

*Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации
Проект СП-259.2018.1.*

1. Лобанов М.Л., Юровских А.С., Кардонина Н.И., Русаков Г.М. Методы исследования текстур в материалах: учебное пособие, Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, (2014)
2. Лобанов М.Л., Бородин М.Д., Данилов С.В., Пышминцев И.Ю., Струин А.О., Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, Т. 60, С. 910–918, (2017).
3. Данилов С.В., Струина Е.Р., Бородин М.Д., Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, Т. 60, С. 247–249, (2017).
4. Лобанов М.Л., Русаков Г.М., Редикульцев А.А., Беликов С.В., Карабаналов М.С., Струина Е.Р., Гервасьев А.М., Физика металлов и металловедение, Т. 117, С. 266–271, (2016).

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ГАЛЛУАЗИТНЫХ НАНОТРУБЧАТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ PH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НИТРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ

Давыдов Д.Р.¹, Антонов Д. О.¹, Ковалева Е. Г.¹

¹⁾ Уральский Федеральный университет имени первого Президента России
Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
E-mail: Danil25998@yandex.ru

ELECTROSTATIC PROPERTIES OF THE HALLOYSITE NANOTUBULAR MINERAL SURFACE BY EPR SPECTROSCOPY OF PH- SENSITIVE NITROXIDE RADICALS

Davydov D. R.¹, Antonov D. O.¹, Kovaleva E. G.¹

¹⁾ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The research of the properties of the Halloysite nanoclay by EPR spectroscopy using 2 pH-sensitive nitroxide radicals as spin probe and label has been carried out. Electrostatic surface charge and potential (SEP) were measured from EPR spectra of NR simulation.

Галлуазит является уникальным природным минералом, имеющим нанотрубчатую структуру. На внутренней поверхности нанотрубок располагаются Al–OH группы, в то время как на внутренней поверхности располагаются Si–O–Si группы, при этом появляются положительные и отрицательные заряды на внутренней и внешней поверхности, соответственно [1]. Благодаря своим свойствам и структуре галлуазит легко модифицировать и расширять возможности применения, среди которых сорбция красителей, биологически активных веществ, ионов металлов, применение в качестве катализатора многих органических реакций. Электроповерхностные свойства данного минерала, такие как

электростатический потенциал поверхности (SEP), локальная кислотность во внутренней фазе материалов (pH_{loc}), истинные константы ионизации функциональных групп (pK_a) во многом определяют его каталитическую и адсорбционную активности. Они могут быть определены с помощью специальных pH-чувствительных радикалов [2], которые в связи с участием в реакциях протонного обмена чувствительны к изменениям кислотности среды и могут быть использованы в качестве pH зондов и меток.

В данной работе pH-чувствительные нитроксильные радикалы (НР) R1 (4-диметиламин-2-этил-5,5-диметил-2-пиридин-4-ил-2,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксил) с двумя pK_a (pK_{a1}=2,92, pK_{a2}=5,06) и R2 4-дметиламино-5,5-диметил-2-(4-(хлорометил)фенил-2-этил-2,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксил гидрохлорид полугидрат (pK_a=2,95) были использованы в качестве спиновых зонда и метки, соответственно. pH-чувствительными параметрами ЭПР спектров этих радикалов в фазе материалов являлись константа сверхтонкого взаимодействия (a, Гс) и доля быстро движущегося НР, характеризующего депротонированную форму НР (f), которые были вычислены из симулирования экспериментальных ЭПР спектров НР теоретическими, используя набор инструментов EasySpin в Matlab.

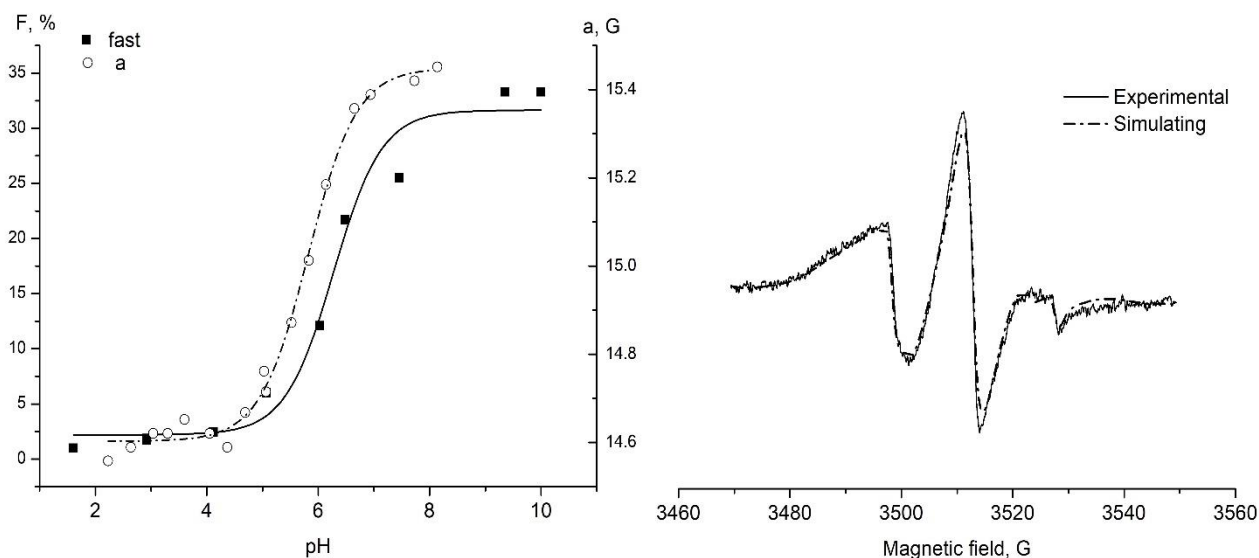


Рис. Зависимости pH-чувствительных параметров спектров ЭПР НР R2 (слева) и экспериментальный и смоделированный спектр ЭПР этого же НР при pH =4,46 (справа).

ЭПР спектры НР R1, адсорбированного вблизи поверхности галлуазита при высоких pH представляют собой изотропный сигнал, с понижением pH появляется сигнал с более низкими значениями скорости корреляции. При pH 3,8 НР происходит изменение заряда поверхности материала с отрицательного на положительный, а в области pH=2-4 появляется горизонтальный участок, отражающий процесс титрования функциональных групп. ЭПР спектры НР R2, ковалентно связанного с поверхностью галлуазита, представляют собой суперпозицию 3-х сигналов: быстрого ($\Delta\tau=5 \times 10^{-10}$ с), медленного ($\Delta\tau=3 \times 10^{-8}$ с) и

сигнала с промежуточным временем корреляции $\Delta\tau = 3 \times 10^{-8}$ с, доля которого с изменением pH практически не изменялась (рис, справа). Из сдвига рКа зависимостей α (pH) и $f(\text{pH})$, (рис., слева), равного 0,45 по известной формуле $\Delta\text{pKa}_{\text{эл.}} = -F\Psi/2,3RT$, где Ψ - SEP, F- постоянная Фарадея, R-универсальная газовая постоянная, T- температура, K [2], был вычислен SEP, равный – 27 мВ в месте нахождения HP R2 на поверхности галлуазитного нанотрубчатого материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-29-12129мк.

1. Y. Lvov, W. Wang, L. Zhang, R. Fakhrullin, Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds, *Adv Mater.* 28, 1227-1250 (2016).
2. Khrantsov, V. V. and Volodarsky, L. B. (2002), in *Biological Magnetic Resonance*, vol. 14: *Biological Magnetic Resonance*, (Berliner, L., ed.), Plenum Press, New York, pp. 109-180.

СИНТЕЗ, ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ (M=Zn, Mg)

Дмитриева А.А.¹, Галишева А.О.¹, Тарасова Н.А.¹, Анимита И.Е.¹

¹⁾ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
E-mail: Nastenka_dmitrieva_01@mail.ru

SYNTHESIS, HYDRATION PROCESSES AND PROTONIC CONDUCTION OF $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ (M=Zn, Mg)

Dmitrieva A.A.¹, Galisheva A.O.¹, Tarasova N.A.¹, Animitsa I.E.¹

¹⁾ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The complex oxides $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ (M=Zn, Mg) were synthesized using the solid state method. The possibility of water uptake was proved by thermogravimetry measurements. The conductivity was measured at T and pH₂O variation.

Водородная энергетика – это экологичное, дешевое, эффективное топливо, которое на сегодняшний день очень востребовано, так как экологическая ситуация в мире оставляет желать лучшего. Тот факт, что данный вид топлива неисчерпаем, вызывает еще больший интерес ученых в развитии исследований протонной проводимости.

Наиболее известными протонными проводниками являются сложные оксиды со структурой перовскита или производной от нее. В последние годы появились работы, показывающие возможность ионного транспорта в сложных оксидах на основе BaNdInO_4 , характеризующегося структурой Раддлсдена-Поппера [1].

Появление протонной проводимости для сложных оксидов обусловлено возможностью диссоциативного поглощения в их структуру молекул воды из