %), K₂O (1,5 масс. %), S (1,2 масс. %) (таблица 1). В продукте, полученном при термическом обжиге шунгита (шунгизит) при 1200–1400 °C, обнаруживаются в небольших количествах V (0,015 масс. %), B (0,004 масс. %), Ni (0,0085 масс. %), Mo (0,0031 масс. %), Cu (0,0037 масс. %), Zn (0,0067 масс. %), Co (0,00014 масс. %) As (0,00035 масс. %), Cr (0,0072 масс. %), Zn (0,0076 масс. %) и другие элементы.

Таблица 1

Лимический состав шуптитов залогипского месторолдения (Карслия) (масс. 70)
--

	Химический элемент, компо-	Содержание,
N≏	нент	масс. %
1	С	30,0
2	SiO ₂	57,0
3	TiO ₂	0,2
4	Al ₂ O ₃	4,0
5	FeO	0,6
6	Fe ₂ O ₃	1,49
7	MgO	1,2
8	MnO	0,15
9	CaO	0,3
10	Na ₂ O	0,2
11	K ₂ O	1,5
12	S	1,2
13	H ₂ O	1,7

Физико-химические свойства шунгита достаточно хорошо изучены [2, 3]. Плотность шунгита составляет 2,1–2,4 г/см³; пористость – до 5 %; прочность на сжатие – 100–120 МПа; коэффициент электропроводности – 1500 См/м; коэффициент теплопроводности – 3,8 Вт/м:К, адсорбционная емкость до 20 м²/г.

Шунгиты различаются по составу минеральной основы (алюмосиликатной, кремнистой, карбонатной) и количеству шунгитового углерода. Шунгитовые породы с силикатной минеральной основой подразделяются на малоуглеродистые шунгитсодержащие (до 5 масс.% С), среднеуглеродистые шунгитистые (5–25 масс.% С) и высокоуглеродистые шунгитовые (25–80 масс.% С) [4]. Сумма (С + Si) в шунгитах Зажогинского месторождения находится в пределах 83–88 масс.% (рис. 1).

Кристаллы дробленного, тонкомолотого шунгита обладают выраженными биполяр-

ными свойствами. Результатом этого является высокий уровень адгезии и способность шунгита смешиваться практически со всеми органическими и неорганическими веществами. Кроме этого, шунгит обладает широким спектром бактерицидных свойств; он адсорбционно активен по отношению к некоторым бактериальным клеткам, фагам, патогенным сапрофитам [5].

Свойства шунгита определяются наноструктурой и составом образующих его элементов. Шунгитовый углерод равномерно распределен в силикатном каркасе из мелкодисперстных кристаллов кварца, размерами 1–10 мкм (рис. 2), что подтверждено исследованиями ультратонких шлифов шунгита методом просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) в поглощенных и обратнорассеянных электронах [6].



Рисунок 1. Распределение (масс.%) углерода С (сплошная линия) и кремния Si (пунктирная линия) в рядовых пробах шунгитов из Зажогинского месторождения (Карелия) по данным атомно-эмиссионной спектрофотометрии (АЭС)



Рисунок 2. Структура шунгитовой породы в растровом электронном микроскопе: Область сканирования – 100×100 мкм, разрешение – 0,3 нм, увеличение – 300000 раз. Стрелками показаны силикатный каркас из мелкодисперстного кварца, размерами 1–10 мкм и однородно распределенный углерод [6]

Шунгитовое углеродистое вещество является продуктом высокой степени карбонизации углеводородов. Его элементный состав (масс. %): С – 98,6–99,6; Н – 0,15–0,5; (Н + О) – 0,15–0,9. При практически постоянном элементном составе шунгитового углеродистого вещества наблюдается непостоянство его структур – молекулярной и надмолекулярной, поверхностной, пористой. Рентгеноструктурные исследования показали, что по молекулярной структуре шунгитовый углерод представляет собой твердый углерод, компоненты которого могут находиться в состоянии близком как к графиту, так и к газовой саже и стеклоуглероду, т. е. максимально разупорядоченным [7]. Углеродистое вещество шунгитов с явно выраженной структурной анизотропией проявляет существенное увеличение диамагнетизма при пониженных температурах, характерное для фуллеритов.

Основу шунгитного углерода составляют полые, многослойные фуллереноподобные сферическия глобулы, диаметром 10–30 нм, содержащие пакеты плавно изогнутых углеродных слоев, охватывающих нанопоры (рис. 3). Структура глобулы устойчива относительно фазовых переходов шунгитового углерода в другие аллотропные формы. Фуллереноподобные глобулы могут содержать от нескольких десятков до нескольких сотен атомов углерода и различаться по форме и размерам [8].

Фуллерены были открыты в 1985 г. при лазерном облучении твердого графита [9]. Позже фуллерено-подобные структуры были обнаружены не только в графите, но и в образующейся в дуговом разряде на графитовых электродах саже, а также в шунгите [10]. Кристалл, образованный молекулами фуллеренов (фуллерит) является молекулярным кристаллом с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой размером 1,42 нм, числом ближайших соседей – 12 и расстоянием между ближайшими соседями – 1 нм. При 249 К в фуллерите наблюдается фазовый переход первого рода, при котором ГЦК решетка переходит в простую кубическую с увеличением объема фуллерита на 1 %. Плотность фуллерита составляет 1,7 г/см³, что несколько меньше плотности и шунгита (2,1–2,4 г/см³) и графита (2,3 г/см³).



Рисунок 3. Нанодифракционная электронограмма углерода шунгита в виде сферических многослойных фуллереноподобных глобул, диаметром 10–30 нм, полученная методом ПЭМ: зонд – 0,3–0,7 нм, энергия пучка электронов – 100–200 кэВ, радиус пучка – 10 нм). Слева флуоресциирующие фуллереноподобные сферические глобулы; справа – многослойные фуллереноподобные сферические глобулы с пакетами углеродных слоев при более высоком разрешении [6]

Характерной особенностью структуры фуллеренов является, что атомы углерода расположены в вершинах правильных ше-

сти- и пятиугольников, покрывающих поверхность формирующейся графитовой сферы или эллипсоида и составляют замкнутые многогранники, состоящие из четного числа трехкоординированных атомов углерода, находящихся в состоянии sp²– гибридизации. Атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой ковалентной С–С связью, длина которой в пятиугольнике – 0,143 нм, в шестиугольнике – 0,139 нм. Молекулы фуллеренов могут содержать 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70 и т.д. атомов углерода (рис. 4). Фуллерены с количеством углерод-

ных атомов n < 60 являются неустойчивыми. Высшие фуллерены, содержащие большее число атомов углерода (n < 400), образуются в незначительных количествах и часто имеют довольно сложный изомерный состав [11]. В углеродистом веществе шунгитовых пород выявлены фуллерены (С₆₀, С₇₀, С₇₄, С₇₆, С₈₄ и др.), а также фуллереноподобные структуры, как обособленные, так и связанные с минералами.



Рисунок 4. Разновидности природных и синтетических фуллеренов с различным количеством атомов углерода в шунгите: C₂₄, C₂₈, C₃₂, C₃₆, C₅₀, C₆₀, C₇₀

Благодаря сетчато-шарообразному строению природные фуллерены и их синтетические производные являются идеальными сорбентами и наполнителями. Толщина сферической оболочки молекулы фуллерена С₆₀ составляет ~0,1 нм с радиусом молекулы – 0,357 нм. Помещая внутри углеродных кластеров разные атомы и молекулы, можно создавать различные материалы и сорбенты с широким спектром физикохимических свойств. В настоящее время на основе фуллеренов синтезировано более 3 тысяч новых элементорганических соединений [12]. Перспективы развития синтеза фуллеренов связаны с особенностями химического строения молекул фуллеренов трехмерных аналогов ароматических структур и наличием большого числа двойных сопряженных связей и реакционных центров

на замкнутой углеродной сфере. Обладая высокой электроотрицательностью, фуллерены выступают в химических реакциях как сильные окислители. Присоединяя к себе радикалы различной химической природы, фуллерены способны образовывать широкий класс химических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами. Комбинация фуллерена с представителями множества известных классов веществ открывает возможность синтеза многочисленных производных этих соединений.

Методы изучения структуры шунгита включают СЭМ, РЭМ, дифракционный анализ, ИК-спектроскопия и др. Посредством измерения ИК-спектров в области вибрационных колебаний кристаллической решетки шунгита можно получить информацию о структуре силикатного каркаса, природе и локализации катионов, а также о природе структурных групп на поверхности минерала, которые являются каталитически активными сайтами.

Полезным методом при построении модели взаимодействия шунгита с водой является построение энергетического спектра воды, который дает информацию о средней энергии водородных связей. Экспериментальным путем было установлено, что при испарении капли воды, угол смачивания в уменьшается дискретно до нуля, причем диаметр капли изменяется незначительно. Путем измерений этого угла через равные интервалы времени определяется функциональная зависимость f(0), которая обозначается спектром состояния воды [13]. Для практических целей за счет измерения спектра состояния воды можно получить информацию об усредненном значении энергии водородных связей в пробе воды. Для этого используется модель У. Лукка, рассматривающая воду как ассоциированную жидкость, состоящую из О-Н...О-Н групп [14]. Большая часть этих групп определяется энергией водородных связей (-Е), а остальные свободны (Е = 0). Функция распределения по энергиям f(E) измеряется в электронвольтах (эВ⁻¹) и может изменяться под воздействием различных внешних воздействий на воду [15].

Для практических расчетов функции f(E) используется экспериментальная зависи-

мость между поверхностным натяжением воды (θ) и энергией водородных связей между ее молекулами (E):

$$f(E) = b \times f(\theta)/[1 - (1 + bE)^2]^{1/2},$$

где b = 14,33 эВ⁻¹; θ = arcos(1 – bE)

Энергия водородных связей (Е) измеряется в электронвольтах (эВ) и определяется спектром распределения по энергиям. Спектр воды характеризуется неравновесным процессом испарения капель воды, поэтому используется термин "неравновесный энергетический спектр воды" (НЭС).

Разность: ∆f(E) = f (пробы воды) – f (контрольной пробы воды)

 называется "дифференциальный неравновесный энергетический спектр воды" (ДНЭС).

ДНЭС измеряется в милиэлектронвольтах (мэВ) и является мерой изменений структуры воды в результате внешних воздействий. Совокупное влияние всех остальных факторов одинаково для контрольной пробы воды и пробы воды, на которую оказывается данное воздействие.

Исследование методами НЭС и ДЭС образцов воды, полученной после 3-х дневного контакта шунгита и цеолита с деионизированной водой, может также дать информацию о возможном числе водородных связей в молекуле и распределении молекул H₂O по энергиям (табл. 2)

Таблица 2.

о шулитом и цеолитом, полу юпиых с помощые посо метода							
-E(eV) х-ось	Шунгит %, (-E _{Value})/ (-E _{total value})	Цеолит %, (-E _{Value})/ (-E _{total value})	-E(eV) х-ось	Шунгит %, (-E _{Value})/ (-E _{total value})	Цеолит %, (-E _{Value})/ (-E _{total value})		
0,0937	2,85	6,3	0,1187	0	12,4		
0,0962	8,8	6,3	0,1212	5,9	6,3		
0,0987	5,9	0	0,1237	0	0		
0,1012	11,8	12,4	0,1262	0	0		
0,1037	11,8	6,3	0,1287	0	18,7		
0,1062	0	6,3	0,1312	8,8	6,3		
0,1087	0	0	0,1337	2,85	0		
0,1112	5,9	0	0,1362	0	0		
0,1137	11,8	0	0,1387	11,8	2,4		
0,1162	11,8	6,3	_	_	_		

Характеристики физических параметров воды после 3-х дневного контакта с шунгитом и цеолитом, полученных с помощью НЭС-метода

Другой важный физический параметр, рассчитанный методом НЭС – величины средней энергии ($\Delta E_{H...O}$) водородных Н...Oсвязей между молекулами H₂O после контакта шунгита и цеолита с водой, которые составляют -0,1137 эВ для шунгита и -0,1174 эВ для цеолита. Для контрольного образца деионизированной воды эта величина составляет -0,1162 эВ. Результаты, полученные для НЭС-метода были проверены с помощью ДНЭС-метода. Результат для шунгисогласно ДНЭС-методу та составил +0,0025±0,0011 эВ, а для цеолита 1,2±0,0011 эВ. Эти результаты свидетельствуют о реструктуризации значений энергий водородных связей между индивидуаль-

ными молекулами Н₂О со статистически достоверным увеличением локальных максимумов в ДНЭС-спектрах. Так, для значения 0,1387 эВ существует локальный максимум с положительным значением энергии для шунгита и цеолита. ДНЭС-спектры водных растворов, содержащих ионы Ca²⁺ обладали локальным минимумом энергии при -0,1 эВ и локальным максимумом при -0,0987 эВ. ДНЭС-спектры образцов воды после контакта с шунгитом обладают локальным минимумом энергии при -0,0987 эВ и локальным максимумом при -0,1137 эВ. При изменении температуры воды средняя энергия водородных Н...О связей в молекулах H₂O изменяется [16].



Рисунок 4. Распределение значений (-E_{value})/(-E_{total value}), % молекул H₂O в соответствии с энергиями водородных связей (-E_{value}) относительно общей энергии водородных связей (E_{total}) в ДЭНС-спектрах после контакта шунгита и цеолита с водой

Применение фуллеренсодержащих материалов на основе шунгита

Фуллеренсодержащие материалы используются в нанотехнологиях, микроэлектронике, медицине, космических технологиях, машиностроении, в производстве технической продукции, сталей и сплавов, строительных, материалов и тонкодисперстных порошков. Обсуждается идея создания лекарственных носителей на основе водорастворимых эндоэдральных соединений фуллеренов, внутри которых помещен один или более атомов какого-либо элемента или радиоактивного изотопа [16]. Разработаны условия синтеза противовирусных и противораковых препаратов на основе фуллеренов, введение которых в организм позволит избирательно воздействовать на пораженные раковой опухолью клетки, препятствуя их дальнейшему размножению [17]. Основным препятствием использования искусственно синтезированных фуллеренов является их высокая стоимость, которая составляет 100–900 долларов США за 1 грамм, в зависимости от качества и степени чистоты. Поэтому перспективен поиск и разработка новых природных фуллеренсодержащих минералов, каким является отечественный шунгит.

Наличие в шунгите фуллерено-подобных молекул открывает перспективы его использования в различных отраслях промышленности – в машиностроении для производства различных минеральных добавок и смазок, в строительных технологиях – в качестве кирпича или композита в штукатурных смесях, при создании новых электропроводных материалов, обладающих радиоэкранирующими и радиопоглощающими свойствами (снижать уровни электромагнитных излучений частотой 10–30 ГГц и электрических полей с частотой 50 Гц).

Шунгит, благодаря своей структуре и многокомпонентным составом обладает и высокой активностью в окислительно - восстановительных процессах, широким спектром сорбционных и каталитических свойств. Это позволяет эффективно использовать этот минерал в различных окислительно - восстановительных процессах: в металлургии, в доменном производстве литейных высококремнистых чугунов (1 тонна шунгита заменяет 1,3 тонны кокса), в производстве ферросплавов, фосфора, карбида (SiC) и нитрида (Si₃N₄) кремния [18].

На основе шунгита создаются препараты, обладающие выраженной биологической активностью. Применение их в сельском хозяйстве в качестве минеральных добавок способствует снижению кислотности почвы и сохранению влажности в 2–2,5 раза дольше, чем на участках без шунгита, что оказывает положительное влияние на продуктивность сельскохозяйственных культур.

При диспергировании шунгитов получаются тонкодисперстные порошки, хорошо смешивающиеся с органическими и неорганическими веществами. Это свойство шунгитовых порошков позволяет использовать их в качестве черного пигмента красок на различной основе (масляных и водных),

наполнителей полимерных материалов (полиэтилен, полипропилен, фторопласт), заменителей технического углерода в составе резин, а также в качестве сорбента.

Широкие перспективы использованию шунгита в качестве ПМС открываются в водоподготовке. Природный шунгит, уступая активированному углю лишь низкой пористостью и внутренней поверхностью, как сорбент характеризуется рядом положительных характеристик:

• высокой адсорбционной способностью и технологичностью, характеризуемой малым сопротивлением напора жидкости;

• механической прочностью и малой истираемостью;

• коррозионной устойчивостью;

• способностью к сорбции многих веществ, как органических (нефтепродуктов, бензола, фенола, пестицидов и др.) так и неорганических (хлор, аммиак, тяжелые металлы);

• каталитической активностью;

• сравнительно низкой стоимостью;

• экологической чистотой и безопасностью.

Как показали исследования [19], по эффективности шунгит проигрывает активированному углю на первом этапе фильтрации, в течение первых 24 часов, в дальнейшем шунгит начинает очищать воду с более высокой и постоянной скоростью. Это объясняется каталитическими свойствами шунгита и способностью каталитически окислять сорбируемые на его поверхности органические вещества из воды.

Шунгит способен поглощать кислород, активно взаимодействуя с ним, как сильный восстановитель в воде и на воздухе [20]. В этом процессе образуется атомарный кислород, являющийся сильнейшим окислителем и окисляющий адсорбированные на шунгите органические вещества до CO₂ и H₂O, освобождая поверхность шунгита для новых актов адсорбции. Длительное воздействие шунгита на растворенные в воде катионы металлов Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ и Fe³⁺ объясняется тем, что металлы переводятся каталитически активным шунгитом в форму нерастворимых карбонатов, за счет процесса взаимодействия с CO₂, который генерируется при окислении органических веществ кислородом.

Исследования антиоксидатных свойств шунгита по отношению к хлорорганическим соединениям и свободным радикалам показали [21], что шунгит выводит свободные радикалы из воды в 30 раз эффективнее, чем активированный уголь. Это является важным обстоятельством, поскольку свободные радикалы, образующиеся при обработке воды хлором и его производными, оказывают негативное влияние на организм человека и являются причиной заболеваний (сердечнососудистых, онкологических и др.).

Эти качества позволяют использовать шунгит в качестве ПМС для очистки сточных вод от органических и хлорорганических веществ (нефтепродуктов, пестицидов, фенолов, поверхностно-активных веществ, диоксинов и др). Шунгит абсорбирует на своей

поверхности до 95 % загрязнителей, включая хлорорганические соединения, фенолы, диоксины, тяжелые металлы, радионуклиды, устраняет мутность и цветность воды и придает воде хорошие органолептические качества (таблица 3). Адсорбционная активность шунгита по фенолу составляет 14 мг/г; по термолизным смолам - 20 мг/г; по нефтепродуктам - 40 мг/г [22]. В модельных экспериментах показано, что в воде, содержащей тяжелые металлы (медь, кадмий, ртуть, свинец), бор, фенол и бензол в концентрациях в 10–50 раз превышающих ПДК, после обработки шунгитом в стационарных, либо динамических условиях на сорбентах из шунгита, содержание этих загрязнителей снижается ниже установленных нормативными документами уровней. При этом в воду не поступают каких-либо токсичных элементов из шунгитовых сорбентов.

Таблица З

Nº	Вид загрязнения	Степень очистки, %
1	Железо	95
2	Цинк	80
3	Свинец	85
4	Медь	85
5	Цезий	90
6	Стронций	97
7	Радионуклиды	90
8	Фтор	80
9	Аммиак	90
10	Хлорорганические соединения	85
11	Фенолы	90
12	Диоксины	97
13	Яйца гельминтов	90
14	Запах	85
15	Мутность	95

Показатели эффективности минеральных фильтров на основе шунгита

Кроме этого, шунгит благодаря сорбционной активности по отношению к патогенной микрофлоре, обладает бактерицидными свойствами, что позволяет проводить эффективное обеззараживания питьевой воды этим минералом в водоподготовке и водоочистке. Отмечена его бактерицидная активность по отношению к патогенным сапрофитам и простейшим. Имеются данные, что после пропускания воды, содержащей кишечную палочку, через шунгит наблюдается почти полное ее удаление (коли-индекс изменяется от 2300 кл/л до 3 кл/л) [23]. Из 1785 кл/л простейших (инфузории, коловратки, ракообразные) в исходной воде после обработки шунгитом, наблюдались лишь единичные экземпляры (5 кл/л).

Шунгит можно использовать в подготовке питьевой воды в проточных системах любой производительности промышленного и бытового назначения. Особенно эффективным и технологически оправданным является применение в фильтрующих системах смесей на основе шунгита с активированным углем или с цеолитом с последующей регенерацией сорбентов [24]. При добавлении в систему очистки к шунгиту других ПМС (кремень, доломит, глауконит) очищаемая вода обогащается до физиологически оптимальных значений кальцием, магнием, кремнием и гидрокарбонатами [25].

Выводы

Природный фуллеренсодержащий минерал шунгит может найти применение во многих отраслях науки и техники и рассматривается в качестве ПМС как альтернатива активированному углю для решения проблемы водоснабжения, водоочистки и обеззараживания воды в городских и бытовых условиях, а также промышленных сточных вод от нефти и нефтепродуктов, хлорорганических соединений и тяжелых металлов. Эффективность использования шунгита определяется высоким спектром ценных свойств (сорбционные, каталитические, восстановительные, бактерицидные, электроневысокой проводные), экологичностью, стоимостью материалов на основе шунгита и технологий его получения и обработки, наличием обширной отечественной сырьевой базы, способствующей более широкому освоению шунгита и разнообразных материалов на его основе.

Благодарности. Работа осуществлялась при поддержке Научно-исследовательского центра медицинской биофизики (Болгария), грант № 013.

Список литературы

1. Volkova I.B., Bogdanov M.V. Petrology and genesis of the Karelian shungite-high rank coal // Int. J. Coal Geol. 1986. V. 6. P. 369–79.

2. Парфенева Л.С., Волконская Т.И., Тихонов В.В. Теплопроводность, теплоемкость и термоэдс шунгитового углерода // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 4. С. 1150–1153.

3. Мосин О.В., Игнатов И. Состав и структурные свойства фуллеренсодержащего минерала шунгита // Нано и микросистемная техника. 2013. Т. 1. С. 32–40.

4. Медведев П.В., Ромашкин А.Е., Филиппов М.М. Природа исходного органического вещества и особенности микроструктуры кремнистых шунгитовых пород / в кн.: Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: К а р Н Ц Р А Н , 1998. Вып. 10. С. 120–128.

5. Мосин О.В. Новый природный минерал шунгит в водоподготовке // С.О.К. Сантехника, отопление, кондиционирование. 2012. № 3. С. 26-30.

6. Юшкин Н.П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // Докл. Акад. Наук СССР. 1994. Т. 337. № 6. С. 800–803.

7. Мосин О.В., Игнатов И. Структура и свойства фуллерен-содержащего минерала шунгита // Наноматериалы и нанотехнологии. 2012. № 2. С. 25-36.

8. Голубев Е.А. Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // Труды междун. симп. "Углеродсодержащие формации в геологической истории". – Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2000. С. 106–110.

9. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. C_{60} : Buckminsterfullerene // Nature. 1985. V. 318. P. 162–168.

10. Резников В.А., Полеховский Ю.С. Аморфный шунгитовый углерод – естественная среда образования фуллеренов // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 15. С. 94–102.

11. Шпилевский М.Э., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф. Фуллерены и фуллереноподобные структуры / Инженерно-физический журнал. 2001. Т. 76. № 6. С. 25–28.

12. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структура углерода. // Успехи физических наук. 1995. № 9. С. 32–36.

13. Ignatov I., Mosin O.V. The structure and composition of carbonaceous fullerene containing mineral shungite and microporos crystalline alumosilicate mineral zeolite // Nanotechnology Research and Practice. 2014. Vol.1. № 1. C. 30–42.

14. Ignatov I., Mosin O.V. Structural mathematical models describing water clusters // Journal of Mathematical Theory and Modeling. 2013. V. 3. № 11. P. 72–87.

15. Ignatov I., Mosin O.V. The Structure and Composition of Carbonaceous Fullerene Containing Mineral Shungite and Microporous Crystalline Aluminosilicate Mineral Zeolite. Mathematical Model of Interaction of Shungite and Zeolite with Water Molecules // Advances in Physics Theories and Applications. 2014. Vol. 28. P. 10–21.

16. Пиотровский Л.Б. Фуллерены в биологии и медицине: проблемы и перспективы // Фундаментальные направления молекулярной медицины: Сб. статей. – Спб.: Росток, 2005. С. 195–268.

17. Andrievsky G.V., Bruskov V.I., Tykhomyrov A.A., Gudkov S.V. Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C60 fullerene nanostuctures in vitro and in vivo // Free Radical Biology & Medicine. 2009. V. 47. P. 786–793.

18. Мосин О.В., Игнатов И. Природный фуллеренсодержащий минерал шунгит в производстве строительных материалов // Строительные материалы Оборудование и технологии XXI века. 2013. № 12(179). С. 28–31.

19. Панов П.Б., Калинин А.И., Сороколетова Е.Ф., Кравченко Е.В., Плахотская Ж.В., Андреев В.П. Использование шунгитов для очистки питьевой воды. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. с. 103.

20. Мосин О.В. Использование природного наноминерала шунгита в водоподготовке и водоочистке // Водоочистка. 2012. № 1. С. 19-25.

21. Рожкова Н.Н. Изменение свойств шунгитов, обусловленное взаимодействием с водой. Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека // материалы первой всероссийской научно-практической конференции (3–5 октября 2006 г.) / под ред. Ю.К. Калинина. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. с. 126.

22. Мосин О.В. Природный нанотехнологический минерал в водоподготовке // Нанотехнологии Экология и производство. 2011. № 5(12). С. 110-117.

23. Хадарцев А.А., Туктамышев И.Ш. Шунгиты в медицинских технологиях // Вестник новых медицинских технологий. 2002. Т. 9. № 2. С. 83–86.

24. Mosin O.V., Ignatov I. The structure and compositions of natural carbonaceous fullerene containing mineral shungite // International Journal of Advanced Scientific and Technical Research. 2013. V. 3. № 11–12. P. 9–21.

25. Подчайнов С.Ф. Минерал цеолит – умножитель полезных свойств шунгита // Сб. Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека // материалы первой всероссийской научно-практической конференции (3–5 октября 2006 г.) / под ред. Ю.К. Калинина. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. С. 6–74.

UDC 553.9 (470.22)

MATHEMATICAL MODEL OF INTERACTION OF NATURAL FULLERENE ANALOGOUS MINERAL SHUNGITE WITH WATER

I. Ignatov¹, O.V. Mosin²

¹ Scientific-Research Center of Medical Biophysics (SRCMB), 1111, Sofia, N. Kopernik st. 32, Bulgaria

² Scientific Production Association «New Technologies», 105275, Moscow, Budennogo prosp.,
53, Russia

Abstract The mathematical model of interaction of amorphous, uncrystallized, fullerene analogous carbon containing natural mineral shungite with water is established. There are submitted data on the nanostructure and physical-chemical properties of this mineral, obtained with using of transmission electron microscopy (TEM-method), Gas Chromatigraphy and IR-spectroscopy (NES and DNES-method).

Key words: shungite, nanostructure, fullerens, TEM, NES, DNES

Рецензент: д-р Г. Тыминский, председатель Европейского научного общества (ЕНО), Sutestr. 50A, 30659 Hannover, Deutschland.

Автор для переписки: O.B. Мосин mosin-oleg@yandex.ru

mosin-oleg@yandex.r 8(915)054-79-73 8(965)227-24-96

УДК 669.017

СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ/ПОЛИБУ-ТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ КАК ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

М.А. Микитаев^{1,2}, Г.В. Козлов¹, А.К. Микитаев¹

¹ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик, Россия

²ЗАО «МАКПОЛИМЕР» г. Москва, Россия

Показано, что полимерные смеси полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат можно рассматривать как естественные нанокомпозиты, в которых роль нанонаполнителя играют нанокластеры в аморфной фазе. Из-за достаточно высокой температуры плавления этих полимеров в процесс переноса приложенного механического напряжения включается, как минимум, часть кристаллической фазы. Этот эффект определяет высокий модуль упругости рассматриваемых смесей.

Ключевые слова: смесь полимеров, естественный нанокомпозит, модуль упругости, нанокластер, термический кластер.

THE BLENDS POLY(ETHYLENE TEREPHTALA-TE)/POLY(BUTYLENE TEREPHTALATE) AS NAT-URAL NANOCOMPOSITES

M.A. Mikitaev, G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev

It has been shown that polymer blends poly(ethylene terephtalate)/poly(butylene terephtalate) can be considered as natural nanocomposites, where nanoclusters in amorphous phase play nanofiller role. Owing to high enough melting temperature of these polymers, the crystalline phase part, as a minimum, is participated in applied mechanical stress transfer process. This effect defines high elasticity modulus of the considered blends.

Keywords: polymer blend, natural nanocomposite, elasticity modulus, nanocluster, thermal cluster.

ВВЕДЕНИЕ

Авторы [1, 2] предложили рассматривать полимеры как естественные нанокомпозиты, используя в качестве структурной основы кластерную модель структуры аморфного состояния полимеров [3]. Последняя модель предполагает, что структура аморфного состояния полимеров представляет собой нанокластеры, состоящие из нескольких коллинеарных плотноупакованных статистических сегментов разных макромолекул (аналог кристаллита с вытянутыми цепями), погруженные в рыхлоупакованную матрицу, в которой сконцентрирован весь свободный объем полимера [3]. Указанная модель позволила авторам [1, 2] трактовать нанокластеры как нанонаполнитель, а рыхлоупакованную матрицу - как матрицу полимерного естественного нанокомпозита.

Нанокластеры во многих отношениях ведут себя аналогично частицам дисперсного нанонаполнителя, в частности, уменьшение размеров как нанокластеров, так и дисперсных наночастиц приводит к повышению модуля упругости естественных [1, 2] и искусственных [4] нанокомпозитов, соответственно. Поэтому целью настоящей работы является трактовка смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат как естетственных нанокомпозитов для количественного описания зависимости их модуля упругости от состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы полимеры промышленного производства: полиэтилентерефталат (ПЭТ) RELPET, марки G5801 (характеристическая вязкость [η]=0,80 дл/г), полученный от фирмы Reliance Industries Ltd. (Индия) и полибутилентерефталат (ПБТ) Lupox, марки GP-1000 ([η]=1,0 дл/г), поставленный фирмой LG Polymers India Pvt. Ltd. (Индия). Гранулы ПЭТ и ПБТ перемешивались вручную и сушились при температуре 393 К в течение 8 час. в печи с циркулирующим горячим воздухом.

Смеси ПЭТ/ПБТ с соотношением 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60 и 20:80 по массе изготовлены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Нааке Rheocord 9000, модели TW 100 при скорости вращения шнека 40 об./мин. в ин-

тервале температур 423-533 К. Затем экструдат охлаждался в воде и гранулировался. Из этого гранулята получены образцы для механических испытаний методом инжекционного литья на литьевой машине Boolani Industries Ltd., производства Индии, в интервале температур 493-553 К [5].

Механические испытания смесей ПЭТ/ПБТ на трехточечный изгиб выполнены на универсальной испытательной машине LR-50 Lloyds Instrument согласно ASTM 790M-92 при температуре 293 К и скорости ползуна 2,8 мм/мин. [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, ранее наблюдалась зависимость модуля упругости полимеров от размера нанокластеров, который можно охарактеризовать числом статистических сегментов в одном нанокластере *п*_{кл}. Величину *п*_{кл} можно определить согласно формуле [3]:

$$n_{\kappa n} = \frac{4M_e}{M_{\kappa n}}, \qquad (1)$$

где M_e и $M_{\kappa\pi}$ – молекулярная масса участка полимерной цепи между узлами сетки макромолекулярных зацеплений, где в качестве узлов рассматриваются традиционные макромолекулярные «захлесты» и нанокластеры, соответственно.

Для рассматриваемых полимеров *M_e*=1,75 кг/моль, а значения *M_{кл}* определены следующим образом [3]:

$$M_{\kappa n} = \frac{\rho_n N_A}{v_{\kappa n}}, \quad (2)$$

где ρ_п – плотность полимера, равная 1400 кг/м³ для ПЭТ и ПБТ [5], *N*_A – число Авогадро, ν_{кл} – плотность кластерной сетки макромолекулярных зацеплений, которая определяется согласно уравнению [3]:

$$v_{\kappa n} = \frac{\phi_{\kappa n}}{SC_{\infty}l_0}, \qquad (3)$$

где $\phi_{\kappa\pi}$ – относительная доля нанокластеров, S – площадь поперечного сечения мак-

ромолекулы, равная 15,7 Å² для рассматриваемых полимеров [6], С_∞ - характеристическое отношение, равное 4,21 для ПЭТ и ПБИ [7], *I*₀ – длина скелетной связи основной цепи, равная в данном случае 2,135 Å [7].

В свою очередь, величину $\phi_{\kappa\pi}$ можно определить с помощью уравнения [3]:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\varphi_{\kappa n}}{SC_{\infty}}\right)^{1/2}, \quad (4)$$

где *d_f* – фрактальная размерность структуры полимерного материала, которая определяется согласно формуле [8]:

$$d_f = (d - 1)(1 + v),$$
 (5)

где *d* – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае *d*=3), v - коэффициент Пуассона, который можно оценить с помощью соотношения [9]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)},\tag{6}$$

где σ₇ и *E* – предел текучести и модуль упругости, соответственно.

На рис. 1 приведена зависимость модуля упругости *E*_{см} от числа статистических сегментов в одном нанокластере *п*_{кл}, характеризующего его размер, для смесей ПЭТ/ПБТ. Как и следовало ожидать, наблюдается обычное для нанокомпозитов снижение модуля упругости по мере роста размера частиц нанонаполнителя, т.е. нанокластеров [1, 2].

В случае моделирования полимеров как естественных нанокомпозитов величина *E*_{см} определяется следующим образом [1, 2]:

$$E_{_{CM}} = 21 \left(\frac{\phi_{_{\kappa \pi}} v_{_{\kappa \pi}}}{n_{_{\kappa \pi}}} \right), \qquad \Gamma \Pi a. \quad (7)$$

Однако расчет согласно уравнению (7) дает значения E_{cM} =0,217-0,483 ГПа, что примерно на порядок ниже экспериментально полученных значений этого показателя: E_{cM} =2,105-2,872 ГПа [5]. Поэтому для анализа изменения модуля упругости смесей

ПЭТ/ПБТ необходимо сделать дополнительное допущение. Уравнение (7) получено для аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой, а именно, полиэтилена высокой плотности. Низкие напряжения порядка нескольких МПа, которые передает такая аморфная фаза, не в состоянии включить в процесс переноса приложенного напряжения кристаллические области и поэтому субъектом переноса является только кластерная сетка макромолекулярных зацеплений. В случае аморфно-кристаллических полимеров с гораздо более прочной стеклообразной аморфной фазой, подобных ПЭТ и ПБТ, в процесс переноса приложенного напряжения включается и кристаллическая фаза. В этом случае суммарную величину упорядоченных областей фул можно определить следующим образом:

$$\varphi_{yn} = \varphi_{\kappa \pi} + K , \qquad (8)$$

где K – степень кристалличности [5], а суммарная плотность такой сетки макромолекулярных зацеплений $v_{сум}$ определяется согласно уравнению (3) с заменой $\phi_{\kappa\pi}$ на $(\phi_{\kappa\pi}+K)$.

На рис. 2 приведено сравнение рассчитанных указанным образом E_{cM}^{T} и полученных экспериментально E_{cM} значений модуля упругости для смесей ПЭТ/ПБТ. Как можно видеть, в этом случае получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение E_{cM}^{T} и E_{cM} составляет 8,9 %).

Такое изменение относительной доли упорядоченных областей φ_{yn} , которая контролирует величину E_{cM} согласно уравнению (7), имеет закономерный характер. В рамках концепции термического кластера [10] величина φ_{yn} , которая является параметром порядка для структуры полимеров [3], определяется следующим образом:

$$\varphi_{yn} = \left(\frac{T_{nn} - T}{T_{nn}}\right)^{\beta_T}, \qquad (9)$$

где *T*_{*пл*} и *T* – температуры плавления и испытаний, соответственно, β_{*T*} – критический индекс термического кластера.

При максимальной величине $\beta_{\tau}=1,7$ [11] можно оценить минимальное значение фил полиэтилена высокой плотности для (ПЭВП) и рассматриваемых смесей. Для ПЭВП Т_{пл}≈408 К [3], а средняя величина *Т*_{пл} для смесей ПЭТ/ПБТ составляет ~ 518 К [5]. Согласно уравнению (9) это дает φил≈0,116 для ПЭВП, что хорошо согласуется с величиной $\phi_{\kappa n}$ для этого полимера. В то же время для смесей ПЭТ/ПБТ величина фил≈0,24, а значения фил варьируются в пределах 0,071-0,143, что объясняет необходимость включения, как минимум, части кристаллической фазы в процесс переноса приложенного механического напряжения.

Отметим, что условие β=1,7 означает, что подмножеством (структурной компонентой), контролирующим свойства композита, является наполнитель, т.е. в случае моделиро-

вания полимеров как естественных нанокомпозитов – нанонаполнитель [12]. Поэтому при изменении параметров ф_{кл} и v_{кл} в уравнении (7) параметр *п*_{кл} остается неизменным.

выводы

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что смеси ПЭТ/ПБТ можно моделировать как естественные нанокомпозиты. Более высокий модуль упругости аморфно-кристаллических полимеров со стеклообразной аморфной фазой по сравнению с аналогичными полимерами с расстеклованной аморфной фазой обусловлен включением в процесс переноса приложенного механического напряжения кристаллической фазы. При этом в качестве нанонаполнителя, как и ранее, рассматриваются нанокластеры. Указанный эффект включения, как минимум, части кристаллической фазы обоснован в рамках концепции термического кластера.

Работа выполнена в рамках государственного контракта с Министерством Образования и науки Российской Федерации № 02.G25.31.0008 от 12 февраля 2013 года.

Литература

1. Башоров М.Т., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Наноструктуры и свойства аморфных стеклообразных полимеров. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – 269 с.

2. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Polymers as Natural Nanocomposites: Unrealized Potential. – Saarbrücken: Lambert Academic Publising, 2010. – 323 p.

3. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.

4. Edwards D.C. Polymer-filler interactions in rubber reinforcement, J. Mater. Sci., 1990, V. 25, № 12, P. 4175-4185.

5. Aravinthan G., Kale D.D. Blends of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylenes terephthalate), J. Appl. Polymer Sci., 2005, V. 98, № 1, P. 75-82.

6. Aharoni S.M. Correlations between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature, Macromolecules, 1985, V. 18, № 12, P. 2624-2630.

7. Aharoni S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers, Macromolecules, 1983, V. 16, № 9, P. 1722-1728.

8. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. – М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. – 404 с.

9. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. – Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.

10. Family F. Fractal dimension and grand universality of critical phenomena, J. Stat. Phys., 1984, V. 36, № 5/6, P. 881-896.

11. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И., Синергетика композитных материалов. – Липецк: НПО ОРИУС, 1994. – 154 с.

12. Kozlov G.V., Yanovsky Yu.G., Zaikov G.E. Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with Short Fibers. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011. – 223 p.





Рис. 2. Сравнение рассчитанных теоретически $E_{_{CM}}^{^{T}}$ и полученных экспериментально $E_{_{CM}}$ значений модуля упругости для смесей ПЭТ/ПБТ. Прямая линия дает соотношение 1:1.



Сведения об авторах

Микитаев Муслим Абдулахович: кандидат технических наук, старший научный сотрудник УНИИД Кабардино-Балкарского государственного университета, КБР, г. Нальчик, Россия mikitaev@mail.ru, тел.: +7(962) 3658800

Георгий Владимирович Козлов: старший научный сотрудник УНИИД Кабардино-Балкарского государственного университета, КБР, г. Нальчик, Россия, i_dolbin@mail.ru, тел.: +7(8662) 424144

Абдулах Касбулатович Микитаев: доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова, КБР, г. Нальчик, Россия, mikitaev@mail.ru, тел.: +7(8662) 42-59-48

Контактное лицо – Г.В. Козлов

УДК: 538; 544.472; 546 (075.5)

ВЛИЯНИЕ НАНОСТУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЯВЛЕНИЕ ИНДУКЦИИ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Хаджиев С.Н., Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Талышинский Р.М. talyshinsky@list.ru

Аннотация

На основе полученного математического выражения динамического компенсационного эффекта (ДКЭ) в катализе, являющегося более общим по сравнению с кинетическим компенсационным эффектом (ККЭ), в зависимости от числа подвижных активных радикалов, образующихся под влиянием взаимодействия индуктора (или инициатора) каталитического процесса, предложена классификация процессов по шкале: катализ, инициирование, индукция. Проведен численный анализ *снижения активационного барьера при одновременном увеличении числа активных соударений*. Расширено понятие *каталитическая система*, которое, наряду с катализатором и реакционной средой, включает в себя *инициатор или индуктор*. Показано влияние наноразмерных эффектов на проявление индукции в катализе.

Ключевые слова: индукция, инициирование, катализ, цепной процесс, каталитическая система, кинетика, динамика, резонанс, компенсационный эффект,

Механизм энергетического резонанса при возбуждении каталитического действия требует специального изучения. Не исключено, что он в ряде случаев связан с более глубокими явлениями, связанными с ядерными реакциями. Не исключено, что для изучения этих глубинных механизмов науке потребуются усовершенствованные методы изучения ядерного магнитного резонанса. Наука о катализе созрела для изменения взглядов и феноменологии предмета, для обобщения многих явлений, которые были замечены многими учеными, но попытки их обобщения не приводили к принципиальному изменению фундаментальных взглядов. А все работы в этом направлении представляли собой разрозненные исследования, из которых не вырисовывалась общая картина катализа, независимо от его природы.

Полагаем, что сформулированные положения открывают новые возможности для развития фундаментальных представлений о катализе в целом.

Обнаруженный (сформулированный) в 1955 году Кремером ККЭ (кинетический компенсационный эффект)

$$lnK_o = a + bE, \tag{1}$$

несмотря на ряд многочисленных работ, подтверждающих эту закономерность для однотипных каталитических систем, как показали исследования [1-10], имеет свои ограничения. Эти ограничения проявляются по той простой причине, что моделирование механизма реакций кинетическим методом без учета динамики в катализе приводит к формальному решению обратной кинетической задачи поиска численных значений кинетических параметров *E* и *K*₀.

На сегодняшний день нет ни одной работы, в которой был бы сделана попытка проанализировать реальный физический смысл двух составляющих этого математического выражения и природу входящих в него констант. *а* и *b*.

При обнаружении же отклонения от пропорциональной зависимости кинетических параметров *E* и *K*₀ при модифицировании гетерогенных катализаторов определенного типа, авторы заявляли либо о туннельном эффекте, либо об автокатализе или о резонансных явлениях. Все эти работы носили разрозненный характер.

Классическое математическое выражение ККЭ не дает ответа на вопрос о синергизме в катализе, который наиболее ярко проявляется в ферментативном катализе, а также в экзотических случаях гомогенного и, в особенности, гетерогенного катализа, где имеет место протекание цепных реакций с участием подвижных поверхностных радикалов [11-15].

Идея настоящей публикации заключается в утверждении того факта, что в реальном катализе имеет место *динамический компенсационный эффект* (ДКЭ), выраженный в первом приближении предложенной нами формулой (2) и, соответственно в том, что составными частями каталитической системы, независимо от природы катализа, являются катализатор, реакционная среда и *индуктор*.

Вклад индукции в каталитический процесс оказывает существенное влияние на эффективность каталитической системы и зависит от интенсивности образования инициирующих радикалов, что определяется в первом приближении индукционно - каталитическим факториальным выражением *динамического компенсационного эффекта* (ДКЭ):

 $lnK_o = \frac{a}{\psi} + bE$ индуцированный катализ (2) где индукционный фактор

$$\Psi = \frac{(K_0 + n!)}{K_0 n!} = \frac{1}{K_0} + \frac{1}{n!}$$
(3)

0<**₽**<1

К_о – число активных *соударений* в катализе

n – число активных мобильных частиц на поверхности катализатора,

n! — фактор активных *разветвлений* в цепном превращении (динамический фактор соударений разветвленного цепного индукционного процесса.)

Уменьшение значения Ψ от 1 до 0 отражает усиление индукции в катализе:

 $\Psi = 1 - 0,2$ - классический гетерогенный катализ;

 $\Psi = 0,04 - 0,02 - инициирование;$

 Ψ < 0,01 – индукция.

Численное значение *n*! зависит от степени разветвленности цепного процесса при зарождении радикалов развитии цепи и гибели радикалов и имеет ту же размерность, что фактор соударений катализа *K*_o.

При $n! >> K_{\circ}$ выражение вклада индукции в катализ упрощается: $\Psi = 1$, и выражение ДКЭ вырождается в ККЭ.

В случае *n* = 1 индукция (инициирование) не проявляется, и имеет место обычный кинетический компенсационный эффект, соответствующий катализу (1).

В гетерогенном катализе, наряду с действием собственно катализатора, ускоряющего по определению достижение химического равновесия целевого превращения и ингибирующего побочные реакции, имеет место очень важный признак катализа - инициирование целевых превращений за счет высвобождения свободной (несвязанной) внутренней энергии каталитической системы.

Если определить каталитическую систему как совокупность катализатора, реакционной среды и инициатора, то можно заметить что в указанной системе скорость протекания реакции повышается не только за счет ускорения достижения равновесия. Скорость каталитического процесса в значительной мере возрастает и за счет внутренних разветвленных цепных радикальных процессов на поверхности катализатора, приводящих к резкому возрастанию интермедиатов, перераспределяющих энергию между отдельными маршрутами и стадиями.

В последнее время, когда многие исследователи заговорили о наноструктурированных катализаторах, наметилась тенденция к получению каталитических систем с повышенным числом активных центров [16,17]. По сути это приближает нас к молекулярным катализаторам или к энзимам.

Добиться резкого возрастания числа активных центров можно с применением искусственных инициаторов, например, пероксида водорода. Можно перечислить огромное число работ в этой области, включая наши, в которых обнаруживается синергизм при сочетании действия катализатора и инициатора [18-26].

В большинстве этих случаев имеет место нарушение ожидаемого кинетического компенсационного эффекта в гетерогенном катализе, при котором обнаруживается пропорциональная связь между энергией активации и фактором соударений. Обычно при модифицировании катализаторов определенного типа щелочными или редкоземельными элементами наблюдается симбатное соотношение между фактором активных соударений K_o и энергией активации E(1), именуемое в классическом катализе кинетическим компенсационным эффектом (ККЭ). При отсутствии инициатора это уравнение именно так и проявляется при модифицировании катализаторов заданного типа, свидетельством чему являются многие работы [27]. Однако при наличии в системе инициатора, как будет продемонстрировано нами ниже, в выражение (1) должна вводиться поправка, связанная с комбинаторикой разветвлено-цепных процессов и дополнительными степенями свободы, которые эти цепные процессы привносят в катализ. Не следует полагать, что а и b в полуэмпирическом выражении (1) напрямую связаны с уравнением Аррениуса. Эти параметры, как показывают многочисленные эксперименты, скорее связаны со структурными особенностями катализаторов.

В данной публикации мы продемонстрировали, что кинетический компенсационный эффект является *частным случаем*, проявляющимся в гетерогенном катализе. Гетерогенный катализ в классическом его понимании реализуется при отсутствии (или незначительном вкладе) индукционного (инициирующего) влияния.

При отсутствии индукционного эффекта доминирующее влияние на катализ оказывает наноразмерный (или структурный) эффект [28]. В этом случае при конструировании катализатора определенного типа действует обычный кинетический компенсационный эффект, при котором численные значения фактора соударений и активационного барьера реакции изменяются симбатно (1).

При одновременном действии катализатора и инициатора достигается такая эволюция каталитической системы, когда формальное соотношение между кинетическими параметрами реакции K_o и E перестает быть симбатным и становится антибатным.

Таким образом, с использованием инициатора снижается энергетический барьер при одновременной интенсификации активных соударений.

В итоге корреляция между кинетическими параметрами *E* и *K*₀ зависит от вклада катализа и индукции в ускорение процесса.

С целью получения классификации каталитических процессов на классические, инициированные и индукционные проведем численный анализ выражения ДКЭ (2) путем изучения одновременного влияния *Ко* и *n* на энергию активации *E* (табл. 1).

Численный анализ динамического компенсационного эффекта в катализе при наличии инициирующего или индукционного влияния

Численным анализом ДКЭ процесса каталитического превращения этанола в дивинил [26] в ключевом маршруте образовании дивинила нами установлено, что с увеличением числа активных частиц в ходе разветвленного процесса достигается одновременное снижение энергии активации **E** и повышение значении фактора соударений Ко за счет индукции или инициирования (табл. 2).

Таблица 1

Численный анализ кинетического компенсационного эффекта в целевом маршруте образования дивинила в процессе превращения этанола [26] *при отсутствии* индукции и инициирования

Ψ	E	Ко	а	b	n	n!
1	25497	2100	0,0005	0,0003	1	1
1	26078	2500	0,0005	0,0003	1	1
1	26686	3000	0,0005	0,0003	1	1
1	27293	3600	0,0005	0,0003	1	1
1	27807	4200	0,0005	0,0003	1	1
1	28388	5000	0,0005	0,0003	1	1
1	28766	5600	0,0005	0,0003	1	1
1	29106	6200	0,0005	0,0003	1	1
1	29510	7000	0,0005	0,0003	1	1
1	29955	8000	0,0005	0,0003	1	1
1	30348	9000	0,0005	0,0003	1	1
1	30699	10000	0,0005	0,0003	1	1

Таблица 2

Численный анализ динамического компенсационного эффекта в целевом маршруте образования дивинила в процессе превращения этанола [26]. Влияние сопряженного цепного процесса на поверхности катализатора на активационный барьер с увеличением интенсивности соударений

Ψ	E	Ко	а	b	n	n!
1,000476190	25497	2100	0,0005	0,0003	1	1
0,500400000	26076	2500	0,0005	0,0003	2	2
0,167000000	26677	3000	0,0005	0,0003	3	6
0,04194444	27255	3600	0,0005	0,0003	4	24
0,008571429	27615	4200	0,0005	0,0003	5	120
0,001588889	27341	5000	0,0005	0,0003	6	720
0,000376984	24347	5600	0,0005	0,0003	7	5040
0,000186092	20151	6200	0,0005	0,0003	8	40320
0,000145613	18066	7000	0,0005	0,0003	9	362880
0,000125276	16653	8000	0,0005	0,0003	10	3628800
0,000111136	15353	9000	0,0005	0,0003	11	39916800
0,000100002	14034	10000	0,0005	0,0003	12	479001600

Как видно из численного анализа при выбранных значениях констант a и b, зависящих от наноразмерных (структурных) характеристик катализатора, под влиянием инициатора или индуктора при увеличении числа мобильных частиц n в системе от 1 до 12 динамический фактор Ψ достигает своего минимума примерно при n = 9-10. Затем, формально действие ДКЭ сохраняется, но ограничение чувствительного предела свидетельствует о снижении вероятности реа-

лизации очень высокой степени разветвленности радикально-цепного процесса. Следует при этом отметить, что позитивный динамический эффект влияния индукции в катализе зависит не только от природы индуктора, но и от наноразмерных свойств поверхности гетерогенного катализатора, количественно определенных константами *a* и *b* в математическом выражении ДКЭ.

С возрастанием количества промежуточных частиц, вызванных действием инициато-
ра, можно создать каталитическую систему, включающую в своем составе катализатор, инициатор и реакционную среду, в которой достигается одновременно снижение активационного барьера и увеличение фактора соударений, что собственно и объясняет синергетические эффекты, именуемые, как оговаривалось выше, резонансными, туннельными эффектами или автокатализом.

На самом деле, именно инициатор обеспечивает работу по ускорению медленных стадий за счет резкого увеличения в системе промежуточных активных центров (поверхностных радикалов), которые в сочетании с катализатором ускоряют процесс в целевом направлении, но не по механизму действия классического катализатора, а за счет высвобождения свободной энергии каталитического резонанса.

Физический смысл факториального слагаемого в выражении ДКЭ сводится к влиянию индукции в катализе. В нем собственно и проявляется синергизм, обнаруживаемый при сочетании кинетического и индукционного факторов в катализе:

$$\frac{a}{\Psi} = \frac{a}{\left(\frac{1}{K_0} + \frac{1}{n!}\right)} = a: \frac{n! + K_0}{n! K_0}$$

 $\frac{1}{K_0}$ - это доля одного столкновения мо-

лекул реагентов с активными центрами катализатора в общем числе эффективных соударений; 1 n! - доля одного соударения за счет комбинации активных подвижных радикалов

комоинации активных подвижных радикалов инициатора (или индуктора) в общем числе возможных разветвлений цепного процесса, соответственно.

Факториал (*n*!) определяется как число возможных комбинаций активных столкновений при взаимодействии подвижных радикалов инициатора или индуктора (типа •ОН и HO•₂) с активными центрами поверхности с образованием промежуточных частиц типа Z•OH ZHO•₂ при развитии цепного процесса.

Численное значение коэффициента а зависит, как от степени вклада гомогенной составляющей в цепной процесс при инициировании или индукции, так и от степени влияния индукции при миграции подвижных поверхностных радикалов.

Таким образом, обнаруживаемые в работах [18-20] резонансные явления в катализе, а также колебательные явления, открытые в реакциях Белоусова-Жаботинского [19] зависят от пропорции вклада кинетического и индукционного факторов в формуле (3), выраженного суммой:

$$\left(\frac{1}{K_0} + \frac{1}{n!}\right)$$

Классификация процессов в катализе может быть выражена схематически следующим образом (рис. 1).



Рис. 1. Общие признаки проявления катализа в природе и технологии: катализатор, индуктор, реакционная среда (каталитическая система).

Из рис. 1 видно, что обобщение катализа возможно не по катализаторам, а по каталитической системе, имеющей общие признаки, независимо от природы катализа (ферментативной, гомогенной или гетерогеннокаталитической).

Шкала, по которой тестируется вклад инициирования (или индукции) в катализ,

оценивается значением числа разветвлений *n*!, вызванных образующимися из инициатора подвижными активными радикалами в цепных превращениях. Это число определяет возможные комбинации столкновения мобильных радикалов между собой и с активными центрами в каталитической системе, т.е. во всем объеме катализатора и реакционного пространства в целом:

n = 1-3 катализ $\Psi = 1 - 0,2$ 4 < n < 6 инициирование $\Psi = 0,04 - 0,02$ 7 < n < 12 индукция $\Psi < 0,01$

Из выражения ДКЭ следует, что с увеличением кинетического фактора активных соударений (*Ko*) требуются большие удельные затраты энергии для преодоления барьера, что повышает активационный барьер в обычном катализе (при отсутствии вклада в него индукции). Напротив, наличие индукционной составляющей способствует снижению барьера за счет работы по перераспределению энергии мобильными радикалами в многомаршрутной системе и повышению селективности в целевом направлении.

Иерархия приведенной шкалы классификации в каталитических реакциях предполагает, что каждый следующий уровень включает предыдущий. Так, инициирование осуществляется в сочетании с катализом, а индукция в сочетании с инициированием и катализом.

Другими словами, *ККЭ – частный случай* проявления ДКЭ.

Таким образом, анализ ДКЭ показал принципиальный путь обобщения каталитического действия независимо от природы катализа – ферментативного, гетерогенного и гомогенного.

Влияние наноразмерного и индукционного факторов на резонанс при ускорении каталитического процесса можно наглядно отразить схемой,



из которой видно взаимное влияние структурных и энергетических характеристик каталитической системы на катализ.

Все исходные положения по динамическому компенсационному эффекту в катализе необходимо развивать на конкретных примерах. Возможно, скорее всего возникнут дискуссионные моменты, форма выражения (2) будет уточнена, но это обычная ситуация при создании нового фундаментального направления и развития феноменологии предмета. Главное, что сама изложенная нами идея и все приведенные положения не противоречат классическим представлениям в науке, а представляют собой лишь обобщение возможных вариантов ускорения каталитических процессов и позволяют создать стройную теорию на базе биомиметики, приближая методы гетерогенного и гомогенного катализа в нефтехимии к возможностям ферментативного катализа.

Дискуссионные вопросы возникают в литературе при анализе динамических эффектов и в ферментативном катализе [2, 3, 6, 7].

Попытки увязать движение мобильных частиц через перевальную точку энергетического барьера в переходном состоянии без привлечения анализа ДКЭ, а также анализ влияния на энтропию активированного комплекса в ферментативном катализе, как видно из [2-8], не привели авторов к фундаментальным обобщениям и выводам. Многие явления при этом не удалось объяснить, например, «квантовое туннелирование» [29-31] и т.п. В то же время отметим, что позитивным моментом в указанном перечне работ является отмеченный эффект приближения «молекулярных» катализаторов к энзимам, что принципиально объясняет эффективность обнаруженных в гетерогенном катализе наноструктурных систем и, как следствие, влияние наноразмерности на чувствительность катализа к инициированию процесса.

Детальное развитие изложенной идеи и ее развитие на углубленном количественном уровне возможно с применением квантово-химического анализа индукционного резонанса в катализе и уточнением формулы ДКЭ. Динамический компенсационный эффект является своеобразным ключом направленного синтеза гетерогенно - каталитических систем для нефтехимических процессов.

О классификации химических процессов с позиций вклада цепных превращений

Исходя из многочисленных источников, в цепных гомогенно-каталитических реакциях образование активного центра является медленной стадией в кинетике процесса. Всегда ли это так? Можно ли считать это утверждение универсальным? И как обстоит дело в кинетике цепных каталитических превращений в гетерогенном катализе, ферментативном?

В принципе, можно рассмотреть проблему через условную классификацию цепных, каталитических и сопряженных процессов с учетом вклада цепных процессов в их кинетику:

1. Цепные процессы. Скорость образования продукта больше скорости образова-

ния активного центра (скорости инициирования цепи) в *v* раз (*v* - длина цепи)

2. Ферментативный катализ. Скорость образования активного центра <u>катализатора</u> больше скорости образования продукта.

3. Гомогенный катализ. Скорость образования активного центра <u>катализатора</u> соизмерима со скоростью образования продукта и этот активный центр присутствует в системе заранее.

4. Гетерогенный катализ. Скорость образования активного центра <u>катализатора</u> меньше скорости образования продукта и этот активный центр формируется под влиянием реакционной среды.

5. Катализ плюс инициирование (или сопряжение), иначе индукционный катализ приближается по механизму к ферментативному катализу (п.2).

Приведенные нами в первом приближении классификации кинетические характеристики относительного влияния цепных превращений в катализе условны и *требуют обсуждения и уточнения*. Но в итоге при тщательном аналитическом обзоре мы должны получить *объективную классификацию* всех указанных типов химических процессов.

Гомогенный катализ по агрегатному состоянию и некоторым признакам ближе к ферментативному. Но, в сочетании с индукцией, гетерогенный катализ может тоже приблизиться к биологической природе. Во многом это зависит от эффективности управления цепными превращениями индуктора или инициатора.

Общий характер компенсационного эффекта следует из монографии Левашова [33]. Интересно, что мерность микрокосмоса Левашова численно совпадает с мерностью рассмотренного индукционного фактора Ψ в катализе. Это лишний раз свидетельствует о роли катализа в происхождении жизни. Идею о корреляции между материальными проявлениями на первый взгляд по классическим представлениям «независимыми кинетическими параметрами» (энергии активации и фактора соударений) академик Н. Левашов подтверждает и обобщает следующими словами: «Изменение качественного состояния материи влияет на качественное состояние пространства с обратным знаком». Обратим внимание, что в гетерогенном катализе в выражениях ККЭ и ДКЭ также симбатность меняется на антибатность. Отсюда возникает компенсационное равновесие между пространством и материей, находящейся в этом пространстве, и, в частности, между энтропией активированного комплекса и числом активных частиц при резонансном каталитическом сопряжении[32], о котором говорил Нагиев Т.М. в своих работах, развивающих теорию Семенова, Шилова, Воеводского и Волькенштейна.

При резонансе в катализе образуются встречные волны внутреннего искривления мерности матричного пространства, и возникают дополнительные зоны внутреннего

искривления мерности матричного пространства каталитической поверхности, что прямо вытекает из общих представлений, сформулированных в [33]. Отсюда и возникает компенсационное равновесие между коллективными энергетическими свойствами подвижных мобильных частиц, вызванных инициированием и энтропийной составляющей активированных комплексов медленных стадий за счет взаимного влияния кинетических факторов (Е и Ко) в катализе. Для развития теории компенсационных эффектов в катализе необходимо, с нашей точки зрения, рассмотреть и изучить экспериментально влияние магнитных полей, возникающих под влиянием резонанса, в частности, с помощью метода ЯМР.

Литература

1. Bell R.P. The tunnel effect in chemistry. Chapman and Hall. London. 1980.

2. Bernd Kuhn and Peter A. Kollman. QM–FE and Molecular dynamics calculations on catechol O-Methyltransferase: free energy of activation in the enzyme and in aqueous solution and regioselectivity of the enzyme-catalyzed reaction. Chem. Soc. 2000; 122: P. 2586-2596.

3. *Thomas C. Bruice and Felice C. Lightstone*. Ground state and transition state contributions to the rates of intramolecular and enzymatic reactions. Acc. Chem. Res. 1999; 32: P. 127-136.

4. *Герасимов И.Г. Яшин А.А.* Ионно-молекулярная модель памяти. Способы кодирования (формализации) и переноса информации. Вестник новых медицинских технологий. 2014 Т.21. № 1. С.103.

5. Stanton *Robert V.,* Dirk Bakowies Mikael Peräkylä, *and* Kollman *Peter A.* Combined ab initio and free energy calculations to study reactions in enzymes and solution: amide hydrolysis in trypsin and aqueous solution. Chem. Soc. 1998. 120: P. 3448-3457.

6. Masgrau L, Roujeinikova A, Johannissen L.O, Hothi P, Basran J, Ranaghan KE, Mulholland AJ, Sutcliffe MJ, Scrutton NS, Leys D. Atomic description of an enzyme reaction dominated by proton tunneling. Science. 2006. 312 (5771): 237-41.

7. *Bruice, T.C.; Lightstone, F.C.* (1999). "Ground State and Transition State Contributions to the Rates of Intramolecular and Enzymatic Reactions". *Acc. Chem. Res.* 32 (2): P.127–136.

8. Olsson MH, Siegbahn PE, Warshel A. Simulations of the large kinetic isotope effect and the temperature dependence of the hydrogen atom transfer in lipoxygenase. J. Am. Chem Soc. 2004 Mar 10;126(9):2820-8.

9. Габуда С.П., Лундин А.Г. Федин Э.И.// Внутренняя подвижность в твердом теле. Новосибирск. Наука. 1986. 174 с.

10. Семенов Н.Н. Цепные реакции. М: Наука. 1986. 535 с.

11. Волькенштейн Ф.Ф. // Успехи физических наук Т. L. вып. 2 С. 253.

12. Азатян В.В. // Успехи химии Т. LIV. вып. 1. 1985. С.33.

13. Замараев К.И. Химическая кинетика. Курс лекций. Ч. З. Новосибирск 2003. 90 с.

14. Темкин *М. И.* Кинетика стационарных сложных реакций // Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М. Наука. 1970. С. 51.

15. *Эмануэль Н.М. Кнорре Д.Г*. Курс химической кинетики. М. Высш. школа. 1974. 400 с.

16. *Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Третьяков К.В., Илолов А.М., Литвишков Ю.Н.* Влияние нанодисперсности фазовой структуры гетерогенных катализаторов на кинетические факторы реакций //Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. №12 С. 44. 17. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Эфендиев М.Р., Шакунова Н.В., Аскерова А.И., Кулиева Л.А. Микроволновая интенсификация реакции деалкилирования толуола с водяным паром в присутствии катализаторов с наноструктурированным активным компонентом // Нанотехнологии. Наука и производство. №2(17). 2012. С. 62.

18. *Нагиев Т.М.* Сопряженные реакции окисления перекисью водорода// Успехи химии. Т. LIV. 1985. Вып. 10. С. 1654.

19. Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. //Сопряженные процессы на основе реакции окисления оксида углерода (II). Вестник МИТХТ. Т. 3. № 4. 2008. С.63.

20. Галиев Р.Г., Луганский А.И., Третьяков В. Ф., Французова Н.А., Ермаков А.Н. // Крекинг гудрона при инициировании кислородом воздуха. Технологии нефти и газа №3. 2009. С. 37.

21. Третьяков В.Ф, Илолов А.М., Талышинский Р.М., Французова Н.А. Изучение сопряженного каталитического дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии пероксида водорода // Вестник МИТХТ. 2009.Т.4. С.83.

22. Илолов А.М., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Лермонтов А.С.Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М. Способ получения формальдегида. Патент РФ №2404959. 2009.

23. Илолов А.М., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Термодинамический анализ возможности сопряженного неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид // Нефтехимия. 2009. Т.49. №2. С.1.

24. Илолов А.М., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид в присутствии пероксида водорода. Нефтепереработка и нефтехимия. 2010 №1. С. 35.

25. Третьяков В.Ф., Хаджиев С.Н., Талышинский Р.М., Максимов А.Л., Илолов А.М. Способ получения дивинила. Патент РФ №02459788. 2010

26. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М., Максимов А.Л., Хаджиев С.Н. // Инициированное превращение этанола в дивинил по реакции Лебедева. Нефтехимия. 2014. Т.54. №3. С.195.

27. *Буданов В.В.* Компенсационный эффект в кинетике химических реакций и определение возможности его существования. // Химия и химическая технология. 2009. Т.52. №8 с. 23-27

28. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор) // Нефтехимия Т.51 №1 2011 С.3

29. Блохинцев Д.И., Основы квантовой механики, 4-е изд. М. 1963. С. 137.

30. *Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флёров В.Н.* Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. - 296 с.

31. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика: В 10 т. Т.3: Квантовая механика (нерелятивистская теория): Учебное пособие для физических специальностей университетов / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц; Ред. Л. П. Питаевский . – 5-е изд., стереотип. – М. : Физматлит, 2002 . – 808 с.

32. Нагиев Т.М. Взаимодействие синхронных реакций в химии и биологии. – Б.: ЭЛМ, 2001. 404 с.

33. Николай Левашов. Неоднородная Вселенная. Архангельск, 2006, 396с.

ДИФРАКЦИЯ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ОТ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, СФОРМИРО-ВАННОГО НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИМ-ПЛАНТАЦИЕЙ ИОНАМИ СЕРЕБРА

ELECTRON BACKSCATTER DIFFRACTION OF NANOPOROUS SILICON FORMED BY LOW-ENERGY AG-ION IMPLANTATION

В.В. Воробъев^{1,2}, Ю.Н. Осин¹, М.А. Ермаков^{2,3}, В.Ф. Валеев², В.И. Нуждин², А.Л. Степанов^{1,2}

¹ Междисциплинарный центр Аналитическая микроскопия и Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук

³ Тихоокенаский государственный университет

V.V. Vorobev^{1,2}, Y.N. Osin¹, M.A. Ermakov^{2,3}, V.F. Valeev², V.I. Nuzhdin², A.L. Stepanov^{1,2}

¹Interdisciplinary Center for Analytical Microscopy, Kazan Federal University, Kazan, Russia ²Kazan Physical-Technical Institute of Kazan Scientific Centr of Russian Academy of Sciencies, Kazan, Russia

³ Pacific National University

e-mail: aanstep@gmail.com и skavik@mail.ru

Аннотация

Представлены результаты структурного исследования методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) нанопористого кремния (PSi), сформированного на поверхности монокристаллического (c-Si) и аморфизованного (a-Si) кремния, низкоэнергетической имплантацией ионами серебра. Имплантация проводилась с энергией 30 кэВ при дозе 1.5·10¹⁷ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см² при комнатной температуре облучаемой подложки

Si. Аморфизация c-Si была осуществлена имплантацией ионами He⁺ с энергией 40 кэВ при той же дозе. Показано, что в результате ионной имплантации на c-Si и a-Si формируется тонкий аморфный слой PSi, в структуре которого присутствуют наночастицы серебра. Проведение термического отжига структуры Ag:PSi на c-Si при температуре 600°C в течении 30 минут приводит к частичному восстановлению кристаллической решетки Si и практически полному разрушению металлических наночастиц при существенном понижении концентрации серебра в имплантируемом слое.

Ключевые слова: дифракция обратно рассеянных электронов, пористый кремний, ионная имплантация

Abstract

The results on structural studies backscattered electron diffraction (BSED) of nanoporous silicon (PSi), formed on the surface of the single crystal (p-Si) and amorphized (a-Si) silicon by lowenergy implantation of silver ions, are presented. Implantation was carried out with an energy of 30 keV at a dose of $1.5 \cdot 10^{17}$ ions/cm² and the current density of 8 μ A/cm² at room temperature of the Si substrates. Amorphization a-Si implantation was carried by He⁺ ions with an energy of 40 keV at the same dose. It is shown that as a result of ion implantation of a-Si and a-Si layer a thin amorphous PSi is formed. Also, in this structure the silver nanoparticles are presented. Thermal annealing of Ag:PSi structure on a-Si at 600°C temperature for 30 minutes leds to a partial recrystallization of Si lattice. At the same time almost complete destruction of the metal nanoparticles in a Si substantial is observed with a decrease of the silver concentration in the implantable layer.

Keywords: electron backscatter diffraction porous silicon, ion implantation, metal nanoparticles

Введение

Образования наноразмерных пор, нанопустот и слоев пористого наноматериала в твердых телах в результате высокодозовой имплантации легких ионов инертных газов, исследуется достаточно давно [1] Особенно внимание при этом было уделено металлам, применяемым в качестве материала первой стенки термоядерных реакторов, при решении проблемы надежности покрытий реактора под воздействием интенсивной бомбардировки легкими ионами, приводящей к «вспучиванию» и разрушению поверхностных слоев металла.

К настоящему моменту достаточно хорошо известны способы формирования нанопористого кремния (PSi) при его высокодозовой имплантации ионами инертных газов. Растворимость инертных газов в твердых телах мала, поэтому, начиная с некоторых пороговых доз имплантации, в облученном полупроводнике возможно образование наноразмерных пор вследствие заполнения локального объема материала молекулами или пузырьками из импланти-

руемых ионов (атомов) газа [1]. Образование пор в Si наблюдалось при имплантации ионами водорода [3], гелия [4, 5], неона [6], аргона [7] и криптона [6, 8]. При этом в практике порообразования в Si преследуется одна из двух задач. Во-первых, формирование в объеме c-Si тонкого пористого слоя типа «кремний на изоляторе» для реализации эффекта ионно-индуцированного газового скалывания на заданной глубине облучаемого материала, при изготовлении супертонких нанометровых кристаллических (технология управляемого слоев скола «Smart-Cut») [9]. Во-вторых, это создание в локальных областях кремния геттеров в виде набора пор, которые аккумулируют различные вредные примеси, например, переходных металлов, что улучшает электрофизические параметры кремния [10, 11]. Диффундирующие по кристаллу примеси захватываются на оборванных связях внутренних стенок пор.

Помимо формирования и исследования PSi, на практике также ведется активный поиск путей создания различными способа-

ми, правда пока только химическими, композиционных материалов на основе PSi с наночастицами благородных металлов (Ag-PSi, Au-PSi и Pt-PSi) [13-15]. Эта задача находится в рамках нового развивающегося направления в области наноплазмоники и нанофотоники, заключающегося в повышении эффективности проявления оптических свойств PSi за счет присутствия металлических наночастиц. Коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наночастицах под действием электромагнитной волны света вызывает резонансное усиление локального поля (поверхностный плазмонный резонанс), что и ведет к стимулированию оптических и нелинейно-оптических эффектов [16, 17]. Как пример, можно привести результаты работ, в которых наблюдалось гигантское усиление Рамановского рассеяния (surface-enhanced Raman scattering - SERS) адсорбированных органических соединений на структурах Ag-PSi [13], изменение положения максимума фотолюминесценции PSi в Au-PSi [14] и проявление материалом биосенсорных свойств в Pt-PSi [15] за счет возбуждения плазмонного резонанса в металлических наночастицах.

Относительно недавно нами был предложен новый подход к формированию слоев PSi одновременно с синтезом в них наночастиц серебра при использовании низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Ag⁺ кристаллических слоев с-Si аналогично тому [18-23], как ранее успешно осуществлялся синтез металлических наночастиц в диэлектрических матрицах (неорганическом стекле, сапфире или полимере) при их облучении ионами различных металлов [22]. В настоящей работе приводятся результаты дальнейших исследований порообразования в облучаемом Si с применением методики исследования дифракции отраженных электронов (ДОЭ или EBSD electron backscattered diffraction) [24, 25]. При этом рассматривается вопрос образования пор в аморфном кремнии (a-Si), полученном ионной имплантации с-Si ионами He⁺, а также термический отжиг пористых слоев Aq:PSi. сформированных имплантацией ионами серебра в с-Si.

Методика эксперимента

Для получения структурированного композиционного PSi-материала была использована либо подложка с-Si p – типа проводимости с кристаллографической ориентацией (100), либо аморфные слои a-Si, полученные имплантацией с-Si ионами He⁺ с энергией 40 кэВ при дозе 1.5.10¹⁷ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3. С целью порообразования имплантация слоев с-Si и a-Si проводилась ионами Ад⁺ с энергией 30 кэВ при дозе облучения 1.5 10¹⁷ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см² на том же ускорителе. Термический отжиг имплантированного образца Ag:PSi проводился в вакууме на установке ВУП-5М при температуре 600°С в течение 30 минут.

Наблюдение морфологии пористой поверхности образцов Ag:PSi, энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ и структурные кристаллографические данные, полученные методом ДОЭ, были выполнены на универсальном аналитичевысокоразрешающем сканирующем СКОМ электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss) в Междисциплинарном центре «Аналитическая микроскопия» Казанского федерального университета. Для проведения химических элементов был исанализа пользован энергодисперсионный спектрометр AZtec X-Max (Oxford Instruments), а в качестве детектора ДОЭ использовался NordLys HKL (Oxford Instruments).

При проведении измерений ДОЭ были использованы следующие режимы: ускоряющее напряжение пучка зондирующих электронов 20 кэВ, зондовый ток 600 пА, рабочее расстояние между линзой и поверхностью образца 9.6 мм. Для достижения оптимальных условий эксперимента и сбора максимума отраженных электронов на ДОЭдетекторе образец устанавливался под углом 70° относительно нормали падающего потока зондирующих электронов (рис. 1). Анализ ДОЭ-картин проводился с помощью автоматизированного программного комплекса Aztec версии 2.1.

Следует отметить, что данная методика ДОЭ имеет свою историю, начинающуюся с пионерских работ Сейси Кикучи в 1928 г. [24, 25]. В процессе зондирования поверхности образца электронным лучом, электроны проникают на определенную глубину, с которой происходит их отражение, что определяет конечную толщину поверхностного слоя исследуемого материала, участвующего в образовании дифракционной картины.

Проведенное моделирование профиля распределения интенсивности отраженных электронов в Si при параметрах ускоряющего напряжения и угле наклона образца, соответствующих эксперименту, показали, что зондируемая толщина образца составляет около 300 нм (рис.2).



Рис. 1. Схема стандартной геометрии метода ДОЭ. Показаны: полюсной наконечник; направление электронного пучка; расположение образца и флюоресцирующего экрана детектора [24, 25].





Экспериментальные результаты и их обсуждение

Ионная имплантация обеспечивает проникновение ионов серебра в объем облучаемого Si. В работах [18-23] при использовании компьютерного алгоритма SRIM-2013 было оценено, что в начальный период облучения с-Si происходит накопление атомов серебра в его объеме с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубине $R_{\rm p} \sim 26.3$ нм при разбросе пробега ионов от величины $R_{\rm p}$, на $\Delta R_{\rm p} \sim 8$ нм. При этом толщина имплантированного слоя ($R_{\rm p} + 2\Delta R_{\rm p}$) составляет примерно 42.3 нм, т.е. при низкоэнергетической имплантации оказывается достаточно тонкой.

На рис. За приведено СЭМ - изображение поверхности подложки исходного полированного с-Si до проведения импланта-

ции ионами He⁺ и Ag⁺. Как видно из данного рисунка, поверхность кремниевого образца гладкая и однородная. В центре СЭМ – изображения поверхности (рис. 3а) указана меткой локальная область, на которой проводились структурные измерения ДОЭ. На рис. Зб показана экспериментально – наблюдаемая картина дифракции Кикучи в отраженных электронах. На рис. 3 в приведены результаты, соответствующие компьютерному моделированию регистрируемой ДОЭ-картины (рис. 3 б), из которых следует, что используемая для ионной имплантация подложка с-Si имеет кристаллографическую ориентацию (100) и характеризуется монокристаллической структурой кубической сингонии с элементарной ячейкой с параметрами a = b = c = 5.43 Å и $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$.





Рис. 3. (а) СЭМ-изображение неимплантированной поверхности с-Si с указанием точки анализа кристаллографической структуры; (б) ДОЭ-картина Кикучи от с-Si; (в) компьютерное моделирование экспериментальной ДОЭ-картины, приведенной на (б).



Рис. 4. Спектр энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа неимплантированной поверхности с-Si.

На рис. 4 представлен спектр энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, измеренный на том же локальном участке, на котором проводился структурный ДОЭ-анализ. Полученный спектр свидетельствует об отсутствии каких-либо примесных химических элементов в исходной матрице с-Si, используемой в настоящем эксперименте для ее имплантации ионами He⁺ и Ag⁺. Полученные данные для подложки с-Si далее будут использованы для сравнительных анализов со структурой PSi.

Рассмотрим результаты наблюдений и анализа образца Ag:PSi, сформированного имплантацией с-Si ионами серебра. В отличие от исходной полированной необлученной подложки (рис. 3а), морфология поверхности Ag:PSi характеризуется ярко - выраженной пористой структурой (рис. 5а). Средний размер отверстий пор в образце Ag:PSi составляет примерно 150-180 нм при толщине стенок 30-60 нм, а их глубина, как было показано ранее измерениями на атомносиловом микроскопе [20], оказывается порядка 100 нм. В работах [18-23] было показано, что яркие светлые пятна, наблюдаемые на сером фоне стенок матрицы PSi со средним размером ~ 5-15 нм, являются ионносинтезированными наночастицами серебра. Механизм образования наночастиц серебра в Si при ионной имплантации такой же, как и в случае зарождения металлических наночастиц при облучении ионами металла различных диэлектриков и оксидных полупроводников – стекол, полимеров, ZnO, TiO₂ и т. д. [22].



Рис. 5. (а) СЭМ-изображение поверхности Ag:PSi, полученного имплантацией ионов Ag⁺ в с-Si, с указанием точки анализа кристаллографической структуры; (б) ДОЭ-картина для Ag:PSi.

Так же как и в предыдущем случае (рис. 3), был проведен анализ локальной области поверхности образца Ag:PSi методом ДОЭ в области метки, т.е. области, показанной на СЭМ-изображении (Рис. 5а). Экспериментально наблюдаемая дифракционная картина приведена на рис. 5б. В отличие от дифракции Кикучи в виде параллельных плоскостям кристаллической решетки полос, соответствующей неимплантированному с-Si (рис. 3б), в случае Ag:PSi ДОЭ-картина представляется в виде суперпозиции слабых линий Кикучи (просматривающихся в нижней части изображения), перекрываемых широкими диффузными кольцами (наблюдаемые справа и слева), отражающими формирование аморфного слоя PSi. Наночастицы серебра, присутствующие в образ-

це Ag:PSi, достаточно малы, поэтому собственная дифракционная картина от таких объектов малоразличима на ДОЭ - изображение для образца Ag:PSi (рис. 5б). Отметим, что глубина проникновения зондирующего пучка электронов в анализируемый образец при ДОЭ-измерениях составляет порядка 300 нм и полностью перекрывает имплантированный слой, что подтверждает возникновение ДОЭ-картины в виде суперпозиции вкладов от с-Si подложки и облученного аморфного слоя Ag:PSi.

Энергодисперсионный спектр образца Ag:PSi (рис. 6) демонстрирует ожидаемое накопление серебра в облучаемой приповерхностной области образца с-Si, ведущее к формированию наночастиц серебра в имплантируемом слое PSi.



Рис. 6. Спектр энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа поверхности Ag:PSi, сформированной имплантацией ионами серебра.

С целью восстановления кристаллической структуры облученного с-Si из PSi проводился термический отжиг образца Ag:PSi в вакууме. Как видно на СЭМ-изображении (рис. 7), в результате постимплантационного отжига наблюдается модифицирование структуры поверхности Ag:PSi (рис. 7а,б), сохраняющей неоднородную морфологию PSi (рис. 5а). На ДОЭ-изображении (рис. 7в) наблюдается восстановление ряда линий Кикучи, указывающих на частичную кристаллизацию структуры PSi, схожую с кубической. Однако, компьютерная идентификация линий Кикучи отожженного образца Ag:PSi свидетельствует об образовании слоя с кристаллографической ориентацией, отличающейся от ориентации (100) исходного с-Si. Иными словами, эпитаксиальной рекристаллизации имплантированного аморфного слоя по направлению ориентации точно, совпадающим с подложкой с-Si (100), не происходит, как это предсказывается для процесса термического отжига [26]. При этом в энергодисперсионном спектре отожженного образца Ag:PSi (рис. 8) наблюдается только пик кремния, что свидетельствует о резком понижении концентрации серебра на анализируемом участке. Подобное явление наблюдалось ранее для силикатных стекол с имплантированными наночастицами серебра, подвергнутых термическому отжигу при сравнимых температурах [22].



Рис. 7. (а, б) СЭМ-изображения в различных масштабах поверхности Ag:PSi, полученного имплантацией ионов серебра в с-Si и последующего термического отжига с указанием точки анализа кристаллографической структуры; (в) экспериментальная ДОЭ -картина и ее компьютерное моделирование (г).



Рис. 8. Спектр энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа поверхности Ag:PSi, сформированной имплантацией ионами серебра с-Si и последующего термического отжига.

Рассмотрим образование слоя Ag:PSi на аморфизированном слое a-Si, сформированном предварительной низкоэнергетической высокодозовой имплантацией с-Si ионами Не⁺. Методика амортизации Si облучением ионами газов хорошо известна и применяется на практике достаточно давно [24]. На рис. 9а, в ее левой части СЭМ-изображения можно наблюдать поверхность Si, имплантированную ионами He⁺. Как видно из рисунка, такое облучение не создает на поверхности морфологических неоднородностей и она выглядит схожей с гладкой поверхностью необлученного с-Si (рис. 3а). ДОЭ-изображение поверхностного слоя, соответствующего имплантации с-Si ионами He⁺, приведено на рис. 9б. Данная ДОЭ-картина состоит из суперпозиции линий Кикучи от кристаллической структуры с-Si (100) и диффузных колец, доказывающих образование аморфного слоя а-Si. Глубина пробега ионов He⁺ в Si, оцениваемая по программе SRIM-2013, составляет порядка 450 нм, что превышает глубину проникновения зондирующих электронов при ДОЭ. Однако, аморфизированный слой a-Si может оказываться при этом заметно тоньше предсказываемой глубины пробега легких ионов Не⁺ [24].

СЭМ-изображения в различных масштабах поверхности образца Ag:PSi, сформированного имплантацией a-Si ионами Ag⁺ приведены на рис. 9а (правая часть) и ее увеличенная часть на рис. 9в. Сравнение результатов проведенных экспериментов показывает, что облучение a-Si низкоэнергетическими ионами Ag⁺, как и в случае с-Si (рис. 5а), ведет к порообразованию и синтезу наночастиц серебра (белые пятна на рис. 9в) в структуре PSi. Соответствующее образцу Ag:PSi (рис. 9в) ДОЭизображение показывает появление диффузных колец, доказывающих дополнительную аморфизацию Si (рис. 9г). По отсутствию линий Кикучи на приведенном ДОЭ - изображении можно заключить, что либо степень аморфизации в данном образце Ag:PSi выше, по сравнению с a-Si, полученном облучением ионами He⁺, либо толщина аморфного слоя в Ag:PSi больше чем a-Si.



Рис. 9. (а) СЭМ-изображение поверхности Si, полученного имплантацией ионов He⁺ (левая часть) и последовательно ионами He⁺ и Ag⁺ (правая часть); (б) ДОЭ-картина, соответствующая поверхности a-Si, показанной на левой части рис. 9а; (в) СЭМ-изображение поверхности Ag:PSi в увеличенном масштабе правой части рис. 9а; (г) ДОЭ-картина, соответствующая поверхности Ag:PSi, показанной на правой части рис. 9а.

Заключение

Таким образом, в данной работе продемонстрированы экспериментальные результаты, показывающие возможность формирования слоев Ag:PSi на поверхности как монокристаллического с-Si, так и аморфизированного a-Si при низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Ag⁺. Впервые осуществлен кристаллографический анализ слоев Ag:PSi методом ДОЭ. Установлено, что во время низкоэнергетической имплантации с-Si ионами Ag⁺ на поверхности образуется аморфный PSi-слой, а в процессе термического отжига наблюдается его частичная рекристаллизация при сохранении морфологических неоднородностей на поверхности Si, изначально являющихся PSi структурой. При этом имеет место потеря серебра из образца вследствие испарения.

Очевидно, что последующие шаги по совершенствованию таких типов композиционных материалов должны заключаться в оптимизации процессов их изготовления и, в частности, в поиске корреляции между структурными параметрами и оптическими, плазмонными, фотолюминесцентными и сенсорными характеристиками новых пористых структур.

Полученные результаты были частично опубликованы в работе [27].

Результаты данных исследований были представлены и обсуждены на IV Международной конференции «Наноструктурные материалы» (НАНО-2014) в Минске (Беларусь), V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» в Суздале и на X Всероссийской конференции и IX Школе молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики и материаловедения «Кремний-2014» в Иркутске. Авторы выражают благодарность Файзрахманову И.А. за обсуждение результатов. Работа выполнена при финансировании РФФИ проектами (№ 13-02-12012_офи и № 14-32-50301_мол_нр).

Список литературы:

1. Козловский В.В., Козлов В.А., Ломасов В.Н. Модифицирование полупроводников пучками протонов. Обзор. // ФТП. 2000. Т.34. С. 129-147.

2. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. «Физматлит».М.: 2011. 495 с.

3. Cerofolini G.F., Evans J.H., De Jong P.C., van Veen A. Helium desorption/permeation from bubbles in silicon: a novel methof of void production // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 1987. Vol. 27. P.417-420.

4. Stein H.J., Myers S.M., Follstaedt D.M. Infrared spectroscopy of chemically bonded hydrogen at voids and defecs in silicon // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. P.2755-2764.

5. Реутов В.Ф., Сохацкий А.С. Упорядоченные гелиевые поры в аморфном кремнии, индуцированном облучением низкоэнергетическими ионами гелия // ЖТФ. 2003. Т. 73. С.73-78.

6. Wittmer M., Roth J., Revesz P., Mayer J.M. Epitaxial regrowth pf Ne- and Kr-implanted amorphous silicon // J. Appl. Phys. 1978. V.49. P.5207-2512.

7. Revesz P., Wittmer M., Roth J., Mayer J.M. Epitaxial regrowth of Ar-implanted amorphous silicon // J. Appl. Phys. 1978. V.49. P.5199-5206.

8. Галяутдинов М.Ф., Курбатова Н.В., Буйнова Э.Ю., Штырков Е.И., Бухараев А.А. Исследование пористого кремния, полученного имплантацией ионов криптона и лазерным отжигом // ФТП. 1997. Т. 31. С. 1130-1134.

9. Реутов В.Ф., Дракин К.А., Дмитриев С.Н., Бутовская М.В., ЕГорнев.С. Способ радиационно-индуцированного газового скалывания хрупких кристаллических материалов. Патент РФ 2297691. 2005.

10. Wong-Leung J., Ascheron C.H., Petravic M., Elliman R.G., Williams J.S. Gettering of copper to hydrogen-induced cavities in silicon // Appl. Phys. Lett. 1995. V.66. P.1231-1233.

11. Myers S.M., Petesen G.A., Seager C.H. Binding of cobalt and iron to cavities in silicon // J. Appl. Phys. 1996. V.80. P.3717-3726.

12. S. Chan, S. Kwon, T.-W. Koo, L.P. Lee, A.A. Berlin Surface-enhanced Raman scattering of small molecules from silver-coated silicon nanopores // Adv. Mat. 2003. V.15. P.1595-1598.

13. Amran T.S., Hashim M.R., Al-Obaidi N.K., Yazid H., Adnan R. Optical absorption and photoluminescence studies of gold nanoparticles deposited on porous silicon // Nanoscale Res. Lett. 2013. V.8. P.35-41.

14. Wang M., Wang X., Ghoshal S. Deposition of platinum nanoparticles on p-type macroporous silicon wall // Micro & Nano Lett. 2013. V.8. P.465-469.

15. Wang Y., Liu Y.P., Liang H.L., Mei Z.X., Du X.L. Broadband antireflection on the silicon surface realized by Ag nanoparticle-patterned black silicon // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 12. P. 2345-2350.

16. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. "Springer". Berlin: 1995. 468 p.

17. Stepanov A.L. Ion-synthesis of metal nanoparticles and their optical properties. "Nova Sci. Publ.". New York: 2011. 91 c.

18. Stepanov A.L., Trifonov A.A., Osin Y.N., Valeev V.F., Nuzhdin V.I. New way for synthesis of porous silicon using ion implantation // Optoelectronics and Adv. Mater. - Rapid Comm. 2013. V.7. P.692-696.

19. Stepanov A.L., Trifonov A.A., Osin Y.N., Valeev V.F., Nuzhdin V.I. Fabrication of nanoporous silicon by Ag⁺-ion implantation // Nanoscience and Nanoenginering. 2013. V.1. P.134-138.

20. Тригонов А.Л., Осин Ю.Н., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Каветцкий Т.С., Степанов А.Л. Нетрадиционный способ получения нанопористого кремния при помощи имплантации ионами металла // Нанотехнологии: наука и производство. 2013. Т.4. С.46-52.

21. Степанов А.Л., Осин Ю.Н., Трифонов А.А., Валеев В.Ф., Нуждин В.И. Новый подходк синтезу пористого кремния с наночастицами серебра методом ионной имплантации // Российские нанотехнологии 2014. Т.9 С.53-56.

22. Степанов А.Л., Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией, «Lambert Acad. Publ.". Саарблюккен: 2014. 353 с.

23. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н. Способ изготовления пористого кремния. Положительное решение на изобретение, заяка га Патента РФ № 20141114101, приоритет от 9.04.2014.

24. Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении, ред. Шварц А., Кумар М., Адамс Б. «Техносфера». М.: 2014. 560 с.

25. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применение. Ред. Жу У., Уанга Ж.Л. «Бином». М.: 2006. С.66-106.

26. Мейер Д., Эриксон Л., Девис Д. Ионное легирование полупроводников. «Мир». М.: 1973. 296 с.

УДК 621.35

СИНТЕЗ ПЛЕНОК ТИТАН (IV) ОКСИДА С ФОТО-КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь

Национальный технический институт "Харьковский политехнический институт"

Методом пропитки получены пленки титан (IV) оксида на пористом носителе с размером кристаллитов 30±5 нм. Комплексом современных физико-химических методов изучены морфология, состав и объемные характеристики системы TiO₂/шамот. Проанализированы результаты тестирования фотокаталитической активности пленок в реакции окисления азокрасителя метилового оранжевого под действием УФ-излучения, определены кинетические параметры процесса. Показано, что высокими фотокаталитическими свойствами обладают пленки TiO₂/шамот с концентрацией активного компонента около 5,40 мг/см³.

Ключевые слова: титан (IV) оксид, пропитка, шамот, фотокаталитическая очистка, азокраситель, метиловый оранжевый.

Сложная экологическая ситуация в мире приводит к необходимости принятия мер по защите окружающей среды. Сточные воды лакокрасочных, коксохимических и нефтеперерабатывающих заводов, содержащие красители, фенолы, спирты и другие токсичные органические соединения в количествах, значительно превышающих ПДК, наносят непоправимый ушерб водному бассейну. В настоящее время многими исследователями ведутся работы по созданию новых технологий очистки промышленных стоков [1–10], среди которых одной из наиболее перспективных представляется фотокаталитическая очистка с использованием полупроводниковых материалов, позволяющая достигать высокой степени деструкции токсинов [11, 12].

Из всего многообразия полупроводниковых материалов особое значение для фотокатализа имеет титан (IV) оксид с шириной запрещенной зоны 3...3,2 эВ, который отличается химической и термической стабильностью, нетоксичностью [13, 14]. Титан (IV) оксид различных модификаций и степени дисперсности, широко используемый в качестве товарного фотокатализатора [15], выпускается рядом производителей (табл. 1), среди которых наиболее известны Degussa P25 (Германия) и Hombicat UV 100 (Германия) [16].

Таблица 1

Nº	Товарное наименование	Состав контактных масс	Размер частиц, нм
1	Degussa P25	75 % анатаз, 25% рутил	21
2	Hombikat UV 100	анатаз	5
3	Kerr-McGee	— *	20
4	Tranox A-K-1	анатаз	20
5	Millenium PC 500	анатаз	5–10
6	DuPont R-900	рутил	- *

Сравнительный анализ промышленных фотокатализаторов на основе титан (IV) оксида

* состав или степень дисперсности не указаны производителем

Указанные контактные массы представляют собой порошки с размером частиц 5-20 нм, проявляющие относительно высокую активность во многих фотокаталитических реакциях. В то же время, применение ультрадисперсных частиц в жидкофазных реакциях сопряжено с рядом технологических сложностей, таких, как выделение TiO₂ из рабочей суспензии для повторного использования, неравномерное распределение и недостаточная освещенность частиц фотокатализатора в слое жидкости и т.д. В этой связи более целесообразным представляется использование контактных масс, полученных нанесением активного компонента (TiO₂) на пористый носитель [17, 18], который должен отвечать определенным требованиям: быть термически и химически стойкой в условиях эксплуатации, обладать большой удельной поверхностью, устойчивой кристаллической структурой. Дополнительным преимуществом получения TiO₂ на пористом носителе является и снижение себестоимости катализатора.

Указанные обстоятельства предопределили цель данной работы – получение активного слоя титан (IV) оксида на поверхности огнеупорного глинистого материала (шамота) и установление кинетических закономерностей процесса фотокаталитического окисления азокрасителя метилового оранжевого (MO).

2 Материалы и методы

2.1 Получение пленок титан (IV) оксида

Серию катализаторов получали в несколько этапов, включающих предварительную подготовку, обезжиривание и активацию поверхности носителя, приготовление суспензий на основе TiO₂, пропитку носителя суспензией.

Шамотные носители с геометрическими размерами 50×50×5 мм известного состава (табл. 2) пропитывали дистиллированной водой и обезжиривали в водном растворе гидроксида натрия (концентрация 0,40 г/дм³) при температуре 323 К. После промывки водой в течение 10 минут пластины обрабатывали в растворе хлорида олова (IV) концентрацией 2·10⁻³ г/дм³ при температуре 298 К. После тщательной промывки

водой шамот погружали на 3 минуты в подкисленный раствор хлорида железа (III) следующего состава, г/дм³: FeCl₃ – 0,36; HCI – 0,60, при температуре 298 К [19]. Заключительной операцией подготовки носителя являлась промывка теплой водой (323 К) до рН промывной воды 7.

Таблица 2 Химический состав исходного шамотного носителя

Соединение	Содержание, % масс.		
SiO ₂	55,29		
AI_2O_3	42,00		
Fe ₂ O ₃	1,40		
K ₂ O	0,85		
CaO	0,27		
Na ₂ O	0,19		

Для нанесения активного компонента готовили серию водных суспензий на основе титан (IV) оксида с массовым соотношением анатаз/шамот (*x*) 0,006 – 0,04. На заключительном этапе проводили однократную пропитку активированных образцов суспензиями в течение 80 минут, после чего образцы высушивали при температуре 373 К в течение 100 минут.

Массовую концентрацию титан (IV) оксида С_{тіо2}, мг/см³ в пористом носителе определяли из соотношения:

$$C_{TiO2} = m_{TiO2} / V_{\kappa}, \qquad (1)$$

где m_{TiO2} – масса TiO₂, адсорбировавшегося на поверхности носителя, равная разности масс после и до пропитки, мг; V_к – объем образца катализатора, см³.

2.2 Характеристика катализаторов

2.2.1 Микроскопический анализ

Изучение морфологии пленок проводили с помощью электронного микроскопа высокого разрешения МИКМЕД–5.

2.2.2 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Состав пленок исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН–3М в Си-К_а излучении, длина волны λ_{cp} = 1,54178 Å, напряжение в трубке 35 кВ, сила тока 20 мА. Структурную аттестацию проводили методом Брэгга-Брентано в интервале углов 20 от 8 до 70°.

Размер кристаллитов определяли согласно формуле Селякова-Шеррера [20]:

$$D = n \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta, \qquad (2)$$

где D – размер областей когерентного рассеивания (OKP); n – коэффициент, зависящий от формы частицы; λ – длина волны излучения; ß – физическое уширение линии на дифрактограмме; θ – угол падения луча.

2.2.3 Метод жидкостной пикнометрии

К важнейшим показателям, характеризующим объемные свойства катализаторов, относят плотность, суммарный удельный объем пор и пористость.

Кажущуюся плотность ρ_{κ} , г/см³ рассчитывали как:

$$\rho_{\kappa} = \frac{m_{\kappa}}{V_{r}},\tag{3}$$

где m_к – масса катализатора, г.

Истинную плотность катализаторов ТіО₂/шамот определяли пикнометрическим методом согласно [21]. Контактные массы с различным содержанием титан (IV) оксида растирали в ступке до однородности, насыпали в пикнометр объемом 0,05 дм³, после чего добавляли дистиллированную воду. Затем пикнометр с суспензией нагревали до температуры 373 К и выдерживали в течение 15-20 минут до удаления пузырьков воздуха. Охлажденную до 298 К суспензию разбавляли водой до метки и взвешивали. Расчет истинной плотности катализатора $\rho_{\rm M}$ проводили по формуле:

$$\rho_{\rm H} = \frac{m \cdot \rho_{H_2O}}{(m + m_1 - m_2)}, \quad (4)$$

где m – масса навески катализатора, г; m₁ – масса пикнометра с дистиллированной водой, г; m₂ – масса пикнометра с порошком и дистиллированной водой после кипячения, г; ρ_{H_2O} – плотность воды.

Суммарный удельный объем пор катализатора V_{уд}, см³/г определяли из соотношения:

$$V_{\rm yg} = 1/\rho_{\rm K} - 1/\rho_{\rm H}$$
 (5)

Пористость катализатора $\varphi_{\rm CB}$ определяется отношением объема пор к объему зерна пористого тела, поэтому для расчетов использовали выражение [21]:

$$\varphi_{\rm CB} = \left(1 - \frac{\rho_{\rm K}}{\rho_{\rm H}}\right), \tag{6}$$

Для сравнительной оценки полученных результатов проводили серию дополнительных экспериментов, позволяющих определить пористость носителя до нанесения TiO₂.

2.2.4 Фотокаталитические свойства пленок

Для экспериментального определения активности системы TiO₂/шамот в реакции окисления органических веществ под действием УФ-излучения использовали серию растворов МО в диапазоне концентраций C₀ = 0,02–0,10 г/дм³. Раствор МО помещали в термостатируемый фотокаталитический реактор объемом 0,05 дм³ (рис. 1), содержащий оптический узел с ртутной лампой DeLux EBT – 01 общей мощностью 26 Вт с диапазоном волн 315–400 нм. Все эксперименты включали предварительную выдержку раствора красителя в контакте с катализатором в течение 24 ч для установления адсорбционного равновесия.

Степень разложения красителя контролировали фотоколориметрически путем отбора проб через равные промежутки времени для измерения оптической плотности растворов на фотоэлектрокалориметре КФК-2. Измерения оптической плотности проводили с синим светофильтром ($\lambda = 430-460$ нм) в кювете толщиной 5,060 мм.

2.2.5 Кинетические параметры реакции окисления азокрасителя

Для более полной характеристики фотокаталитического окисления в исследуемой системе определяли кинетические параметры процесса в серии однофакторных экспериментов с варьированием температурного режима в диапазоне 298–348 К. Полученные кинетические зависимости, линеаризированные в координатах $lnC/C_0 = f(\mathcal{T})$, использовали для расчета температурной зависимости констант скорости реакции [22].



Рис. 1. Схема установки для фотокаталитических исследований: 1 – оболочка реактора; 2 – тепловая рубашка; 3 – фотокатализатор; 4 – источник УФ-излучения; 5 – магнитная мешалка; 6 – термометр; 7 – термоконтроллер; 8 – пробоотборник: 9 – емкость для отбора проб; 10 – баллон со сжатым воздухом; 11 – вентиль для подачи воздуха; 12 – барботер; 13 – рабочий раствор.

Известно, что влияние температуры на скорость реакции выражается уравнением Аррениуса:

$$k = k_{0} \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right), \quad (7)$$

где k – константа скорости, мин⁻¹; k₀ – постоянная Аррениуса; E – энергия активации; логарифмирование и линеаризация которого в координатах lnk = f (1/T) позволяют определить кажущуюся энергию активации процесса фотокаталитического окисления:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R \cdot T}, \qquad (8)$$

Существенным фактором управления скоростью процесса является кислотность

среды, поэтому дополнительно исследовали влияние pH в интервале 2–11 на степень фотодеструкции красителя MO. Варьирование pH среды осуществляли путем добавления 0,05–0,1 моль/дм³ раствора гидроксида натрия или 0,5–1 моль/дм³ раствора соляной кислоты.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Структурные свойства и морфология поверхности катализатора

Установлено, что структурные характеристики фотокаталитических систем (истинная и кажущаяся плотность, суммарный удельный объем пор и пористость катализатора) существенно зависят от условий синтеза (табл. 3).

Из диаграмм содержания активного компонента в зависимости от соотношения TiO₂/шамот в пропиточном растворе (рис. 2) следует, что количество титан (IV) оксида на носителе зависит в большей степени не от массового соотношения TiO_2 /шамот, а от пористости матрицы $\phi_{\text{св}}$, %. При этом необходимо отметить, что наибольшее содержа-

ние титан (IV) оксида зафиксировано для образцов, полученных из раствора с соотношением x (TiO₂/шамот) = 0,028–0,032.

Таблица	3
---------	---

Характеристики фотокатализаторов						
Соотношение анатаз/шамот, <i>х</i> (TiO ₂ /шамот)	С _{тіО2} , мг/см ³	Истинная плотность <i>р</i> и, г/см ³	Кажущаяся плотность <i>р</i> к, г/см ³	Суммарный удельный объем пор, V _{vд} , см ³ /г	Пористость носителя <i>ф</i> _{св} ^н , %	Пористость катализатора $arphi_{ ext{cb}},\%$
1	2	3	4	5	6	7
0,006	2,5	0,990	0,529	0,88	47,40	46,60
0,012	5	0,986	0,499	0,99	50,10	48,70
1	2	3	4	5	6	7
0,018	5,5	0,979	0,414	1,37	60,20	57,70
0,024	13	0,957	0,344	1,87	67,90	64,10
0,028	16	0,982	0,29	2,51	75,05	71,00
0,032	70	0,966	0,323	2,06	75,80	66,50
0,040	130	0,920	0,309	2,14	76,10	66,30



Рис. 2. Влияние соотношения анатаз/шамот на содержание активного компонента в фотокаталитическом материале



а

б

Рис. 3. Объемные характеристики синтезированных катализаторов: суммарный удельный объем пор (*a*) и пористость (*б*).

Объемные показатели фотокатализаторов свидетельствуют о их достаточно высокой пористости (46–71%), что дает основания предполагать трехмодальный характер распределения пор. Учитывая гетерофазный характер модельной фотокаталитической реакции, можно полагать, что значения суммарного удельного объема пор катализатора (рис. 3, *a*) и пористости (рис. 3, *б*) обеспечат высокую степень активности катализатора. Результаты микроскопического анализа морфологии нанесенных фотокатализаторов (рис. 4) свидетельствуют, что система TiO₂/шамот имеет развитую поверхность, характеризующуюся спектром пор с размерами 0,1–2 мм. В предположении об адсорбционном характере связи активного компонента с носителем можно считать, что частицы TiO₂ заполняют всю поверхность порового пространства.



Рис. 4. Фотографии поверхности системы TiO₂/шамот (×100)

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 5) позволяют выделить дифракционные пики, относящиеся к TiO₂, а также к оксидам, входящим в состав носителя. Так, пики при 20 = 40° и 42,6° соответствуют оксидам алюминия и кремния, а пик при 20 = 36,26° может

быть отнесен к плоскости решетки анатаза. Ширина указанного пика дает основания предполагать наличие наночастиц TiO_2 . Пики, которые можно было бы отнести к TiO_2 в фазе брукита либо к соединениям TiO, Ti_2O , Ti_3O_5 на дифрактограмме отсутствуют.



Рис. 5. Дифрактограмма фотокатализатора TiO₂/шамот, нанесенного при соотношении *х* (TiO₂/шамот) = 0,018.

Размер частиц титан (IV) оксида, рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера, составляет 30±5 нм.

3.2 Фотокаталитические свойства

3.2.1 Деструкция метилового оранжевого под действием УФ-излучения

Фотокаталитическую активность образцов оценивали в реакции окисления МО при варьировании концентрации как красителя, так и титан (IV) оксида (рис. 6).

Характер полученных хронограмм степени фотодеструкции α (t) аналогичен для всех исследованных диапазонов концентраций титан (IV) оксида и красителя. Наблюдается закономерное снижение степени и скорости фотодеструкции с ростом концентрации красителя при постоянном соотношении TiO₂/шамот. В то же время, в ряду исследованных систем эффективность нанесенных катализаторов изменяется с соотношением TiO₂/шамот в пропиточном растворе и концентрацией TiO₂ в слое катализатора (рис. 7).

Анализ зависимости $\alpha = f(C_{TiO2})$ дает основания утверждать, что оптимальным со-отношением TiO₂/шамот в растворе пропитки следует считать $x = 0,018 \pm 0,002$, которое обеспечивает адсорбцию активного слоя на поверхности пор без снижения их объема и пористости. При этом наибольшая эффективность процесса фотодеструкции МО зафиксирована для системы TiO_2 /шамот с концентрацией титан (IV) оксида 5,40 мг/см³, а снижение степени фотодеструкции с ростом C_{TiO2} > 16 мг/см³ объясняется перекрыванием пор носителя дисперсной фазой TiO_2 и, вследствие этого, уменьшением контакта интермедиата с катализатором.

Максимальная степень фотодеструкции красителя в нейтральной среде при 293 К за первые 24 минуты окисления составляет 72,10%, что значительно превышает результаты, полученные при использовании промышленного порошкового фотокатализатора [23].



Рис. 6. Хронограммы фотодеструкции МО концентрацией 0,02 (*a*); 0,04 (*б*); 0,06 (*в*); 0,1 (*a*) г/дм³ на фотокатализаторах с содержанием TiO₂, мг/см³: 2,90 (○); 5,00 (+); 5,40 (♦); 13,00 (▲); 16,00 (□); 70,00 (■); 130,00. Условия процесса: pH 7; T 298 K



Рис. 7. Влияние концентрации катализатора на степень фотодеструкции МО. Условия процесса: C₀ = 0,02 г/дм³; pH 7; T 298 К.

3.3.2 Влияние рН среды Кислотность раствора существенно влияет на скорость процесса фотодеструкции, при этом максимальная степень разложения красителя достигается в нейтральной среде при pH 7, снижаясь при переходе как в кислую, так и в щелочную область (рис. 8).



Рис. 8. Влияние pH среды на скорость процесса фотодеструкции. Условия процесса: $C_0 = 0,02$ г/дм³, $C_{TiO2} = 13$ мг/см³; T = 298 К

Такой экстремальный характер зависимости можно объяснить симбатным измененихимической стабильности ем системы ТіО₂/шамот. Так, титан (IV) оксид наиболее устойчив при pH 2, при подщелачивании возможно образование различных гидрок-TiOH³⁺, $Ti(OH)_{2}^{2+}$, $Ti(OH)_3^+$, сид-ионов: Ті(OH)₄, а в щелочной среде кислотный оксид TiO₂ нестабилен и подвергается частичному химическому растворению [24]. Кроме того, при высоких значениях рН происходит и деструкция носителя, включающего кислотный оксид SiO₂ и амфотерный Al₂O₃. При pH < 7 растворению подвергается только Al₂O₃, но константа скорости деструкции MO в кислой среде ниже, чем в щелочной. Следствием таких химических свойств носителя и активного компонента является большая степень фотодеструкции красителя в кислой среде в сравнении с щелочной.

При анализе полученных результатов необходимо принять во внимание тот факт, что изменение pH раствора является также следствием фотокаталитического процесса. Так, в соответствии с брутто-реакцией окисления MO:

$$C_{14}H_{14}N_3O_3S^- + 33/2O_2 \rightarrow 14CO_2 + SO_4^{2-} + 2H^+ + NH_4^+ + N_2 + 4H_2O_1$$
 (10)

можно прогнозировать снижение pH раствора в процессе фотоокисления. Однако хронограммы pH (рис. 9) свидетельствуют, что подкисление раствора до 6,65 происходит только в течение первых 12 минут облучения.



Рис. 9. Изменение pH раствора МО в присутствии TiO₂/шамот под действием УФ-облучения в нейтральной среде. Условия процесса: C₀ = 0,02 г/дм³, C_{TiO2} = 13 мг/см³; Т 298 К.

Дальнейший рост рН можно объяснить	аминогрупп из аммиака по механизму [11]:
последующим поглощением протонов, в	$\dot{R} - NH_2 + H \rightarrow R + NH_3, \qquad (11)$
частности, необходимых для образования	$NH_3 + H^+ \to NH_4^+. \tag{12}$

3.3.3 Влияние температуры

Изменение скорости фотодеструкции МО на фотокатализаторе с содержанием титан (IV) оксида 13·10⁻³ г/см³ в диапазоне температур 298–348 К позволило установить, что с увеличением температуры константа скорости возрастает (рис. 11), что хорошо согласуется с литературными данными [25].



Рис. 11. Изменение скорости фотокаталитического окисления МО от температуры. Условия процесса: $C_0 = 0.02 \text{ г/дм}^3$; $C_{TiO2} = 13 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$; pH = 7

Значение кажущейся энергии активации составляет 21,85 кДж/моль (табл. 4) и свидетельствует, что лимитирующей стадией процесса фотодеструкции является диффузия молекул красителя к реакционной поверхности, вполне согласуясь с данными измерений рН среды.

Отметим, что кажущаяся энергия активации фотокаталитических реакций деструкции ароматических производных значительно меньше, чем для электрохимических и гетерогенно-каталитических процессов [26–31].

Таблица 4

Температура, К	Константа скорости k _{эксп} ·10 ² , мин ⁻¹	Е _а , қДж/моль	
298	6,38		
308	7,81	21.95	
323	13,57	21,00	
348	22,97		

Фотокаталитическое окисление МО в нейтральной среде

Выводы:

1. Синтезированный методом пропитки титаноксидный катализатор на шамотном носителе проявляет высокую активность в

реакции фотокаталитического окисления азокрасителя МО. Установлено, что оптимальная концентрация активного компонента на пористой основе составляет 12,8 мг/см³. При концентрации выше 16 мг/см³ степень превращения значительно снижается вследствие заполнения пор носителя активным компонентом и симбатного изменения истинной поверхности катализатора.

2. Установлено, что контактная масса обладает высокими показателями суммарного удельного объема пор (0,88–2,14 см³/г) и пористости (46–71%), обеспечивающими рост степени фотокаталитической конверсии в сравнении с существующими каталитическими материалами.

3. Показано, что наиболее высокая степень деструкции в диапазоне концентраций красителя МО 0,02–0,1 г/дм³ на фотокатализаторе TiO₂/шамот достигается в водных средах с меньшим содержанием

токсикантов. В таких системах константа скорости процесса достигает значений 6,38·10⁻² мин⁻¹.

4. Исследование влияния pH среды на скорость процесса фотокаталитического окисления МО позволило установить изменение степени деструкции в ряду нейтральная >кислая>щелочная среда. С течением времени pH раствора незначительно повышается вследствие протекания процесса образования аминогрупп из аммиака.

5. Показано, что с увеличением температуры в диапазоне 298–348 К константа скорости деструкции на испытуемом фотокатализаторе линейно возрастает, а энергия активации процесса составляет 21,85 кДж/моль.

Список литературы

1. Кочкодан В.М., Роля Е.А., Гончарук В.В. Фотокаталитические мембранные реакторы для очистки воды от органических загрязняющих веществ // Химия и технология воды. 2009. Т. 31, №4. С. 399-416.

2. Baker R.W. Membrane Technology and Applications. – United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., 2012. – 571 p.

3. Li N.N., Fane A.G., Ho W.S.W., Matsuura T. Advanced Membrane Technology and Applications. – New Jersey: John Wiley& Sons Ltd., 2008. – 1016 p.

4. Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. – New York: McGraw-Hill Inc., 2003. – 1819 p.

5. Fane A.G., Tang C.Y., Wang R., Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis. – Oxford: Academic Press, 2011. – 735 p.

6. Dua Y., Fua Q. S., Lic Y., Sua Y. Photodecomposition of 4-chlorophenol by reactive oxygen species in UV/air system // Journal of Hazardous Materials. 2011. V. 186. P. 491-496.

7. Samah M., Merabet S., Bouguerra M., Bouhelassa M. Photo-oxidation process of indole in aqueous solution with ZnO catalyst: study and optimization // Кинетика и катализ, 2011. Т. 52, №1. С. 36-41.

8. Лихуа Т., Хуэйтао Л., Юань Г. Разложение и адсорбция родамина Б и фенола на TiO₂/MCM-41 // Кинетика и катализ, 2012. Т. 53, №5. С. 582-587.

9. Таран О.П., Полянская Е.М., Огородникова О.Л., Пармон В.Н. Катализаторы на основе углеродного материала "Сибунит" для глубокого окисления органических экотоксикантов в водных растворах // Катализ в промышленности, 2010. № 6. С. 48-54.

10. Pirkanniemi K., Sillanpää M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review // Chemosphere, 2002. V. 48, №10. P. 1047-1060.

11. Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania // Applied Catalysis B: Environmental, 2002. V. 39. P. 75-90.

12. Воронцов А.В. Фотокаталитические превращения органических соединений серы и H₂S // Успехи химии, 2008. № 77 (10). С. 973–991.

13. Sahu N., Parida K.M. Photocatalytic activity of Au/TiO₂ nanocomposite for azo-dyes degradation // Кинетика и катализ, 2012. Т. 53, № 2. С. 206-214.

14. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochem. Rev., 2000. V. 1. P. 1-21. 15. Rajeshwara K., Osugi M.E., Chanmaneec W., Chenthamarakshana C.R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2008. V. 9. P. 171-192.

16. Chen D., Ray A.K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension // Water Research, 1998. V. 32, № 11. P. 3223-3234.

17. Wang W.-Y., Irawan A. Ku Y. Photocatalytic degradation of Acid Red 4 using a titanium dioxide membrane supported on a porous ceramic tube // Water research, 2008. №42. P. 4725 – 4732.

18. Choi H., Stathatos E., Dionysiou D.D. Photocatalytic TiO2 films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems // Desalination, 2007. V. 202. P. 199-206.

19. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Биканова В.В. Спосіб одержання фотокаталітично активного матеріалу на керамічному поруватому носії // Патент України № 86376. 2013. Бюл. № 24.

20. Лиопо В.А., Война В.В. Рентгеновская дифрактометрия. – Гродно: ГРГУ, 2003. – 172 с.

21. Мухленов И.П. Технология катализаторов. – Ленинград: Химия, 1989. – 272 с.

22. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Основы построения кинетических моделей: Учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Менделеева, 2002. – 63 с.

23. Guettai N., Amar H.A. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study // Desalination, 2005. V. 185. P. 439-448.

24. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.

25. Susheela B.G. Photocatalytic Degradation Study of Methylene Blue Solutions and Its Application to Dye Industry Effluent // International Journal of Modern Engineering Research, 2012. V. 2. Issue 3. P. 1204-1208.

26. Chen L.C., Chou T.C. Kinetics of Photodecolorization of Methyl Orange Using Titanium Dioxide as Catalyst // Ind. Eng. Chem. Res., 1993. V. 32. P. 1520-1527.

27. Harvey P.R., Rudham R., Ward S. Photocatalytic Oxidation of Liquid Propan-2 by Titanium Dioxide // J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1983. V. 1, №79. P. 1381-1390.

28. Chou T.C.; Cheng C.H. Indirect Anodic Oxidation of Anthracene to Anthrquinone in a Slurry Electrolyte System in the Presence of Both Surfactant and Redox Mediator // J. Appl. Electrochem., 1992. V. 22. P. 743-748.

29. Do J.-S., Chou T.-C. Kinetics of the Oxidation of Benzyl Alcohol by Hypochlorite Ion in the Presence of Phase-Transfer Catalyst // Industrial and Engineering Chemistry Research, 1990. V. 29. P. 1095-1103.

30. Tanabe K., Saito K. The Conversion of Benzaidehyde into Benzyl Benzoate with Alkaline Earth Metal Oxide Catalysts // Journal of Catalysis, 1974. V. 35. P. 247-255.

31. Fu X., Clark L.A., Zeltner W.A., Anderson M.A. Effects of reaction temperature and water vapor content on the heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1996. V. 97, P. 181-186.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В УГЛЕВОДОРОДАХ

Ю.В. Воробьев, доктор техн. наук, профессор кафедры ТММ и ДМ Тамбовского ГТУ; **А.Б. Килимник**, доктор хим. наук, профессор кафедры химии и химических технологий Тамбовского ГТУ, e-mail: RA3RO@yandex.ru;

А.В. Дунаев, канд. техн. наук, зав. лабораторией № 5 ФГБНУ ГОСНИТИ, e-mail: dunaev135@mail.ru

Аннотация

Изложены версии процессов механохимической активизации моторных топлив, приводящих к уменьшению их расхода в двигателях внутреннего сгорания.

Ключевые слова: топливо, активатор, дробление молекул углеводородов, расход топлива.

Известно, что механические процессы при трении воздействуют и на их смазочные материалы. Происходит разрыв длинноцепочечных молекул с образованием новых соединений [1].

Ахматовым А.С. [1] показано, что с 40-х гг. в физикохимии накапливались данные по механическому воздействию на вещества с цепочечным строением молекул, в том числе и на полимеры. При этом может происходить разрыв молекулярных цепей на участках, где связи требуют высоких затрат энергии. Последствием является возникновение химических реакций, не идущих в обычных условиях. Эти явления были названы «механохимическим эффектом» [1].

Предположено, что разрывы цепей возникают из-за чисто механических напряжений в цепях, превышающих предел прочности связей между атомами в цепи. Однако можно предполагать, что такие разрывы происходят и из-за воздействия силового поля металлов после открытия их ювенильных поверхностей истиранием мягкими абразивами оксидных пленок, разрушенных кристаллов и ослабленных структур. Известны различные механохимические воздействия на твердые и растворенные состояния веществ: прессование, вальцевание, прокатывание, растирание, диспергирование, действие ультразвуком и кавитацией, продавливание через капилляры и щели, турбулизация с большими градиентами скоростей в потоках...и т.д. То есть. установлено, что при больших локальных воздействиях на углеводороды в них могут нарушаться ковалентные связи с энергией разрыва порядка 419 кДж/моль. Так в полиэтилене рвутся связи С-С с затратами энергии на разрыв 334,94 кДж/моль [1].

При таких разрывах появляются не только свободные валентности углерода, но и образуются свободные радикалы, например, радикал R-ĊH₂ с высокой реакционной способностью, хотя в некоторых случаях дальнейший ход реакций может быть обратимым. Так, вызванное разрушением структур снижение вязкости полимеров после снятия давления устраняется. Это известно по технологии экструдирования.

Интересно то, что если механической обработке подвергают смеси веществ с гомогенными цепями, то из различных блоков могут создаваться новые гетерогенные цепи. Таким путем созданы новые пластмассы. А добавка в масла некоторых полимеров, например полиэтилена, по наблюдениям Г.В. Виноградова изменяет триботехнику так, как будто в смазку ввели высокоадгезионные полярные присадки.

А.С. Ахматов предполагал, что при трении и изнашивании осуществляются и прямые химические реакции свободных радикалов с окисленной и ювенильной поверхностями металлов с образованием металлоорганических соединений типа R - (CH₂)_n - CH₂ – Me.

А.С. Ахматов также предполагал, что механохимические явления при трении могут идти и без присадок к маслам, когда механической деструкции могут подвергаться высокомолекулярные молекулы базы смазок [1]. Возможно, что именно этими процессами частично объясняется смазочная способность неполярных углеводородов, а в связи с этим С.В. Венцелем [4] доказывалось, что моторные масла имеют «способность прирабатываться», то есть улучшать свои моторные функции.

Явления деструкции длинноцепочечных молекул углеводородов в ряде случаев и вредны. Так относительно быстрая и полная деструкция молекул загущающих присадок в моторных маслах приводит через 50...100 ч к потери вязкости масел на 22...50 % [5]. Вследствие этого введен стандарт DIN на контроль стабильности вязкости масел.

Итак, ранее в молекулярной физике и физикохимии при граничном трении показана деструкция компонентов смазок и образование свободных радикалов. А в наше время исследуется «механоактивация» углеводородов топлива, приводящая к необратимому изменению состава и их свойств и к запуску в них новых химических реакций.

Эти обстоятельства четко проявляются в работе механоактиватора моторных топлив, разработанного проф., д.т.н. Воробьевым Ю.В. (патент РФ № 2411074 [2]) и много-кратно испытанного, например, на бензине АИ-92 и дизельном топливе разных поставщиков. Результаты воздействия активатора

на углеводороды проверены хроматографией активированных топлив. Установлено уменьшение расхода топлива автотракторными ДВС и выброса вредных веществ в их отработавших газах. Например, в Объединенном центре промышленных исследований в США показано снижение выбросов NO до 15 %, NO₂ до 14 %, а СО до 79 % при использовании активатора.

Интересные результаты получены и в лаборатории испытания нефтепродуктов «Тамбов-Терминал»: снижение в активированном топливе содержания серы с 0,032 до 0,015 %, а фактических смол с 7,4 до 0,8 мг/100 см³. Аналогичное выпадение серы из дизельного топлива выявлено и сотрудником ВИЭСХ Евграфовым И.В. в созданном им, условно названном, электронном катализаторе топлива (ЭКТ), где на поток топлива воздействует электромагнитное поле с частотой 10...12 кГц.

Хроматограммы активированного, например, дизтоплива показали уменьшение тяжелых углеводородов и увеличение легких. В нем обнаружены новые легкие компоненты: гексан, гептан, 3-метилпентан, концентрация которых достигала 37 %. Следовательно, механоактивация топлив существенно изменяет их состав и свойства, так как при этом воздействии, по-видимому, дробятся длинные молекулярные цепи с образованием коротких цепей; возможны и другие изменения состава топлива. Например, 3-метилпентан может образовываться при взаимодействии гептана с атомарным кислородом (а) и последующей изомеризацией продукта этой реакции – гексана (б) по схеме:

a) $C_7H_{16} + O \leftrightarrow C_6H_{14} + CH_2O$ 6) $C_6H_{14} \leftrightarrow CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

Атомарный кислород (реакция а), предположительно, образуется за счет распада пероксида водорода возникающего при кавитационном воздействии в турбулентном потоке топлива, содержащем некоторое количество воды. Реакция а) экзотермична ($\Delta H^{\circ}_{f, 298} = -344,61$ кДж/моль), а её продукт гексан находится в равновесии со своим изомером 3-метиленпентаном. Реакции дробления компонентов и дизельного топлива и бензина в 2012 и в 2013 гг. подтверждены также многими хроматограммами в Тамбовской организации «ЛСЭ». А хроматограммы активированного рапсового биотоплива показывают актуальность такой обработки для снижения закоксовывания ЦПГ ДВС.

В главном - многие стендовые испытания автотракторных ДВС показали уменьшение потребления ими активированного дизельного топлива до 28,6, а бензина – до 31,9%. Например, 09.07.2014 г. в лаборатории ВУНЦ ВВС ВВА им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина (г. Воронеж) с 12:00 по 19:15 на стенде КИ-568-ГОСНИТИ с дизелем ЯМЗ-236 комиссией в составе четырёх сотрудников ВВА, академика РАСХН, автора устройства и сотрудника ФГБНУ ГОСНИТИ проведены испытания активатора, представленного профессором Тамбовского ГТУ д.т.н. Воробьевым Ю.В. [2].

На трех различных дизельных топливах при установке активатора как в магист-рали подачи топлива в ТНВД, так и в магистрали слива топлива из топливной сис-темы дизеля проведено 11 испытаний прогретого дизеля, правда только на на холо-стом ходу дизеля, при частоте вращения коленчатого вала 900...1300 мин⁻¹. Длительность испытаний составляла, в основном, 5 мин.

Результаты испытаний на свежих дизельных топливах приведены в таблице.

Nº	Частота вращения, мин ⁻¹	Активатор	Контроль топлива	
ИСП.			расход	экономия, см ³ /%
6	1100	есть	267	71/21,0
8	1100	есть	253	85/25,2
9	1100	нет	338	-
10	1100	есть	267	71/21,0
11	12801300	есть	244; 209,7 при 1100 мин ⁻¹	128,3/38,0
	Среднее		249,18	88,83/26,3

Примечание: дизельное топливо, в отличие бензина, содержит больше тяжелых и меньше легких углеводородов, поэтому снижение расхода топлива с дизельным топливом (26 %) должно было быть бо́льшим, чем с бензином (32 %). Это противоречие требует объяснения.

Уменьшение расхода активированного топлива доказано и многими пробегами грузовых и легковых автомобилей, когда уменьшение расхода топлива на бензиновых ДВС легковых автомобилей достигало 32 %. Конечно, для полной аттестации активатора нужны государственные испытания ДВС с активатором в режимах по ГОСТ 18509 и/или ГОСТ 20306.

Механизм активации топлива, уменьшающий их расход в ДВС, имеет некоторую обоснованную версию. Так по представлениям выдающегося физика современности д.т.н. Канарева Ф.М. (КубГАУ) в механохи-

мическом дроблении углеводородов образуются активные радикалы, которые поглощают фотоны окружающего пространства, а в камере сгорания они создают дополнительное давление газов [3].

Активированное топливо независимо от его исходного состава по показателям свойств приближается к требованиям ЕВРО-4, что к тому же увеличивает ресурс ДВС за счет лучшей организации сгорания и может обеспечивать его легкий запуск при низких температурах. Активатор можно устанавливать на все ДВС, работающие на жидком углеводородном топливе, в т.ч. в АПК.

Выводы:

1. Активатор позволяет уменьшить расход топлива на холостом ходу дизеля на 21...26 %

2. Целесообразно провести испытания активатора при номинальной загрузке дизеля. Использованные источники

1. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. М., Физматгиз, 1963, 472 с.

2. Патент № 2411074 Российская Федерация МПК В01F 13/10/ Воробьев Ю.В., Тетерюков В.Б. Комбинированный статический смеситель-активатор // Заявка № 2009124923/05 опубл. 10.02.2011. 3 с.

3. Канарев Ф.М. Теоретические основы физхимии нанотехнологии. Краснодар, 2008, 2-е издание, 675 с.

4. Венцель С.В. Применение смазочных масел в двигателях внутреннего сгорания. М., Химия, 1979, 240 с.

5. Дунаев А.В. Развитие диагностирования машин. Тракторы и автомобили. Lambert Academic Publishing, 2013, 308 с.

MECHANOCHEMICAL PROCESSES IN THE HYDROCARBON

Yu.V. Vorobiev, Professor of TMM and DM Tambov GTU;

Kilimnik A.B. doctor chem. sciences, professor of CCT Tambov GTU RA3RO@yandex.ru; **Dunaev A.V.**, cand. tech. sciences, head laboratory № 5 GOSNITI, E -mail: dunaev135@mail.ru

Abstract. Outlined versions of the processes of mechanical and chemical activation of motor fuels, leading to a decrease in their consumption in internal combustion engines.

Keywords: fuel, activator, fragmentation of the molecules of the hydrocarbon, fuel consumption.

Н-гептан эталонный ГОСТ 25828 - 83) в 3-метилпентан. Обоснованием являются хроматограммы, полученные до механоактивации и после, которые прилагаются.

Профессор кафедры химии и химических технологий ФГБОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет", директор НОЦ "Электрохимия" ФГБОУ ВПО "ТГТУ" – ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН д. х. н. профессор Александр Борисович Килимник

АНАЛИЗ ТЕНДЕНЦИИ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ВЛИЯНИЯ БИО-ОБЪЕКТОВ, В СРАВНЕНИИ С НАНО-ОБЪЕКТАМИ, НА ИЗМЕНЕНИЕ ФОТОРЕ-ФРАКТИВНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Н.В. Каманина, д.физ.-мат.н., снс Отдел «Фотофизика сред с нанообъектами» ОАО «ГОИ им.С.И.Вавилова», Кадетская линия В.О., д.5, корп.2, Санкт-Петербург, 199053, Россия Профессор СПбГЭТУ «ЛЭТИ» e-mail: nvkamanina@mail.ru

ANALYSIS OF THE TENDENCY TO INFLUENCE OF THE BIO-OBJECTS ON THE PHOTOREFRAC-TIVE MATERIAL PROPERTIES CHANGE IN COM-PARISON WITH THE NANO-OBJECTS ONE

N.V. Kamanina (Dr.Sci., PhD) Head of the lab for Photophysics of media with nanoobjects Vavilov State Optical Institute, Kadetskaya Liniya V.O., dom.5, korpus 2, St.- Petersburg, 199053, Russia Professor of the St.-Petersburg Electrotechnical University ("LETI") Job phone: +7 (812) 328-46-08 Fax: +7 (812) 331-75-58 (for N.V.Kamanina) e-mail: nvkamanina@mail.ru

Информация для РИНЦ Каманина Наталия Владимировна (Kamanina Natalia Vladimirovna), e-mail: nvkamanina@mail.ru

Аннотация

На примере органических сопряжённых материалов, включая жидкие кристаллы, в данной статье кратко проводится анализ модификации фоторефрактивных параметров при структурировании матричного композита фуллеренами, квантовыми точками, шунгитами, углеродными нанотрубками, ДНК. Проанализирована чёткая тенденция альтернативного применения био-объектов взамен или наряду с нано-объектами при изучении спектральных и нелинейно-оптических особенностей материалов.

Ключевые слова

Органические материалы с внутримолекулярным комплексообразованием, фуллерены, квантовые точки, углеродные нанотрубки, шунгит, оксиды графена, ДНК, *нано-* и *био-* структурирование, спектр, взаимодействие излучения с веществом, изменение показателя преломления.

Введение

Развитие наукоёмких критических направлений микро - и нано - электроники требует эффективного преломления знаний, накопленных в области структурирования органических материалов, включая электрооптические среды - жидкие кристаллы (ЖК). При этом, с одной стороны, необходимо постоянное расширение базы данных, как самих органических модельных матриц, так и сенсибилизаторов, модифицирующих их спектральные и фоторефрактивные свойства; с другой стороны, актуален выбор методов измерения и скрупулёзного контроля характеристик. В последние две декады достаточно большое количество научно - технических коллективов в РФ и за рубежом работает в области нано-структурирования перспективных органических материалов при использовании фуллеренов, квантовых точек, шунгитов, оксидов графена, углеродных нанотрубок, др. наночастиц [1-8]; появились и публикации, где в качестве сенсибилизаторов используются био-частицы, например, ДНК [9-11]. Стоит обратить внимание, что один из принципиальных механизмов, связанных с проявлением новых структурных, спектральных и нелинейнооптических свойств в таких модифицированных органических композитах связан с образованием меж - молекулярных комплексов с переносом заряда (КПЗ). Вводимые нано- и био-частицы, структурируя

матричный модельный материал, усиливают процесс самоорганизации системы, создают своеобразную квази-сетку - network, изменяют поляризационные свойства, что, естественно, существенно проявляется в изменении физико-химических свойств. Наши собственные эксперименты модельные представления в данном И направлении показывают, что обнаруживаются, как правило, ИК-сдвиги в спектрах поглощения, улучшаются модуляционные и динамические характеристики, изменяется параметр порядка, регистрируется эффект ослабления излучения, увеличивается дипольная поляризуемость, растёт сечение поглощения, изменяется подвижность носителей заряда, др. [11-23].

В этой связи, понятно, что появляется необходимость проведения сравнительного анализа влияния нано- и био-объектов на динамические, фотопроводниковые и фоторефрактивные характеристики материалов, поскольку, с одной стороны, запас синтезируемых наночастиц может быть исчерпан, с другой стороны, наночастицы, как правило, зачатую проявляют некоторую токсичность, что негативно сказывается на их применении в биофизике и биомедицине, в третьих, выявленные фоторефрактивные особенности большинства изученных систем, уже в первых экспериментах, показывают наличие сравнимых по величине нелинейной рефракции и нелинейной оптической восприимчивости при доминировании меж - молекулярного КПЗ над внутри-молекулярным.

Материалы и метод исследования

В качестве объектов исследования использовались полимерные и мономерные тонкоплёночные органические композиции (полиимид, 2 – циклооктиламин – 5 - нитропиридин-COANP), а также ЖК из класса цианобифенилов. В качестве сенсибилизаторов и эффективных акцепторов электронов применялись фуллерены С₆₀ и С₇₀ (No. 39720, Sigma и Alfa Aesar Co), углеродные нанотрубки (No.704121, Aldrich), шунгиты (Институт геологии Карельского НЦ РАН), оксиды графена (Nanoinnova Technologies SL), а также ДНК красных рыб, полученные в рамках работы по проекту "BIOMOLEC" (FP7 Program, Marie Curie Action, 2011-2015). Выявление КПЗ и его подтверждение на основе спектральных, ЯМР-, масс - спектрометрических данных, нелинейно - оптических параметров, квантово-химического моделирования, др. было проведено ранее в ряде работ [13-23]. Заметим, что первое предложение применить математический аппарат Ахманова [24] для расчёта peфрактивных параметров нано - структурированной среды с высокими значениями кубичной нелинейности (на примере фуллеренсодержащего ЖК) и механизм изменения поляризационных и динамических свойств мезофазы на основе меж - молекулярного КПЗ были визуализированы в публикациях [17,25]. В дальнейшем такой подход был применён к большой группе нанокомпозитов [19,20,22]. Заметим также, что при формировании ЖК-ячеек толщиной 5-10 микрометров, как правило, была применена обработка проводящих контактов поверхностной электромагнитной волной по методу, детали которого описаны в работах [26-28]. Данный метод позволяет создавать рельеф поверхности на проводящих контактах ЖК-систем, который способен выполнять две функции: как эффективный ориентант для выстраивания ЖК-диполей и как проводящее покрытие.

Схемадля измерения фоторефрактивных откликов основывалась на аналогичной раз-

работке, показанной ранее в публикациях [29,30]. Использовалась вторая гармоника импульсного (10-30 нс) наносекундного Ndлазера (длина волны 532 нм); эксперименты проводились в режиме дифракции Рамана-Ната на пространственных частотах 90-150 мм⁻¹ при выполнении условия, что $\Lambda^{-1} ≥ d$, где Λ - пространственная частота записи тонкой амплитудно-фазовой решётки, а *d* - толщина среды. Плотность излучения варьировалась в диапазоне 0.03×10⁻³–0.6 Дж×см⁻².

Результаты и обсуждение

Для адекватного понимания тенденции альтернативного влияния *био*-объектов, в сравнении с *нано*-объектами, на изменение фоторефрактивных свойств органических сопряжённых материалов, рассмотрим данные, представленные ниже в Таблице 1, а также на Рис.1.

Итак, предложено рассмотреть процесс доминирования меж-молекулярного комплексообразования над внутри - молекулярным в системах с изначально существующим донорно-акцепторным взаимодействием и при условии их сенсибилизации нано- и/или био-частицами. Для примера, сродство внутримолекулярного акцептора модельных полиимидной и пиридиновой матриц находится в диапазоне 1.1-1.4 и 0.45-0.5 эВ, соответственно. При введении в них наночастиц происходит доминирование меж-молекулярных акцепторов CO сродством к электрону 2 (шунгит); 2.65-2.7 (фуллерен); 3.8-4 eV (квантовые точки), над внутри-молекулярными акцепторами. Действительно, кроме повышенного сродства к электрону, вводимые частицы, к примеру, фуллерен, способны захватывать не один, а несколько электронов. Так в публикации [3] было показано, что С₆₀ делокализует вблизи своей оболочки до 6 электронов. Кроме того, при таком процессе должна изменяться длина безбарьерного пути переноса заряда от втутри-молекулярного донора к меж-молекулярному акцептору за счёт больших геометрических размеров вводимых сенсибилизирующих частиц, в сравнении с размером внутримолекулярного акцептора.
Таблица 1

Светоиндуцированное изменение показателя преломления				
Изучаемая структура	Концентрация добавки, вес.%	Плотность	Простран-	Изменение пока-
		энергии,	ственная ча-	зателя прелом-
		Дж×см⁻²	стота, мм ⁻¹	ления, <i>∆n</i> і
Чистый полиимид (ПИ)	0	0.6	90	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁵
ПИ+квант.точки CdSe(ZnS)	0.003	0.2-0.3	90-100	2.0×10 ⁻³
ПИ+окислы графена	0.1	0.2	100	3.4×10 ⁻³
ПИ+шунгит	0.2	0.063-0.1	150	3.8-5.3×10 ⁻³
ПИ+С ₆₀	0.2	0.5-0.6	90	4.2×10 ⁻³
ПИ+С ₇₀	0.2	0.6	90	4.68×10 ⁻³
ПИ+ CNTs	0.05	0.3	150	4.5×10⁻³
ПИ+ CNTs	0.07	0.3	150	5.0×10 ⁻³
ПИ+ CNTs	0.1	0.3	150	5.5×10 ⁻³
ЖК на основе комплекса COANP-C ₇₀	1	0.017-0.02	100	1.4×10 ⁻³
ЖК на основе комплекса ПИ-С70	0.2	0.1-0.3	90-100	1.2×10 ⁻³
ЖК на основе ДНК	*	0.1	120	1.39×10 ⁻³
ЖК на основе комплекса кван- товые точки CdSe(ZnS)-ДНК	**	0.1	120	1.35×10 ⁻³
ЖК	***	0.2 Вт×см ⁻²		0.16×10 ⁻³

* Соотношение ЖК к водному раствору ДНК (с концентрацией ~4.72 г×л⁻¹) составляло 5:1.

** Содержание квантовых точек в ЖК-1289 (и, аналогично в LC 5CB) было на уровне 0.003 вес.% *** Данные работы [31], длина волны 514,5 нм.



Рис.1. Модельное представление пути переноса заряда при меж-молекулярном комплексообразовании в органических композитах с введёнными нано - или био частицами с высоким значением сродства к электрону, превышающем таковую величину для внутри – молекулярного акцептора

Таким образом, создаётся больший дипольный момент в композитной системе (пропорционально величине заряда на расстояние переноса данного заряда), превышающий изначально существующий *внутри*-молекулярный дипольный момент. Подтверждением изложенного утверждения является анализ данных по измерению дифракционной эффективности модифицированных материалов и последующий расчёт лазерно-индуцированного изменения показателя преломления, что представлено далее (см. Таблицу 1). Планомерно ожидать и близких значений нелинейной рефракции n_2 и кубичной нелинейности $\chi^{(3)}$. Действительно, оценённые значения нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$, на основе выражений:

$$n_2 = \frac{\Delta n_i}{I}, \ \chi^{(3)} = \frac{n_2 n_0 c}{16 \pi^2}$$

дают основание сказать, что эти параметры находятся для *нано* - и *био* - сенсибилизированных изучаемых структур в диапазоне: $n_2 = 10^{-10} - 10^{-9}$ см²×Bт⁻¹ и

 $\chi^{(3)} = 10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^3 \times 300^{-1}$.

Таким образом, вполне логично, для целей микро- и наноэлектроники, дисплейной и биомедицинской техники, предложить преимущественное использование для структурирования органических матриц биообъектов взамен нано-объектов. Естественно, к этому ведут следующие обстоятельства: 1). Био-частицы являются нетоксичными, в отличие от синтетически получаемых, скажем, углеродных нанотрубок и квантовых точек. 2). Био-частицы являются природно возобновляемым, из средств Мирового Океана, материалом, запасы которого, на текущий момент, просто неисчерпаемы. 3). Как следует из близости значений фоторефрактивных параметров, следует ожидать и близость фотопроводниковых величин (и области применения в солнечной энергетике и биомедицине), поскольку наличие корреляции между изменением рефрактивных и полупроводниковых характеристик материалов дают основу к таковому выводу.

Заключение

В результате проведённого анализа можно постулировать:

1. Поскольку при нано - и био - сенсибилизации рассмотренных органических сопряжённых материалов рефрактивные параметры находятся в диапазоне:

 $n_2 = 10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^2 \times \text{BT}^{-1} \text{ m}$ $\chi^{(3)} = 10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^3 \times \text{spr}^{-1}$,

то структурированные органические матрицы могут конкурировать с твердотельными объёмными материалами классической нелинейно оптики, такими, как: кварц, CS_2 , CCl_4 , др., что проявляют $n_2 \sim 10^{-16}$ см⁻²×Вт⁻¹ и $\chi^{(3)} \sim 10^{-14}$ см³×эрг⁻¹; соответственно, это показывает перспективу использования органических *нано* - и *био* - структурированных тонкоплёночных материалов и элементов на их основе для целей систем записи оптической информации, ослабления, модуляции и конверсии излучения, для солнечной энергетики, дисплейной техники и биомедицины.

2. Проанализировано и подтверждено, на основе экспериментальных и расчётных данных, что наблюдается следующая тенденция: нано - структурирование вполне адекватно может быть сравнимо и, при необходимости соблюдения нетоксичности и возобновляемости, заменено на био - структурирование, скажем, при использовании в качестве био-объектов – ДНК.

Благодарности

Автор благодарит своих зарубежных коллег Prof. D.P. Uskokovic (Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, Serbia), Prof. Francois Kajzar (Université d'Angers, Institut des Sciences et Technologies Moléculaires d'Angers), Dr. Chantal Andraud (Ecole Normale Supérieure de Lyon, France), а также своих коллег по институту П.Я.Васильева, В.И.Студёнова (ОАО «ГОИ им.С.И.Вавилова»), за полезные дискуссии на лабораторных семинарах и помощь в выполнении работы. В работе, на разных её этапах, принимали участие молодые сотрудники отдела «Фотофизика сред с нанообъектами»: С.В.Лихоманова, Н.А. Шурпо, С.В.Серов, А.А.Кухарчик, П.В.Кужаков.

Настоящая работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №.13-03-00044 (2013-2015) и проекта "BIOMOLEC" (2011-2015) по программе FP7, Marie Curie Action.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОУГЛЕ-РОДНЫХ СТРУКТУР НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЧ ЗОЛОТА

А.А. Ревина¹, Л.Н. Патрикеев², А.Б. Рудакова², С.А. Бусев¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва ²Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженернофизический институт», Москва

Ключевые слова: наночастицы золота, углеродные нановолокна, астрален, обратные мицеллы, адсорбционные свойства, спектрофотометрия, радиационно-химический синтез.

Введение

Одними из самых интересных наноструктур с широким потенциалом применения являются углеродные наноматериалы (УНМ), т.к. благодаря своей структуре, электрическим, колебательным, механическим свойствам они имеют широкий спектр их применения: от электродов батареек до устройств современной нанофотоники и армирующих волокон для получения более прочных композитных материалов [1]. УНМ представляют собой нитевидные образования диаметром от 1 до 60 нм, длина которых превышает диаметр в 100 раз и более, хотя бы одно измерение которых, не превышает 100 нм. К ним относятся трубки, волокна, стержни, проволоки и др. Еще более разнообразны по структуре и морфологии углеродные нановолокна (УНВ), в которых атомные слои могут располагаться под углом к оси волокна (структуры «елочного» строения или типа «стопки ламповых абажуров»). Однако и здесь в большинстве случаев эти слои представляют собой атомные сетки из сочлененных шестиугольников [2].

Огромный интерес на данный момент представляют многослойные углеродные

наночастицы фуллероидного типа тороидальной формы (далее *астрален*) с межслоевым расстоянием 0,34-0,36 нм, отличающиеся тем, что имеют соотношениее внешнего диаметра к толщине многослойного тела тора, равное (10-3) : 1, и средний размер 15-100 нм. Микрофотографии наночастиц, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100С, представлены на рис. 1.



Рис.1. Изображение тороидальных многослойных углеродных наночастиц фуллероидного типа при увеличении, позволяющем определить соотношение внешнего диаметра тора к толщине его тела. Астрален, вследствие высокого значения коэффициента усиления электрического поля на поверхности, может найти применение в электронных приборах, использующих эффект силового взаимодействия в межэлектродном промежутке при автоэлектронной эмиссии (сенсоры динамических параметров), как компонент нелинейно - оптических сред, как усиливающая добавка к конструкционным композиционным материалам и как пластифицирующая добавка к бетонным смесям в строительстве [3].

Одним из способов создания функционального материала с заданными свойствами и определенной функциональной активностью является внедрение в структуру наноразмерных частиц (НЧ) (а именно стабильных наночастиц в жидкой фазе, полученных в обратно-мицеллярных растворах (OMP)[4]).

Такими частицами могут служить, например, НЧ золота, обладающие высокой каталитической активностью, а также особыми оптическими свойствами [5,6], которые позволяют найти им широкое применение в медицине.

В более ранних публикациях (относительно НЧ серебра и с использованием других материалов адсорбентов), было выявлено, что предварительное радиационнохимическое модифицирование УНМ в ОМР значительно эффективнее многостадийного, длительного и сложного процесса химического модифицирования [7].

Таким образом, введение НЧ металлов в УНМ может значительно повлиять не только на адсорбционные свойства материала, но и на функциональные свойства в целом. Целью нашей работы является исследование влияния модифицирования углеродных нановолокон и *астралена* на адсорбционные свойства НЧ золота, полученных радиационно-химическим способом. Будет изучено влияние дополнительной радиационной обработки УНМ на электрокаталитические свойства НЧ Аu и нанокомпозитных покрытий электродов УНМ / НЧ Au.

Методы и материалы

Исходные растворы НЧ Аи были получены путем радиационно-химического синтеза в

обратно-мицеллярных растворах по методике, подробно описанной ранее [8]. Обратные мицеллы представляют собой микрокапли воды или водного раствора HAuCl4 – пулы, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) в органическом растворителе изооктане. В качестве ПАВ был выбран бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (AOT) (99%, "Sigma"). Наночастицы металлов образуются в пуле мицеллы при ү - облучении 60Со в интервале доз 1-35 кГр при мощности дозы ~ 0,1 Гр/с. Мольное соотношение [вода] / [АОТ], используемого в эксперименте (*ω* – степень гидратации) было выбрано равным 3.0, исходя из спектральных характеристик растворов (Рис. 2) с соответствующими значениями $\omega = 1.5, 3.0$ и 5.0. Более высокая концентрация НЧ Au в ОМР при $\omega = 3.0$. Также, на рис. 2 отмечены пики основных полос поглощения НЧ Аи.

В качестве адсорбентов были взяты два типа УНМ: углеродные нановолокна («ВАҮ-TUBES C 150 Р», производства Bayer, Германия; средняя величина внешнего диаметра составляет 13-16 нм, внутреннего 4 нм и средняя длина волокон порядка 1-10 мкм); многослойные углеродные наночастицы фуллероидного типа тороидальной формы *астрален* (Материал предоставлен профессором СПбГПУ А.Н. Пономаревым).

Для изучения формирования НЧ и изменения концентрации растворов НЧ золота после контакта с поверхностью адсорбента (при комнатной температуре) был использован метод UV-спектрофотометрии. Для регистрации спектров оптического поглощения в диапазоне длин волн $\lambda = 190 - 800$ нм использовали спектрофотометр (U-3310 Hitachi, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция наночастиц на поверхности УНМ определяется по изменению концентрации НЧ в растворе, которое отражается на изменении интенсивности соответствующей полосы поглощения.

Была исследована кинетика изменения оптической плотности ОМР НЧ Au ($\omega = 3$) через определенные интервалы времени после введения навески УНВ Bayer. Полученные спектральные характеристики, а также вычисленное по ним изменение количества адсорбированных НЧ (процентное изменение оптической плотности) представлены на рис. 3 Отрицательные значения в таблице на рис. З объясняются дообразованием НЧ, имеющих поглощение в соответствующей полосе длин волн, преобладающим над падением оптической плотности вследствие адсорбции.



λ,нм

Рис.2. Спектральные характеристики исходных ОМР НЧ Аu, ω: ω = 5.0 – 1, ω = 3.0 – 2, ω = 1.5 – 3, I = 1 мм (длина оптического пути кварцевой кюветы), раствор сравнения 0,15 М АОТ /изооктан.



λ, нм





УНВ предварительно не модифицированы.

Затем были измерены спектры поглощения ОМР НЧ Au (ω = 3), после введения предварительно модифицированных радиационным путем УНВ Bayer (облучение при дозе D = 470 Гр в течение ~ 1.5 часов). Полученные спектральные характеристики, а также вычисленная по ним эффективность (%) адсорбции представлены на рис. 4. Отрицательные значения в таблице на рис. 4 объясняются дообразованием НЧ.



Рис. 4. Спектральные характеристики ОМР НЧ Аu после контакта с УНВ Bayer в течение Δt, мин: исходный ОМР НЧ – 1, Δt = 15 – 2, Δt = 30 – 3, Δt = 60 – 4, Δt = 180 – 5, I = 1 мм (длина оптического пути кварцевой кюветы), раствор сравнения 0,15 М АОТ /изооктан. УНВ предварительно модифицированы γ - облучением.

По полученным данным были построены графики изменения оптической плотности ОМР НЧ Au (наиболее характерных полос поглощения) за счет адсорбции НЧ на поверхности УНВ. Графики изменения адсорбции НЧ представлены на рис. 5.





Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что предварительное радиационное модифицирование, путем облучения исходного образца адсорбента, позволяет значительно увеличить скорость адсорбции НЧ из раствора.

Аналогичный эксперимент был проведен для *астралена* в качестве материала адсорбента. Спектры оптического поглощения ОМР НЧ Au ($\omega = 3$) после контакта с поверхностью *астралена* через определенные интервалы времени и динамика адсорбции НЧ представлены на рис. 6. Отрицательные значения (таблица 6) также позволяют сделать вывод о дополнительном образовании НЧ при контакте ионов Au с реакционными центрами на поверхности *астралена*.





I = 1 мм (длина оптического пути кварцевой кюветы), раствор сравнения 0,15 М АОТ /изооктан.

Астрален, предварительно не модифицирован.

Вставка: изменение оптической плотности (%) в зависимости от времени взаимодействия НЧ Au с поверхностью адсорбента.

Изменение спектров оптического поглощения ОМР НЧ Аи ($\omega = 3$) после контакта с поверхностью *астралена*, предварительно модифицированного радиационным путем (доза D = 470 Гр, облучение в течение ~ 1.5 часов) представлено на рис. 7. Наблюдаемое увеличение оптической плотности ОМР в некоторые промежутки времени после контакта с *астраленом* можно объяснить взаимодействием ионов металла в растворе с восстановительными реакционными центрами на поверхности адсорбента и последующим формированием НЧ. При контакте > 30 минут наблюдается тенденция к уменьшению НЧ Аи в растворе.





I = 1 мм (длина оптического пути кварцевой кюветы), раствор сравнения 0,15 М АОТ /изооктан.

Астрален предварительно модифицирован ү - облучением.

По полученным результатам были построены графики изменения оптической плотности ОМР НЧ Au (наиболее характерных полос поглощения) за счет адсорбции НЧ на поверхности *астралена* и дообразования наноразмерных частиц, графики представлены на рис. 8.



Рис. 8. Скорость адсорбции НЧ Au из OMP: 1 – предварительно модифицирование *астралена* радиационным путем, 2 – без предварительного модифицирования *астралена*; а) Полоса поглощения с пиком на λ = 256 нм б) Полоса поглощения с пиком на λ = 294 нм

Как можно видеть (рис. 8), с бо́льшей скоростью происходит осаждение НЧ Аu из ОМР на поверхности *астралена,* модифицированного радиационным путем. Было проведено исследование влияния на адсорбционные свойства НЧ Аu на *астралене* после добавления ионов Pd²⁺ (PdCl₂) с той же степенью гидратации, что и ОМР НЧ Au (ω = 3), и последующего облучения полученной суспензии (доза D = 470 Гр в течение ~ 1.5 часов). В результате был получен спектр поглощения суспензии наноразмерных частиц, представленный на рис. 9.



Рис. 9. Спектральные характеристики: исходный ОМР НЧ Au – 1, ОМР НЧ Au после 60 минут адсорбции НЧ Au *астраленом* – 2, тот же ОМР НЧ Au с добавлением ионов Pd²⁺, после дополнительного облучения при дозе D = 470 Гр в течение ~ 1.5 часов – 3.

На приведенных спектрах (показанных на рис. 6) можно наблюдать снижение оптической плотности в результате адсорбции НЧ Аи из ОМР и увеличение оптической плотности мелкоразмерных частиц при λ ~ 200 нм (кривая 2). Затем, после добавления Pd²⁺ и последующего облучения, наблюдается появление характерных полос поглощения при λ ~ 220 нм и λ ~ 270 нм (вставка на рис. 9). Эти полосы характерны для НЧ Pd (кривая 3) [9]. Также можно наблюдать дальнейшее увеличение полосы поглощения НЧ Au, особенно увеличение характерной для НЧ Аи полосы поглощения вблизи λ ~ 530 нм. Полученные данные позволяют судить не только об образовании Pd-содержащих НЧ, но также и об улучшении адсорбционных свойств НЧ Аи.

При исследовании влияния на адсорбционные свойства ОМР НЧ Аu после длительного контакта с *астраленом* (3-4 суток) и последующего облучения (доза D = 470 Гр в течение ~ 1.5 часов) были измерены спектры оптического поглощения, представленные на рис. 10. На рис. 10 представлена диаграмма изменения эффективности адсорбции (%).

На рис. 10 можно наблюдать скорость изменения оптической плотности НЧ Аи при контакте с поверхностью астралена в первые 30 минут – сначала происходит довольно резкий скачок оптической плотности, но затем (через 60, 180 минут) эти изменения становятся незначительными. Вследствие этого за исходный график раствора при дальнейших расчетах был взят график спектральной характеристики после 15 минут взаимодействия астралена и ОМР НЧ Au (кривая 2). Затем, на спектрах НЧ Аи после облучения раствора (кривая 3) можно наблюдать резкое падение оптической плотности, что говорит об активации процесса адсорбции после описанной ранее дополнительной модификации. Разница в эффективности адсорбции представлена на рис. 10. Важно обратить внимание на проявление четкой полосы НЧ Au при λ ~ 530 нм.



Рис. 10. Спектры оптического поглощения: исходный ОМР НЧ Au – 1, ОМР НЧ Au после выдерживания в нем *астралена* в течение 15 и 30 минут – 2, спектр той же суспензии *астралена* и НЧ Au, но облученной через несколько суток при дозе D = 470 Гр – 3.

Выводы

Установлено влияние условий модифицирования наноуглеродных структур, таких как УНВ и *астрален* на адсорбционные свойства НЧ золота. В результате экспериментов было выяснено, что предварительное модифицирование радиационным путем увеличивает скорость адсорбции НЧ Au из OMP, а также способствует более четкому проявлению характерных полос поглощения для наночастиц золота. Также установлено влияние радиационного модифицирования после длительного контакта УНМ и ОМР НЧ.

Дальнейшее изучение влияния различных видов и механизмов модифицирования наноуглеродных структур является необходимым условием для создания структур и композитных материалов с контролируемыми функциональными свойствами.

Литература:

1. Пул.Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М. : Техносфера, 2004. 120 с.

2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос. 2006. 108 с.

3. Пономарев А.Н., Юдович М.Е. Многослойные углеродные наночастицы фуллероидного типа тороидальной формы // Патент России №2397950. 2009.

4. *Ревина А.А.* Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения // Патент России №2322327. 2006.

5. Кавецкая И.В., Волошина Т.В., Караванский В.А., Красовский В.И. Оптические свойства наночастиц золота // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т.11, № 1, С. 53—57.

6. Егорова Е.М., Ревина А.А. Оптические свойства и размеры наночастиц серебра в мицеллярных растворах. // Коллоидный журнал. 2002. Т.64. №3. С.334-345.

7. Ревина А.А., Лебедева М.В., Швецов А.А., Раков Э.Г. Электрокаталитические свойства углеродных материалов с наночастицами железа, полученными на основе реакции химического и радиационно-химического восстановления // Нанотехнологии, наука и производство. 2013. 1(22), с.62-69. 8. *Ревина А.А., Кезиков А.Н., Алексеев А. В. Хайлова Е.Б., Володько В.В.* Радиационнохимический синтез стабильных наночастиц металлов // Нанотехника. 2005. № 4. С. 105-111.

9. Ревина А.А., Кезиков А. Н., Ларионов О. Г., Дубинчук В. Т. Синтез и физикохимические свойства стабильных наночастиц палладия // Рос. хим. журнал 2006. Т. 1.№ 4. С. 55-60.

Библиографический список

[1] Hosoda K, Tada R, Ishikawa M, Yoshino K. (1997) Effect of C₆₀ doping on electrical and optical properties of poly[(disilanylene)oligophenylenes]. Jpn. J. Appl. Phys. Part 2. 36 (3B):L372-L375.

[2] Poole Ch P, Owens FJ. "Introduction to Nanotechnology". New York. 2003. Wiley Interscience. 400 p.

[3] Brabec CJ, Padinger F, Sariciftci NS, Hummelen JC (1999) Photovoltaic properties of conjugated polymer/methanofullerene composites embedded in a polystyrene matrix. J.Applied Physics. 85(9):6866-6872.

[4] Kamanina N, Barrientos A, Leyderman A, Cui Y, Vikhnin V, Vlasse M (2000) Effect of fullerene doping on the absorption edge shift in COANP. Molecular Materials. 13(1-4):275-280.

[5] Grishina AD, Licea-Jimenez L, Pereshivko LYa, Krivenko TV, Savel'ev VV, Rychwalski RW, Vannikov AV (2006) Infrared Photorefractive Composites Based on Polyvinylcarbazole and Carbon Nanotubes. High Energy Chemistry. 40(5):341–347.

[6] Lee Wei, Chen Hsu-Chih (2003) Diffraction efficiency of a holographic grating in a liquidcrystal cell composed of asymmetrically patterned electrodes. Nanotechnology. 14:987–990.

[7] Khoo IC, Williams YZh, Lewis B, Mallouk T (2006) Photorefractive CdSe and Gold Nanowire-Doped Liquid Crystals and Polymer-Dispersed-Liquid-Crystal Photonic Crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 446:233–244.

[8] Gan Ch, Zhang Y, Liu SW, Wang Y, Xiao M (2008) Linear and nonlinear optical refractions of CR39 composite with CdSe nanocrystals. Optical Materials. 30:1440–1445.

[9] Matczyszyn K, Olesiak-Banska J (2012) DNA as scaffolding for nanophotonic structures. J. Nanophoton. 6(1):064505. doi:10.1117/1.JNP.6.064505.

[10] Gutierrez R, Cuniberti G (2013) Modeling Charge Transport and Dynamics in Biomolecular Systems. Journal of Self-Assembly and Molecular Electronics. 1:1–39.

[11] Kamanina NV, Serov SV, Zubtsova YuA, Bretonniere Y, Andraud Ch, Baldeck P, Kajzar F (2014) Photorefractive Properties of Some Nano- and Bio-Structured Organic Materials. Journal of Nanotechnology in Diagnosis and Treatment. 2(1):2-5.

[12] Kamanina NV, Vikhnin VS, Leyderman A, Barrientos A, Cui Y, Vlasse M (2000) Effect of fullerenes C_{60} and C70 on the absorption spectrum of 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine. Optics and Spectroscopy. 89(3):369-371.

[13] Kamanina NV, Plekhanov AI (2002) Mechanisms of optical limiting in fullerene-doped π conjugated organic structures demonstrated with polyimide and COANP molecules. Optics and Spectroscopy. 93(3):408–415.

[14] Mikhailova MM, Kosyreva MM, Kamanina NV (2002) On the increase in the charge carrier mobility in fullerene-containing conjugated organic systems. Technical Physics Letters. 28(6):450-453.

[15] Kamanina NV (2003) Nonlinear optical study of fullerene-doped conjugated systems: new materials for nanophotonics applications. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Organic Nanophotonics. II/100:177-192.

[16] Kamanina, N.V., Sheka, E.F. 2004 Optical limiters and diffraction elements based on a COANP-fullerene system: Nonlinear optical properties and quantum-chemical simulation, Optics and Spectroscopy, Vol.96, No.4, p. 599-612.

[17] Kamanina NV (2005) Fullerene-dispersed liquid crystal structure: dynamic characteristics and self-organization processes. Physics-Uspekhi. 48(4):419-427.

[18] Kamanina NV, Komolkin AV, Yevlampieva NP (2005) Variation of the Orientational Order Parameter in a Nematic Liquid Crystal–COANP–C70 Composite Structure. Tech.Phys.Lett. 31(6):478–480.

[19] Kamanina NV, Emandi A, Kajzar F, Attias A.-J (2008) Laser-Induced Change in the Refractive Index in the Systems Based on Nanostructured Polyimide: Comparative Study with Other Photosensitive Structures. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 486:1–11.

[20] Kamanina NV, Uskokovic DP (2008) Refractive Index of Organic Systems Doped with Nano-Objects. Materials and Manufacturing Processes. 23:552–556.

[21] Kamanina NV, Vasilyev PYa, Serov SV, Savinov VP, Bogdanov KYu, Uskokovic DP (2010) Nanostructured Materials for Optoelectronic Applications. Acta Physica Polonica A. 117(5):786-790.

[22] Kamanina NV, Serov SV, Shurpo NA, Likhomanova SV, Timonin DN, Kuzhakov PV, Rozhkova NN, Kityk IV, Plucinski KJ, Uskokovic DP (2012) Polyimide-fullerene nanostructured materials for nonlinear optics and solar energy applications. J Mater Sci: Mater Electron, DOI 10.1007/s10854-012-0625-9, published on-line 26 January 2012

[23] Kamanina NV, Kuzhakov PV, Likhomanova SV, Andraud Ch, Rau I, Kajzar F (2014) Photorefractive, Photoconductive, Dynamic Features and Interfaces of the Optical Materials Modified with Nanoobjects. Nonlinear Optics and Quantum Optics. 45(4):283-292.

[24] Akhmanov SA, Nikitin SYu (1997) Physical Optics. Oxford.

[25] Kamanina NV (2002) Optical investigations of a C₇₀-doped 2-cyclooctylamino-5nitropyridine–liquid crystal system. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. 4(4):571–574.

[26] Vasilyev PYa, Kamanina NV (2007) Prospects for Using Transparent Conducting Coatings Containing Fullerenes and Nanotubes in Display Elements of the New Generation. Tech. Phys. Lett. 33(9):764–766.

[27] Kamanina NV, Vasilyev PYa, Vangonen AI, Studeonov VI, Usanov YuE, Kajzar F, Attias A.-J (2008) Photophysics of organic structures doped with nanoobjects: Optical limiting, switching and laser strength. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 485:197–206.

[28] Russian Patent № 2378671. Authors: Kamanina NV, Vasilyev Pya, Samsung Electronics Co., 10.01.2010.

[29] Kamanina NV, Vasilenko NA (1995) High-speed SLM with a photosensitive polymer layer. Electron. Lett. 31(5):394–395.

[30] Kamanina NV, Vasilenko NA (1997) Influence of operating conditions and of interface properties on dynamic characteristics of liquid-crystal spatial light modulators. Opt. Quantum Electron. 29(1):1–9.

[31] Khoo IC, Li H, Liang Y. (1994) Observation of orientational photorefractive effects in nematic liquid crystal. Opt. Lett. 19(21):1723-1725.