Программа 5.2.1. Создание нового поколения материалов различного функционального назначения для использования в технике, в медицине, в химической технологии. Химия наночастиц и нанообъектов (координаторы акад. Ф. А. Кузнецов, член-корр. РАН Н. З. Ляхов)

В Институте неорганической химии разработаны методы синтеза массивов углеродных нанотруб, ориентированных перпендикулярно поверхности проводящей подложки, и найдены режимы электрохимического осаждения полианилина на их поверхность (рис. 11). Получен новый композиционный материал, емкость которого в суперконденсаторе составила ~550 Ф/г, а уменьшение емкости после 1400 циклов заряда-разряда — менее 2 %. Разработанный материал перспективен для использования в суперконденсаторах.

В Институте проблем переработки углеводородов разработана методика модификации поверхности мезопористых углерод-углеродных материалов путем «локального» введения



Рис. 11. Композитные электродные материалы на основе массивов ориентированных углеродных нанотруб и полианилина для суперконденсаторов. Слева — массив нанотруб на подложке, справа — изображения углеродных нанотруб, покрытых полианилином.



Рис. 12. Модифицированный аминокапроновой кислотой мезопористый углеродный материал — сорбент для протеомики и медицины: слева — исходный образец сорбента, в центре — модифицированный образец с «локальным» покрытием, справа — модифицированный образец с «полислойным» покрытием.

Эффективность	сорбции	белков	плазмы	крови
---------------	---------	--------	--------	-------

Белок плазмы крови	Содержание белков до сорбции, пг/мл	Содержание белков после сорбции, пг/мл				
		Образцы сорбента				
		1	2	1M	2M	
Интерлейкин 1 β	$14,0 \pm 4,4$	$13,4 \pm 1,9$	$12,8 \pm 2,9$	0+0,2	$2,3 \pm 0,1$	
Фактор некроза опухоли α	$16,8 \pm 4,0$	$16,4 \pm 2,1$	$15,0 \pm 2,9$	$1,2 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,3$	
Иммуноглобулин А	$1,2 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	

в поры сорбента амидосодержащих мономеров с последующей поликонденсацией. Выявлено, что в зависимости от текстуры сорбента происходит либо «островковое», либо «послойное» распределение модификатора на поверхности сорбента (рис. 12). Медицинские стендовые испытания показали, что «островковое» модифицирование сорбента позволяет избирательно адсорбировать из биологических сред патологенные белковые молекулы со средней молекулярной массой (менее 160 кДа). При этом не сорбируются белки с высокой молекулярной массой, в частности, иммуноглобулин А, выполняющий защитную функцию (табл. 1).

В этом же Институте осуществлен синтез гранулированных материалов на основе наноразмерного дисперсного углерода и кремнийорганических полимеров типа C/SiO₂/C с наноструктурированной текстурой. Электронномикроскопическими исследованиями показано, что диоксид кремния образуется на поверхности частиц дисперсного углерода в виде слоев наноразмерной толщины. При этом толщина слоя диоксида кремния составляет от 0,5 до 0,7 нм в зависимости от размера частиц дисперсного углерода (рис. 13).

В Кемеровском филиале Института химии твердого тела и механохимии впервые методом восстановления из водных растворов солей получены не содержащие оксидно-гидроксидных фаз и диамагнитных примесей нанокристаллические твердые растворы Fe—Ni и Fe— Со с узким распределением частиц по размерам. Совместно с Институтом «Международный томографический центр» показано, что системы Fe—Ni и Fe—Co в области твердых растворов являются исключительно магнитомягкими, не имеющими в области 5-300 К зависимости магнитных свойств от температуры и слабую зависимость их от соотношения Fe—Co (Fe—Ni) в пределах твердых растворов, а насыщение намагниченности реализуется в слабых полях (около 6500 Э для Fe—Ni и 10000 Э для Fe—Co) и составляет 120 Гс·см³/г для Fe—Ni и 210 Гс см³/г для Fe—Co (рис. 14), что выше полученного для систем Fe—Co (170 Гс.см³/г в полях ≈15000 Э, National Research Center for Plutonium, USA, NRCP-1999-5,



Рис. 13. Мезопористый SiO₂ — продукт селективного окисления кремнийуглеродного нанокомпозита для разделения и аккумулирования газов. Микро- (слева) и наноструктура мезопористого SiO₂ (справа).



Рис. 14. Параметры решетки ОЦК фазы Fe—Co (1) и ГЦК фазы Fe—Ni (2) (● — без предварительной обработки, ▲ — после прогрева до 700 °C) (слева). Намагниченность систем Fe—Ni (1 : 1) — кривые 1, 2; Fe—Co (1 : 1) — кривые 3, 4 при 50 K (1, 3) и 300 K (2, 4) (справа).

University of Texas, 2004). Установленная впервые возможность получения чистых, гомогенных по размерам наночастиц твердых растворов Fe—Ni и Fe—Co, коррозионно-стойких особенно в областях составов, богатых железом, открывает перспективы синтеза нового класса магнитных материалов с высокими характеристиками.

В Институте химии твердого тела и механохимии в рамках разработки катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов проведено исследование синтеза железофосфата лития LiFePO₄ с каркасной структурой — перспективного катодного материала — с применением метода механической активации. Показано, что введение углерода на начальной стадии синтеза уменьшает размер частиц и существенно улучшает электрохимические характеристики LiFePO₄ в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов (рис. 15).

В Институте катализа им. Г. К. Борескова с использованием наноразмерных эффектов для создания новых катализаторов разработаны методы тонкого регулирования размера и состояния частиц активного компонента, а также выявлены зависимости каталитической активности от размера частиц (рис. 16), электронных или структурных характеристик активного компонента в условиях, максимально приближенных к используемым на практике. Учитывая объемы производства катализаторов на основе благородных металлов в России, практическая экономия от внедрения катализаторов с оптимизиро-



Рис. 15. Разрядные кривые образцов LiFePO₄, полученных при 450 (1) и 700 °C (2), и механокомпозита с углеродом LiFePO₄/C (3). На врезке — микрофотография механокомпозита LiFePO₄/C.



Рис. 16. Узкий максимум удельной каталитической активности наночастиц Рt в реакциях глубокого окисления.



Рис. 17. Схема получения микро- и мезопористых углеродных материалов из высокозольной биомассы.

ванным размером частиц активного металла может составить 500 млн руб. в год.

В этом же Институте методом выщелачивания темплатной кремнеземной фазы карбонизированной высокозольной биомассы (рис. 17), на примере рисовой шелухи, карбонатами натрия и калия и их эквимолярной смесью получены микропористые углеродные материалы с удельной поверхностью до $3500 \text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ, объемом пор до $3 \text{ см}^3/\text{г}$. Материалы перспективны в качестве адсорбентов в системах очистки жидкостей и газов, в химической промышленности, медицине.