

*На правах рукописи*

**Калмыков Антон Георгиевич**

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ  
МЕМБРАН СО СЛОЯМИ  $\text{CuO}$  И  $\text{ZnO}$**

02.00.11 – Коллоидная химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре коллоидной химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

**Научный руководитель:** доктор химических наук,  
профессор Назаров Виктор Васильевич  
заведующий кафедрой коллоидной химии  
РХТУ им. Д.И. Менделеева

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук,  
профессор Плетнёв Михаил Юрьевич,  
заведующий кафедрой коллоидной химии  
МГУТХТ им. М.В. Ломоносова

кандидат химических наук,  
Поляков Александр Михайлович  
заведующий отделом ОАО «НИИ ВОДГЕО»

**Ведущая организация:** Казанский национальный исследователь-  
ский технологический университет

Защита диссертации состоится «21» мая 2013 г. в 16 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.204.11 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева

Автореферат диссертации разослан «18» апреля 2013 г.

Учёный секретарь

Диссертационного совета Д 212.204.11



Мурашова Н.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Мембранные процессы нашли широкое применение в различных областях промышленности. При этом наибольшее распространение получили полимерные мембраны. Одной из основных причин этого являются относительно низкие экономические затраты на их производство. Однако в ряде случаев использование неорганических (керамических) мембран может быть более перспективным, поскольку они обладают более высокой химической стабильностью и термостойкостью, механической прочностью, а также невосприимчивы к воздействию микроорганизмов. Это позволяет использовать их в процессах, проводимых в агрессивных средах, при высоких температурах и давлениях.

Всё большее применение в процессах фильтрации и газоразделения находят композиционные керамические мембраны, позволяющие проводить процессы при меньших давлениях и с большей производительностью. Перспективным методом нанесения слоёв при создании таких мембран является золь-гель метод. Варьируя свойства исходных систем для нанесения (золей) и параметры проведения процесса можно получать мембраны с заданными характеристиками. В настоящее время достаточно хорошо отработан золь-гель метод получения композиционных мембран со слоями на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Нанесение слоёв на основе других оксидов позволяет получать мембраны, способные выполнять не только разделяющие, но одновременно и другие функции.

Создание керамических мембран со слоями и покрытиями на основе  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$ , обладающих бактерицидным (фунгицидным) действием, может позволить решить проблему зарастания пор мембран вследствие закрепления на поверхности и в порах микроорганизмов и их дальнейшего роста.

**Целью работы** являлась разработка коллоидно-химических основ золь-гель метода получения композиционных керамических мембран со слоями и покрытиями на основе  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$ .

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Определить основные коллоидно-химические свойства гидрозолей  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  и  $\text{ZnO}$  и используемых мембран – подложек.

- На основе этих данных теоретически оценить возможность адагуляции частиц золей на поверхности подложек в процессе нанесения;
- Выбрать условия нанесения и получить мембраны с нанесёнными слоями и покрытиями на основе CuO и ZnO;
- Определить основные характеристики пор полученных мембран;
- Проверить корреляцию между теоретическими оценками адагуляции и характеристиками полученных мембран;
- Продемонстрировать возможность применения полученных мембран в каталитическом и биотехнологическом процессах.

**Научная новизна.** На основании экспериментальных данных о коллоидно-химических свойствах гидрозоль CuO,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  и ZnO найдены значения сложных констант Гамакера, характеризующих парные взаимодействия частиц дисперсной фазы в используемых золях. Рассчитаны сложные константы Гамакера для взаимодействия этих частиц с поверхностью пористых мембран – подложек на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также мембран с предварительно нанесёнными слоями CuO и ZnO. На основании анализа рассчитанных по теории ДЛФО потенциальных кривых парного взаимодействия частиц с мембранами проведена оценка возможности протекания адагуляции частиц на поверхности подложек на стадии погружения. Определены условия проведения основных стадий золь-гель метода нанесения слоёв и покрытий на основе CuO и ZnO на поверхность дисковых и трубчатых микропористых керамических мембран. Определены такие характеристики получаемых мембран, как максимальный радиус пор, распределение пор по размерам, толщина нанесенного слоя. Установлено, что характеристики полученных мембран коррелируют с теоретическими оценками вероятности и последствий протекания адагуляции частиц в процессе нанесения. Показано, что нанесение из гидрозоль приводит к модифицированию поверхности стенок пор и не оказывает сильного влияния на их размер, в то время как применение композиций на основе данных гидрозоль позволяет создавать слои на поверхности мембран, пористые характеристики которых отличаются от характеристик подложек.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Разработаны коллоидно-химические основы золь-гель метода, позволяющего получать композиционные мембраны со слоями и покрытиями на основе CuO и ZnO. Продемонстрирована возмож-

ность прогнозирования морфологии нанесенных покрытий на основании расчётов по теории ДЛФО.

Показано, что полученные мембраны стимулируют каратиногенез дрожжевых штаммов *Rhodotoruba rubra*. При этом мембраны со слоями CuO существенно замедляют рост дрожжей, что может быть использовано для предотвращения разрастания колоний микроорганизмов на поверхности стенок пор. Мембраны со слоями на основе CuO также проявляют каталитическую активность в реакции жидкофазного окисления фенола, проводимой в мягких условиях.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Основные результаты работы докладывались на Четвёртой всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург, 2009); V Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2009 (Москва, 2009); XXI и XXII Всероссийских совещаниях по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2010, 2012); Международной конференции с элементами научной школы для молодёжи «Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии» (Белгород, 2010); Первой всероссийской конференции Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2010» (Санкт-Петербург, 2010); Всеукраинской конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности» (Киев, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); Международной конференции по химической технологии ХТ'12 (Москва, 2012); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии 2012» (Тула, 2012); Второй конференции стран СНГ: Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2012» (Севастополь, 2012).

По результатам работы опубликовано 16 печатных работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 242 ссылки. Работа изложена на 181 страницах, содержит 112 рисунков и 17 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели исследования и научная новизна.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературных данных. Рассмотрены области применения мембран, в частности, в биотехнологии и химической промышленности. Отмечены преимущества композиционных керамических мембран. Показаны преимущества золь-гель метода по сравнению с другими методами нанесения слоёв и покрытий. Рассмотрена возможность прогнозирования формирования слоя на стадии погружения за счёт адагуляции на основе теории ДЛФО и на стадии извлечения за счёт формирования влажного слоя. Отмечено, что CuO и ZnO обладают бактерицидным действием. Показано, что при нанесении из золь-гелей можно получать как слои, закрывающие крупные поры и дефекты, так и тонкие покрытия на всей поверхности мембраны, включая поверхность внутри пор.

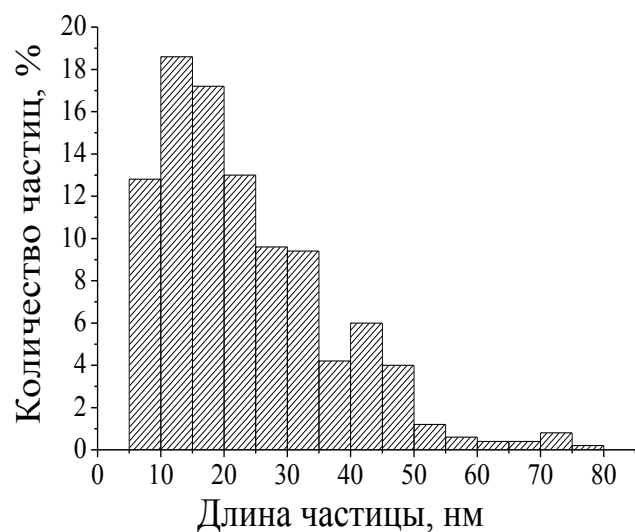
**Во второй главе** приведены характеристики исходных материалов и методики определения физико-химических и коллоидно-химических свойств исследуемых гидрозоль и получаемых образцов мембран. Концентрацию золь-гелей определяли термовисзиметрически, pH определяли на приборе pH-meter CG 825 фирмы «Schott-Gerate GmbH». Вязкость гидрозоль измеряли с помощью капиллярного вискозиметра Уббеллоде. Методом макроэлектрофореза определяли электрофоретическую подвижность, на основании которой рассчитывали  $\zeta$ -потенциал с учётом влияния формы частиц, релаксационного эффекта и электрофоретического торможения. Также значения  $\zeta$ -потенциала частиц дисперсной фазы гидрозоль определяли на приборе Zetasizer Nano ZS ZEN3600. Размер и форму частиц определяли на основании анализа микрофотографий, полученных на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB Omega. Измерение оптической плотности проводили на фотометре фотоэлектрическом КФК-3, спектры поглощения водных растворов записывали на приборе марки SPECORD UV-VIS M400. Исследование агрегативной устойчивости гидрозоль осуществляли турбидиметрическим методом.

Для получения композиций для нанесения в исходные гидрозоль вводили раствор гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ) с концентрацией 1 мас. %. Увеличение концентрации дисперсной фазы проводили методом выпаривания. Термический анализ ксе-

рогелей, полученных сушкой систем при комнатной температуре, осуществляли на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500 D фирмы «МОМ». Эффективную вязкость композиций определяли на ротационном вискозиметре «Реотест-2».

Для нанесения слоёв на подложки использовали метод погружения. Микрофотографии подложек и мембран с нанесёнными слоями получали с помощью сканирующего микроскопа «JOEL JSM-6480LV». Распределение пор по размерам определяли с помощью ртутной порометрии на приборе Поромер «ПА-3М» конструкции Плаченова и методом пузырька. Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini 2390t. Фазовый состав образцов определяли с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением. Антибактериальное действие исследовали на основании анализа ростовых характеристик дрожжевых штаммов *Rhodotoruba rubra* в присутствии мембран.

**В третьей главе** проведены результаты определения основных коллоидно-химических свойств используемых гидрозолей  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  и  $\text{ZnO}$  и характеристик дисковых и трубчатых керамических микрофльтрационных мембран, выполнявших роль подложек. На основании анализа микрофотографий установили, что частицы дисперсной фазы гидрозоля  $\text{CuO}$  имеют форму цилиндров, в гидрозоле  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  частицы представлены пластинками, а частицы гидрозоля  $\text{ZnO}$  имеют неправильную форму. Были построены гистограммы распределения частиц по длине, ширине и толщине. Наивероятнейшие значения данных параметров приведены в таблице 1. В качестве примера на рисунке 1 приведена гистограмма распределения частиц гидрозоля  $\text{CuO}$  по длине. Установлено, что в гидрозоле  $\text{CuO}$  не менее 25% частиц имеют фактор формы от 1 до 2, а в гидрозоле  $\text{ZnO}$  длина, ширина и



**Рис. 1.** Гистограмма распределения частиц  $\text{CuO}$  по длине.

толщина частиц соизмеримы, поэтому такие частицы можно аппроксимировать эквивалентными сферами. Наивероятнейшие значения эффективного диаметра таких частиц представлены в таблице 1. Для используемых зелей также были определены их концентрация, порог быстрой коагуляции по индифферентному электролиту  $\text{NaNO}_3$ , ионная сила дисперсионной среды, знак заряда и  $\zeta$ -потенциал частиц. Эти значения также приведены в таблице 1. Установлено, что гидрозоль являются ньютоновскими жидкостями, их вязкость и поверхностное натяжение близки к значениям этих параметров для воды.

Таблица 1.

Основные коллоидно-химические свойства используемых гидрозолей.

| Свойство   | Гидрозоль $\text{CuO}$ | Гидрозоль $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ | Гидрозоль $\text{ZnO}$ |
|--|------------------------|---|------------------------|
| Форма частиц дисперсной фазы гидрозоля                                       | Цилиндрическая         | Пластинчатая                                    | Неправильная           |
| Наивероятнейшая длина частиц, нм   | 15                     | 300   | 65                     |
| Наивероятнейшая ширина (диаметр) частиц, нм                                  | 6                      | 120   | 45                     |
| Наивероятнейшая толщина частиц, нм   | -                      | 25  | 20                     |
| Наивероятнейший эффективный диаметр частиц, нм                               | 10                     | -   | 40                     |
| Концентрация гидрозоля, мас. % по оксиду металла                             | 0,180                  | 0,195   | 0,300                  |
| Концентрация частиц дисперсной фазы по оксиду металла, мас. %.               | 0,090                  | 0,180   | 0,270                  |
| Ионная сила дисперсионной среды, моль/м <sup>3</sup>                         | 32,6                   | 5,7   | 8,1                    |
| Электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы, мВ                     | +55                    | +40   | +40                    |
| Порог быстрой коагуляции в присутствии электролита $\text{NaNO}_3$ , ммоль/л | 20                     | 20  | 30                     |



Установлено, что максимальный радиус пор дисковых мембран находится в интервале 1,8-2,2 мкм, минимальный – 0,7-1,1 мкм, а наивероятнейший лежит в интервале от 1,2 до 1,6 мкм. По данным рентгенофазового анализа в состав мембран входят в основном  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . На основании анализа микрофотографий установлено, что форма частиц, из которых состоят дисковые мембраны, неправильная, их размеры по длине, ширине и толщине соизмеримы, а наивероятнейший эффективный диаметр таких частиц составляет 15 мкм. Методом макроэлектрофореза определили, что эти частицы в дисперсионной среде исследуемых гидрозолей заряжены положительно,  $\zeta$ -потенциал равен 10 мВ.

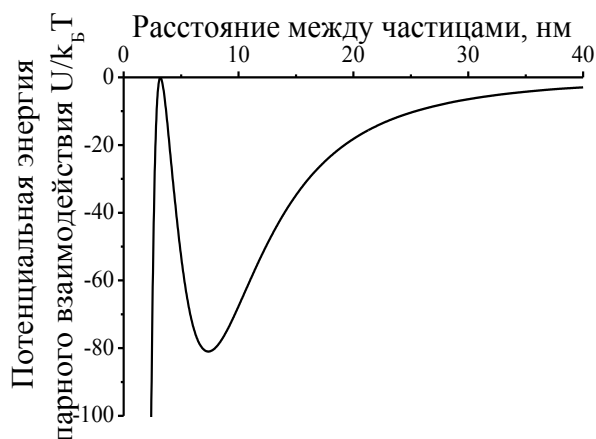
Исследования трубчатых мембран показали, что максимальный радиус сквозных пор составляет 2,5 мкм, большинство пор имеет радиус меньше 0,8 мкм. Количество пор с размером более 1,0 мкм крайне незначительно, эти поры можно отнести к дефектам. На основании анализа рентгенограмм установлено, что в составе этих мембран преобладают  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ . Эти мембраны состоят из сферических частиц с наивероятнейшим диаметром 1,2 мкм. В дисперсионной среде исследуемых гидрозолей мембраны заряжены положительно,  $\zeta$ -потенциал составляет 9-12 мВ.

**В четвёртой главе** проведена оценка вероятности адагуляции частиц используемых золей на поверхности мембран (подложек). Для этого, с помощью уравнений теории ДЛФО, рассчитана потенциальная энергия парного взаимодействия частиц дисперсной фазы исследуемых гидрозолей с поверхностью дисковых и трубчатых мембран через прослойку дисперсионной среды. При расчёте потенциальной энергии рассматривали только две составляющие расклинивающего давления: молекулярную и электростатическую. Уравнения для расчёта выбрали с учетом размера и формы частиц, величины  $\zeta$ -потенциала и ионной силы дисперсионной среды.

На первом этапе проведены расчеты энергии парного взаимодействия частиц в используемых золях. Необходимые для расчетов значения сложной константы Гамакера  $A_{131}$  были определены на основании экспериментальных данных о порогах быстрой коагуляции (см. рис. 2). Для гидрозолей  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  и  $\text{ZnO}$  эти значения составили  $8,7 \cdot 10^{-20}$ ,  $11,0 \cdot 10^{-20}$  и  $7,5 \cdot 10^{-20}$  Дж, соответственно.

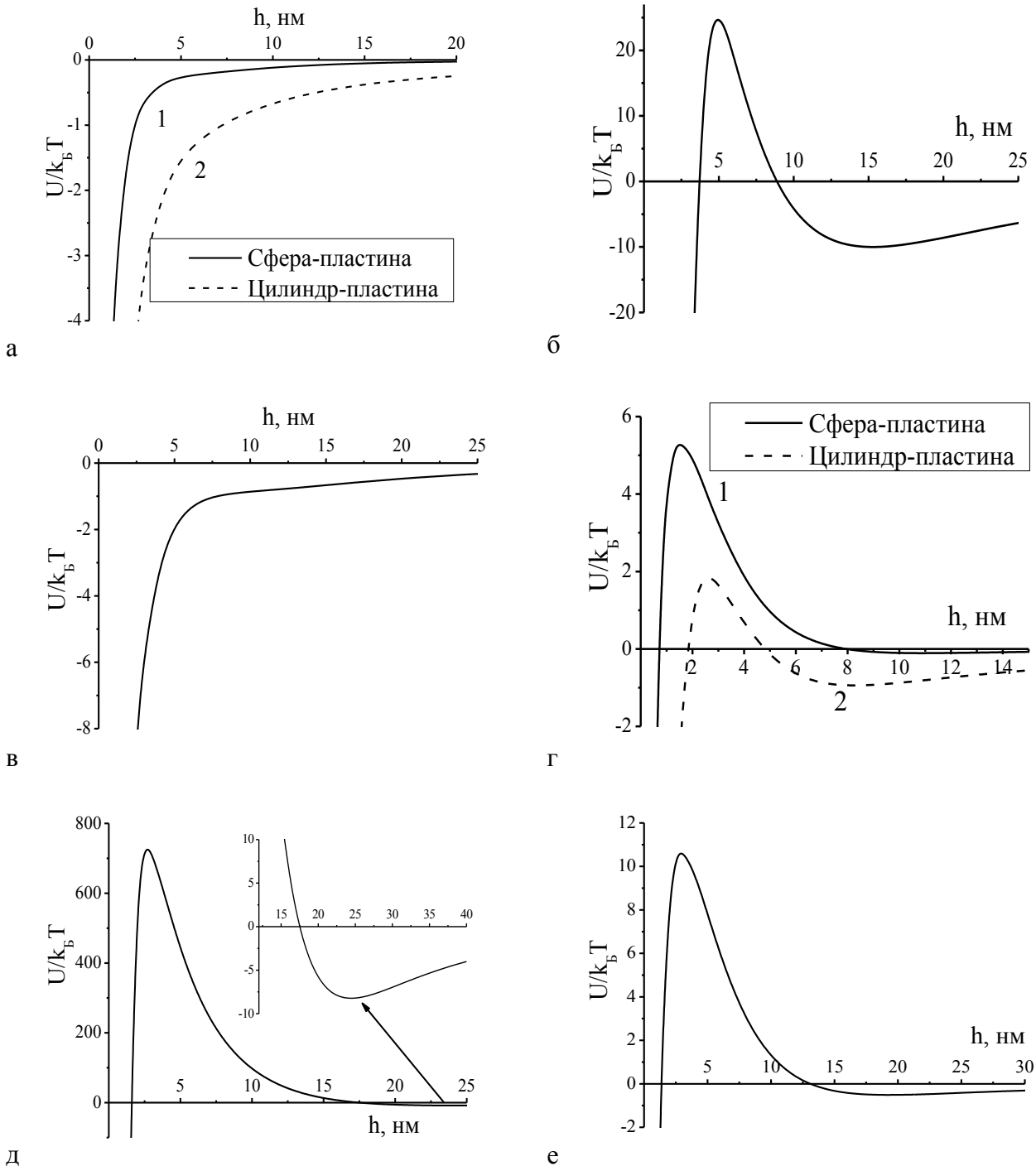
Установлено, что на потенциальных кривых для гидрозолей CuO и ZnO присутствует невысокий энергетический барьер, не превышающий  $10 k_B T$ , и отсутствует вторичный минимум. В гидрозолье  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  энергетический барьер значительно превышает  $10 k_B T$  и есть глубокий вторичный минимум, в соответствии с которым должна происходить обратимая коагуляция. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными об агрегативной устойчивости гидрозолей.

На следующем этапе расчетов установлено, что при взаимодействии с частицами гидрозолей исследуемые мембраны можно рассматривать как полубесконечные пластины. Были установлены зависимости максимального значения  $\zeta$ -потенциала носителя, при котором будет происходить быстрая гетероадагуляция частиц гидрозолей к поверхности, от значения константы Гамакера для носителя в вакууме. Эти кривые позволяют оценить возможность формирования слоя на поверхности любого выбранного носителя на стадии погружения его в гидрозоль CuO,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  и ZnO. Также были рассчитаны потенциальные кривые парного взаимодействия частиц дисперсной фазы гидрозолей с поверхностью исследуемых дисковых и трубчатых мембран (см. рис. 3а-3в). Из полученных данных следует, что во всех гидрозольях должна протекать гетероадагуляция частиц на поверхности подложек. При этом, вероятно, частицы гидрозолей CuO и ZnO будут образовывать атомные или фазовые контакты, в то время как частицы  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  – коагуляционные. В результате адагуляции должен формироваться монослой из частиц дисперсной фазы гидрозолей, дальнейшее взаимодействие частиц должно происходить уже с этим слоем. Потенциальные кривые парного взаимодействия частиц дисперсной фазы гидрозолей CuO,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  и ZnO с поверхностью подложек, на которых сформировался монослой из тех же час-



**Рис. 2.** Потенциальная кривая парного взаимодействия частиц гидрозоль  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  в условиях быстрой коагуляции (к определению величины сложной константы Гамакера).

тиц, приведены на рисунках 3г-3е. Из этих данных следует, что после образования монослоя дальнейшее формирование (утолщение) слоя на поверхности подложки возможно только в случае контакта с гидрозолями  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ .



**Рис. 3.** Значения потенциальной энергии парного взаимодействия частиц дисперсной фазы гидрозолей  $\text{CuO}$  (а),  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  (б) и  $\text{ZnO}$  (в) с исходными подложками и их взаимодействия с подложками, на которых сформировался монослой из тех же частиц ( $\text{CuO}$  (г),  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  (д) и  $\text{ZnO}$  (е)), как функция расстояния между поверхностями частицы и пластины (подложки).

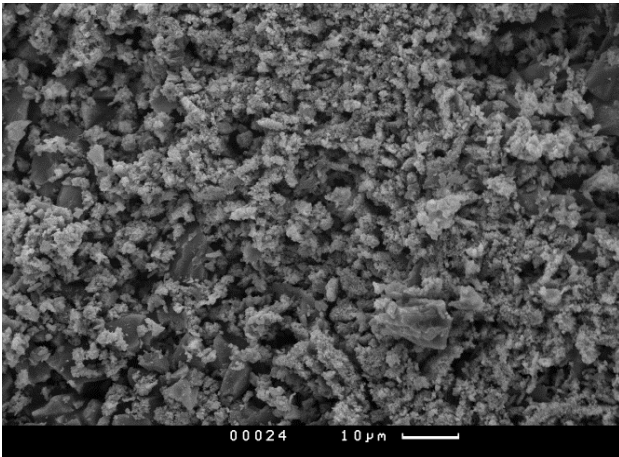
После сушки и прокалки на поверхности подложек образуются слои из кристаллических частиц  $\text{CuO}$  или  $\text{ZnO}$ , коллоидно-химические свойства которых несколько отличаются от свойств частиц гидрозолей. Это было учтено при расчете энергии парного взаимодействия частиц зольей с поверхностью подложек, на которой уже есть нанесенный слой после прокалки. Расчеты показали, что агрегация возможна при контакте подложки с нанесенным слоем  $\text{CuO}$  с гидрозольями  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$  и при контакте подложки с нанесенным слоем  $\text{ZnO}$  - с гидрозолем  $\text{CuO}$ .

**В пятой главе** описаны результаты получения дисковых и трубчатых мембран со слоями и покрытиями на основе  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$  золь-гель методом. При нанесении слоёв на основе  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$  на дисковые мембраны стояла задача не уменьшить размер пор, а модифицировать мембрану путём создания тонкого покрытия на рабочей поверхности мембраны и внутренней поверхности пор. Такое покрытие может предотвращать закрепление микроорганизмов на поверхности мембран и их дальнейший рост, что в свою очередь снизит скорость образования намывного слоя.

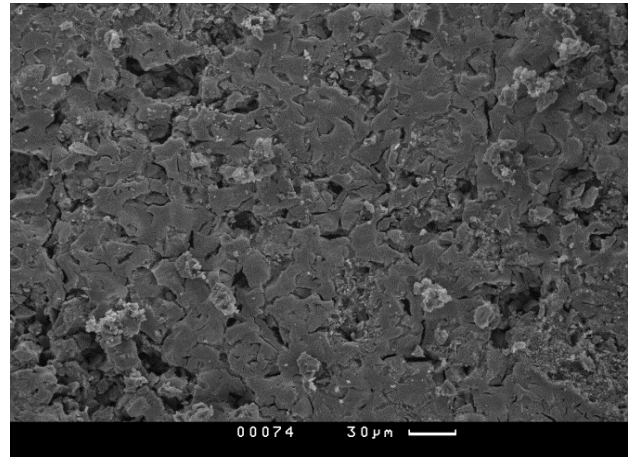
Проведённые исследования показали, что после нанесения из гидрозолей  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  частицы полностью покрывают поверхность дисковых мембран, при этом практически не изменяя её морфологию и радиусы пор (см. рис. 4). Рентгенофазовый анализ позволил установить, что слой на таких мембранах состоит только из кристаллических частиц  $\text{CuO}$ . Нанесение из гидрозолья  $\text{ZnO}$  приводит к образованию достаточно равномерного покрытия, закрывающего неровности подложки, но не влияющего на максимальный и минимальный радиус пор (см. рис. 5). Анализ рентгенограмм показал, что такое покрытие состоит из кристаллических частиц  $\text{ZnO}$ . Повторное нанесение из тех же гидрозолей на полученные мембраны в случае гидрозолья  $\text{CuO}$  приводит к увеличению толщины покрытия без изменения рельефа поверхности мембран, в то время как при использовании других гидрозолей происходит заполнение неровностей и создание равномерного покрытия.

Также были получены мембраны типа «сэндвич» с покрытиями на основе  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  и  $\text{ZnO}/\text{CuO}$ . Анализ микрофотографий показал, что при нанесении из гидрозолья  $\text{ZnO}$  на мембраны с покрытием на основе  $\text{CuO}$  получается равномерная поверхность, в то время как при нанесении из гидрозолья  $\text{CuO}$  поверх покрытия на основе  $\text{ZnO}$  создаваемое покрытие повторяет рельеф подложки и закрывает её частицы. Ус-

тановлено, что при повторном нанесении из любого гидрозоля на мембраны с одинарным покрытием радиусы пор практически не изменяются.



**Рис. 4.** Микрофотография поверхности дисковой мембраны с 1 слоем, нанесённым из гидрозоля CuO.



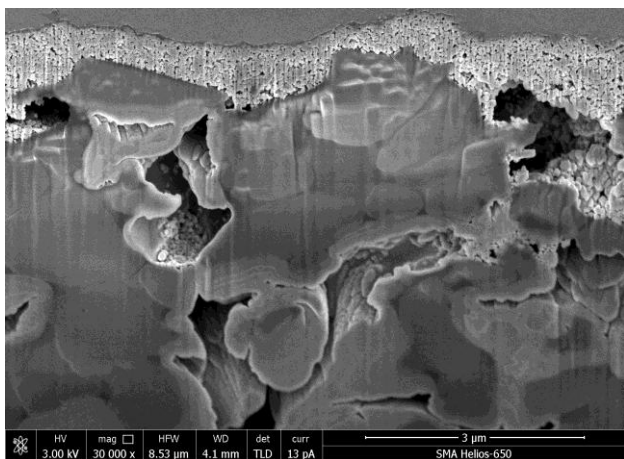
**Рис. 5.** Микрофотография поверхности дисковой мембраны с 1 слоем, нанесённым из гидрозоля ZnO.

Если принять, что при данном методе нанесения в случае отсутствия адагуляции частиц на поверхности подложек частицы должны располагаться в порах и неровностях, то полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими оценками, сделанными в главе 4.

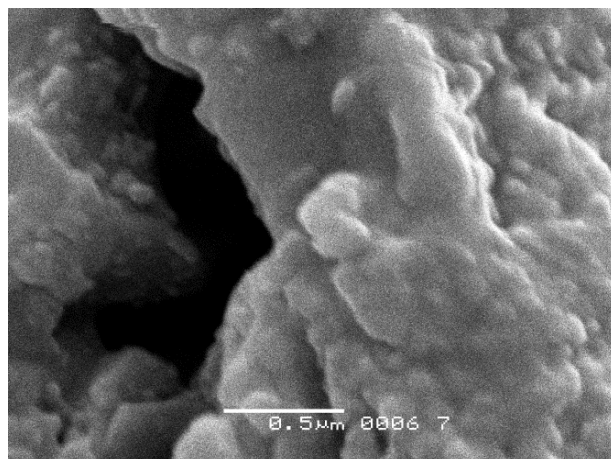
Поскольку в трубчатых мембранах – подложках могут присутствовать дефекты радиусом 1,0-2,5 мкм, через которые отделяемые частицы могут проникать в пермеат, при нанесении слоёв стояла задача закрыть такие дефекты и крупные поры и избежать инфильтрации частиц в объём пор. Нанесение слоёв оксидов осуществляли методом погружения. На первом этапе было показано, что нанесение из исходных гидрозолей не эффективно, происходит инфильтрация частиц в поры подложки. При этом не удаётся сформировать слой, закрывающий крупные дефекты. Для предотвращения инфильтрации получили композиции для нанесения повышенной вязкости с концентрацией частиц, равной 1,0 мас.% в пересчёте на оксид металла, и такой же концентрацией ГЭЦ.

В результате однократного нанесения данных композиций были получены трубчатые мембраны со слоями на основе CuO и ZnO. Анализ микрофотографий показал, что в результате однократного нанесения получается равномерный слой тол-

щиной 0,4-0,6 мкм, закрывающий все крупные поры подложки (радиус пор слоя практически не превышает 1,0 мкм). Микрофотография поперечного среза мембраны со слоем на основе ZnO приведена на рисунке 6. Было установлено, что мембраны с 1 слоем не обладают достаточной механической прочностью, и при подаче жидкости под давлением более 2 атм. происходит отрыв слоя в местах дефектов и крупных пор подложки. Для повышения прочности слоя было проведено повторное нанесение тех же композиций. Исследования полученных мембран показали, что после повторного нанесения размер пор и удельная поверхность слоя практически не изменяются, а толщина слоя увеличивается почти в два раза (рисунок 7), что существенно повышает его механическую прочность.



**Рис. 6.** Микрофотография поперечного среза трубчатой мембраны с 1 слоем, полученным нанесением композиции на основе гидрозоля ZnO.



**Рис. 7.** Микрофотография поперечного среза трубчатой мембраны с 2 слоями, полученными нанесением композиции на основе гидрозоля CuO.

Для уменьшения размера пор процесс нанесения последующих слоёв на полученные мембраны можно осуществлять использованием исходных гидрозолей (без каких-либо добавок). В качестве примера выполнили трёхкратное нанесение гидрозоля CuO на трубчатую мембрану с двумя слоями на основе CuO. Установлено, что радиус пор такой мембраны равен 25-80 нм. Установлено также, что для получения мембран со слоями на основе Cu<sub>2</sub>O и металлической меди, которые тоже обладают бактерицидным действием, можно проводить разложение слоёв на основе CuO в вакууме при температурах выше 400°C.

**В шестой главе** приводятся экспериментальные данные о фунгицидном действии полученных мембран. В качестве модельного объекта были выбраны дрожжевые штаммы *Rhodotorula rubra*. Особенностью дрожжевых штаммов *Rhodotorula rubra* является способность накапливать значительные количества каротиноидов. Культивирование дрожжей в присутствии мембран проводили в течение недели.

Установлено, что присутствие мембран с нанесёнными слоями на основе ZnO и слоями, содержащими ZnO поверх CuO, практически не влияет на ростовые характеристики, тогда как в присутствии мембран с нанесёнными слоями на основе CuO рост дрожжей замедляется в 3-4 раза. Вероятно, это связано с тем, что в ходе длительной выдержки мембран в культуральной жидкости происходило частичное растворение оксида меди с образованием ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Этот эффект может быть использован для предотвращения разрастания колоний микроорганизмов на поверхности стенок пор в объеме мембраны.

Было выявлено, что присутствие мембран с нанесенными слоями оказывает достаточно существенное влияние на процесс каротиногенеза. Так, в присутствии мембран с нанесёнными слоями на основе CuO и ZnO содержание каротиноидов в дрожжевых штаммах повышается более чем в 2 раза. Возможно, это связано со стрессовым воздействием на микроорганизмы, вызванным присутствием ионов тяжелых металлов.

Также показано, что полученные мембраны со слоями на основе CuO проявляют каталитическую активность в реакции жидкофазного окисления фенола, проводимой в мягких условиях.

## ВЫВОДЫ

1. Определены основные коллоидно-химические свойства используемых гидрозолей CuO,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  и ZnO и мембран – подложек, на основании которых выбраны уравнения теории ДЛФО, позволяющие рассчитать потенциальную энергию парного взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой и с поверхностью подложек. На основе экспериментальных данных определены сложные константы Гамакера для частиц CuO,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  и ZnO.
2. Проведена оценка возможности протекания адагуляции частиц дисперсной фа-

зы на поверхности подложек при погружении их в исследуемые гидрозоли. Показано, что формирование слоя и увеличение его толщины за счёт адагуляции на стадии погружения следует ожидать в случае контакта используемых подложек с гидрозолями  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ . Также вероятно увеличение толщины нанесенного слоя на данной стадии при контакте мембран со сформированными слоями на основе  $\text{CuO}$  с гидрозолями  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$  и мембраны со слоями на основе  $\text{ZnO}$  с гидрозолями  $\text{CuO}$ . Сделанные оценки подтверждены экспериментальными данными.

3. Определены условия проведения основных стадий золь-гель метода нанесения слоёв и покрытий на основе  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$  на поверхность дисковых и трубчатых микропористых керамических мембран. Определены основные характеристики мембран с нанесёнными слоями и покрытиями. Показано, что нанесение из гидрозолей приводит к модифицированию поверхности стенок пор и не оказывает сильного влияния на их размер, в то время как применение композиций на основе данных гидрозолей позволяет создавать слои на поверхности мембран, пористые характеристики которых отличаются от характеристик подложек.
4. Установлено, что присутствие мембран с нанесёнными слоями на основе  $\text{ZnO}$  и слоями, содержащими  $\text{ZnO}$  поверх  $\text{CuO}$  практически не влияет на ростовые характеристики дрожжевых штаммов *Rhodotoruba rubra*, тогда как в присутствии мембран с нанесёнными слоями на основе  $\text{CuO}$  рост дрожжей замедляется в 3-4 раза. При этом в присутствии мембран с нанесёнными слоями на основе  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$  содержание каратиноидов в дрожжевых штаммах повышается более чем в 2 раза. Также показано, что мембраны со слоями на основе  $\text{CuO}$  проявляют каталитическую активность в реакции жидкофазного окисления фенола, проводимой в мягких условиях.

#### **Список опубликованных по теме диссертации работ**

1. Калмыков А.Г., Анисимова М.С., Яровая О.В., Назаров В.В. Получение каталитически активных мембранных контакторов золь-гель методом // V Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2009 (The 5-th United Congress of Chemical Technology of Youth «UCChT-2009»). Тез. докл. – Москва: РХТУ, 2009. – С. 52-56.



2. Калмыков А.Г., Анисимова М.С., Яровая О.В., Назаров В.В. Получение каталитически активных мембранных контакторов на основе оксида меди (II) золь-гель методом // Четвёртая всероссийская конференция «Химия поверхности и нанотехнология». Тез. докл. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2009. – С. 286.

3. Калмыков А.Г., Яровая О.В., Назаров В.В. Золь-гель метод получения функциональных покрытий на основе  $\text{CuO}$  // Первая всероссийская конференция Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2010» – Санкт-Петербург: «Адмирал», 2010. – С. 28.

4. Калмыков А.Г., Яровая О.В., Суясов Н.А., Назаров В.В. Керамические мембраны для биотехнологии, обладающие бактерицидными свойствами // «Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии»: сб. докл. Международной конференции с элементами научной школы для молодёжи. – Белгород: БГТУ, 2010. – С. 121-123.

5. Калмыков А.Г., Яровая О.В., Киенская К.И., Назаров В.В. Мембраны с бактерицидными слоями для биотехнологии // XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям. Тез. докл. – Санкт-Петербург: «Адмирал», 2010. – С. 28-29.

6. Калмыков А.Г., Яровая О.В., Назаров В.В. Получение композиционных керамических мембран со слоями на основе оксида меди (II) золь-гель методом // Всеукраинская конференция с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности»: Программа и авторефераты докладов. – Киев: «Допомога» УСИ, 2011. – С. 324-325.

7. Калмыков А.Г., Яровая О.В., Назаров В.В. Получение композиционных керамических мембран со слоями на основе  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$  золь-гель методом // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т. 2: тез. докл. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – С. 336.

8. Калмыков А.Г., Яровая О.В., Назаров В.В. Получение материалов на основе  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , стабилизированных гидроксиэтилцеллюлозой // Международная конференция по химической технологии ХТ'12. Сбор. тез. докл. в 4 т. Т. 1. – Москва, 2012. – С. 195-197.

9. Яровая О.В., Калмыков А.Г., Савельева В.А., Гаврилова Н.Н., Киенская К.И., Назаров В.В. Нанесение частиц  $\text{ZrO}_2$  из гидрозоля за счёт их адагуляции на подложке // Международная конференция по химической технологии ХТ'12. Сбор. тез. докл. в 4 т. Т.

1. – Москва, 2012. – С. 257-261.

10. Калмыков А.Г., Кузовкова А.А., Яровая О.В., Киенская К.И., Назаров В.В. О роли адагуляции при формировании покрытий на основе ZnO золь-гель методом // XXII Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям. Тез. докл. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2012. – С. 50-53.

11. Калмыков А.Г., Яровая О.В., Назаров В.В. Адагуляция при получении слоёв CuO золь-гель методом // XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии 2012» / Мос. гос. ун. тонк. хим. технологий им. М.В. Ломоносова. Тез. докл. – М: МИТХТ, 2012. – С. 58.

12. Кузовкова А.А., Большаков А.П., Калмыков А.Г., Яровая О.В., Киенская К.И., Авраменко Г.В., Назаров В.В., Хорошилов А.В. Влияние условий синтеза на свойства гидрозоля оксида цинка. // Химическая технология. – 2012. – №5. – С. 268-271.

13. Яровая О.В., Калмыков А.Г., Анисимова М.А., Назаров В.В. Получение каталитически активных мембран на основе оксида меди (II) золь-гель методом // Вода: химия и экология. – 2012. – № 7. – С. 63-71.

14. Кузовкова А.А., Калмыков А.Г., Сигал К.Ю., Чудинова Н.Н., Яровая О.В., Киенская К.И., Авраменко Г.В., Назаров В.В. Композиции различного назначения на основе гидрозолей оксида цинка и металлического серебра. // Нанотехнологии и охрана здоровья. – 2012. – № 4. – С. 40-47.

15. Калмыков А.Г., Кузовкова А.А., Большаков А.П., Яровая О.В., Киенская К.И., Назаров В.В. Получение смешанных золь CuO-ZnO для применения в биотехнологии // Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель-2012». Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем. Программа и тезисы конференции. – Киев: ИХП им. А.А. Чуйко, 2012. – С. 89.

16. Яровая О.В., Калмыков А.Г., Назаров В.В. Получение мембран на основе гидрозолей  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , стабилизированных гидроксипропилцеллюлозой // Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель-2012». Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем. Программа и тезисы конференции. – Киев: ИХП им. А.А. Чуйко, 2012. – С. 123.