



Лаборатория Функционализированных Материалов

Руководитель проф. Зайцев В. Н.

ПЛАН

- Коллектив
- Объекты исследований-Тематика работ
- Методы исследований-инструментальная база
- Международное сотрудничество
- Проекты. Гранты
- *Примеры* научно-исследовательских работ

Наш коллектив

- Ассистент Алексеев Сергей Александрович
- Ассистент Костенко Людмила Степановна
- Ассистент Ковальчук Татьяна Викторовна
- Аспирант Кудина Наталья Григорьевна
- Научный сотрудник Герда Василий Иванович



- Студенты (в зависимости от сезона и близости сессии):
 - 5 курс Томащук Ирина, Гонта Владимир, Панасюк Лена, Васькивская Люда
 - 4 курс Омельченко Ларион, Яблоков Слава
 - 3 курс Фурт Виталий, Алла Селиванова, Васильева Наташа, Лагошняк Даниил, Казанцева Тоня
 - 2 курс Кузьминская Марина, Корякин Антон, Гурская Света

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ:

Пористые оксиды

SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2

Пористый кремний

Природные глины

Бентонит, Палыгорскит

МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

Направленное изменение Физ-Хим свойств
за счет **фиксирования** (иммобилизации)
на поверхности органических и неорг. молекул

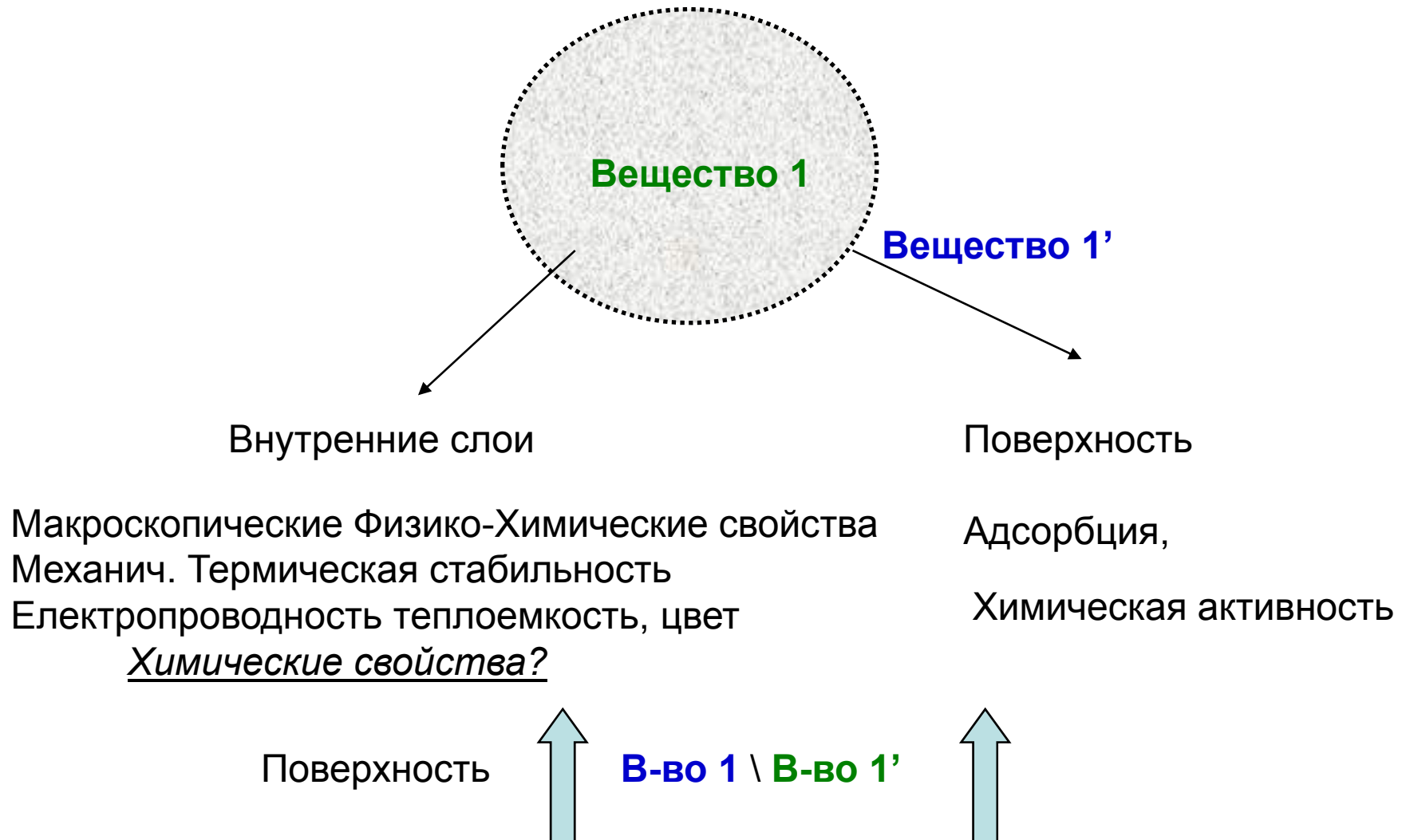
ПРИМЕНЕНИЕ

Адсорбция

Катализ

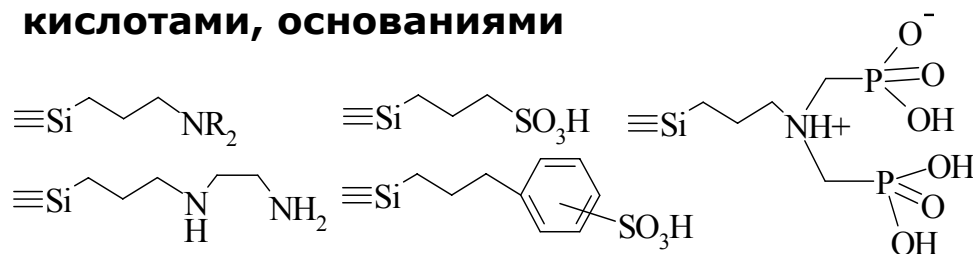
Сенсорные устройства

Вещество- материал

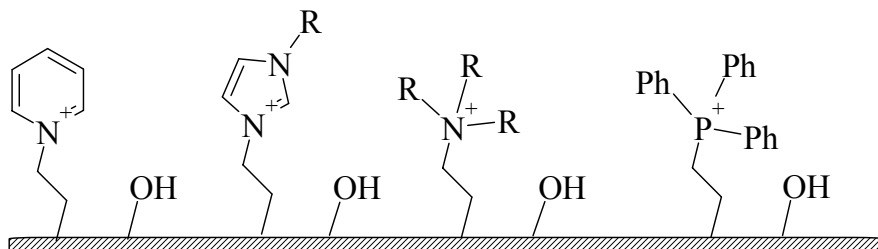


□ Примеры функционализации

кислотами, основаниями

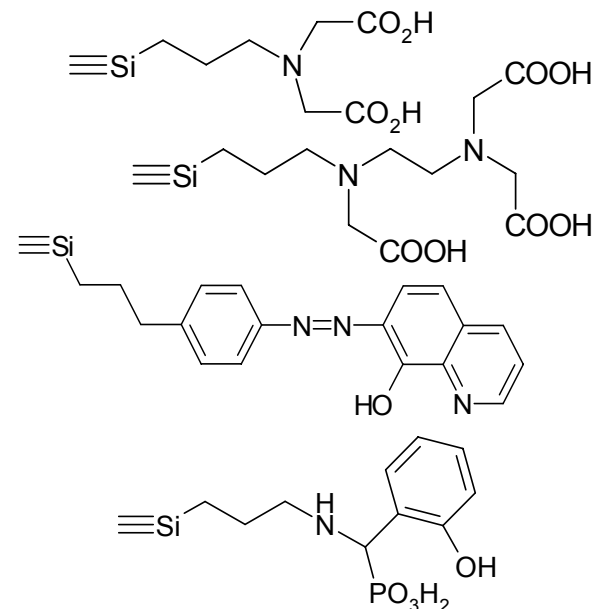


анионообменниками



Монослоями оксидов: TiO_2 , ZrO_2

комплексонами



Оксигалогенидов TiOCl_2 , POCl_3 ...

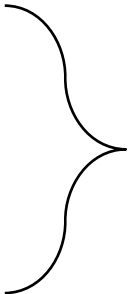
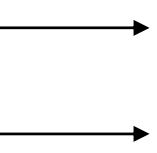
□ Контроль свойств:

Гидрофобное Окружение -TMS, -C18H37

Распределение/топография закрепленного слоя

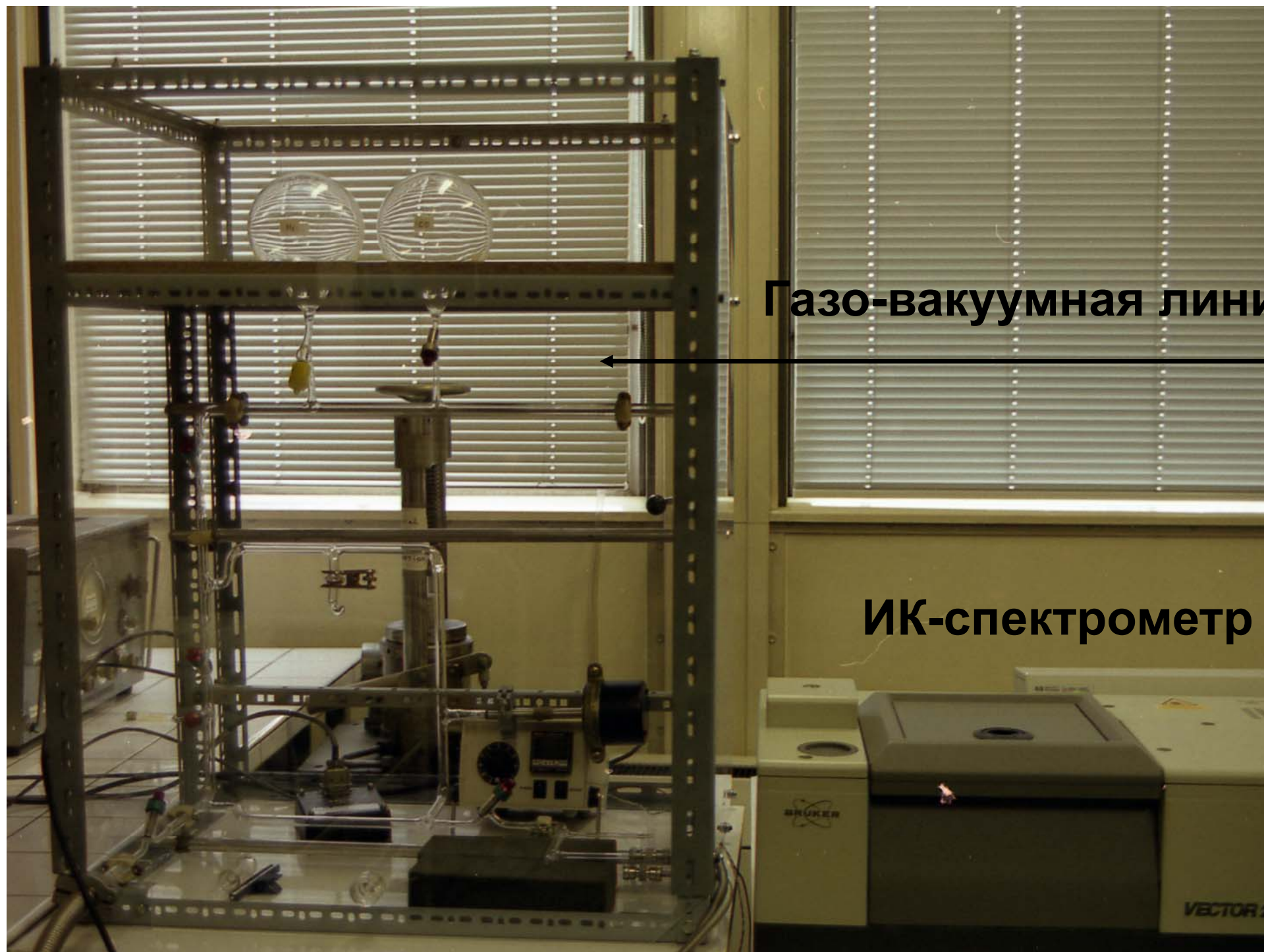
Мономерное/Полимерное покрытие

Методы исследований.
Инструментальная база

- ИК-спектроскопия (in situ термовакuumная обработка адсорбция из газовой фазы)
 - рН-потенциометрия
 - Кондуктометрия
- 
- центры на поверхности
структура материалов
-
- Спектрофотометрия
 - Газовая Хроматография
- 
- адсорбционные свойства
каталитические свойства

Международное сотрудничество

- Лаборатория поверхностных явлений, Университет Пьера и Марии Кюри, Париж, Франция (кислотные катализаторы, процессы окисления в жидкой фазе, физ-хим исследования пористых характеристик, ЯМР, Электронная микроскопия)
- Лаборатория Физики Материалов, Лион, Франция (сенсоры и микроустройства на основе модифицированного пористого кремния)
- Химический ф-тет, Университет Southampton (UK) (модифицирование поверхности, современные спектроскопические методы)
- Лаборатория “Чистой” Химии York (UK) (чистые химич. процессы, катализ)
- Pittsburgh, Texas A&M University (USA)
- Университет San-Paolo (Brazil) (оксидные материалы для катализа и адсорбции)



Газо-вакуумная линия

ИК-спектрометр

Установка для измерения удельной поверхности, порист.





**Установка для изучения
адсорбции/десорбции
газов**



**зондирование
активных центров
поверхности**

Линия для обеспечения кислородом реактора
для жидкофазного катализа



Проекты. Гранты

- **1) INTAS-94-0252** "Oxide Materials with Covalently Bound Organic Reagents for Chemical Sensors" Dr. J. Legrand (Scientific center IFREMER, France), Prof. J. Slater (Birkbeck College University of London, England), Prof. A. Zhumbaev (Karakalpak State University, Nukus, Uzbekistan)
- **2) INTAS 97/1116** "Covalently Bounded Acids in Catalysis" Prof. J. Fraissard (University of Pierre et Marie Curie, Paris, France)
- **3) NATO SfP-97/1896** "Covalently bonded super acids" in collaboration with Prof. J. Fraissard (University of Pierre et Marie Curie, Paris, France)
- **4) INTAS 00-291** "Biomimetic Catalysts obtained by Surface Modification for Green Chemistry Processes" Prof. J. Clark (York University, UK)
- **5) NATO RIG 2005** "Functionalised natural materials for removal of pollutants from drinking and wastewaters"
- **6) NATO SfP 981786** "Development of a novel sensing technique based on nanomechanics for rapid detection of bioagents"

Пример 1

- Адсорбенты для извлечения тяжелых металлов из питьевой воды

Recent Activity:

strongly chelating adsorbents based on natural materials

1. Natural silica

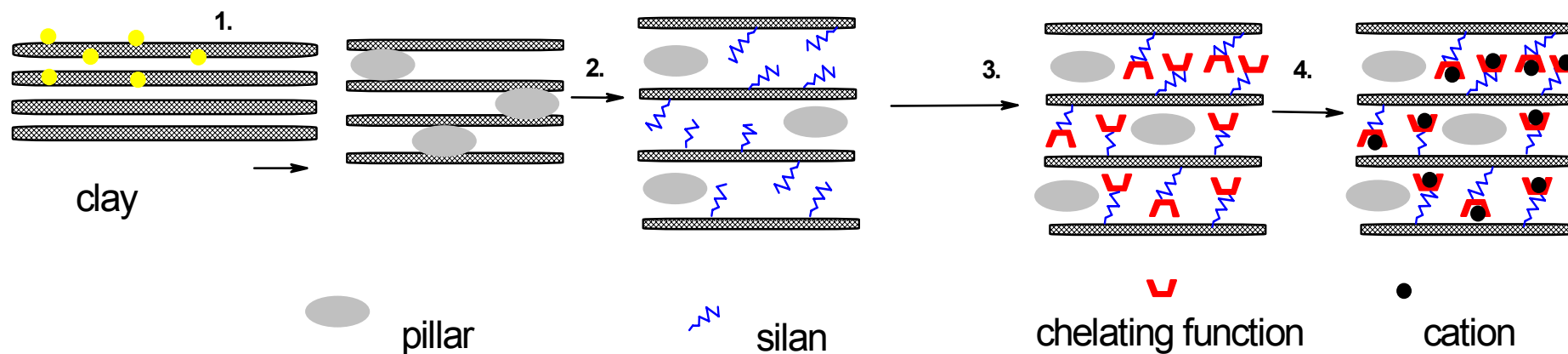
- Trepel

2. Clays-silicates

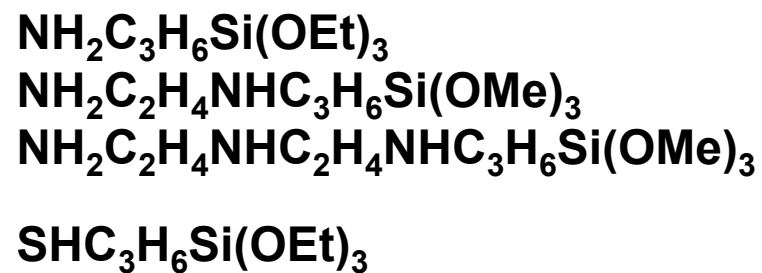
- Swelling Montmorillonite, Bentonite
- Non-swelling Phillosilicate palygorskite

- (+) Cheap, abundant and readily available
- (+) High surface area
- (+) Ion-exchanging properties (type 2)
- (-) **Low adsorption selective**

Preparation: swelling clays

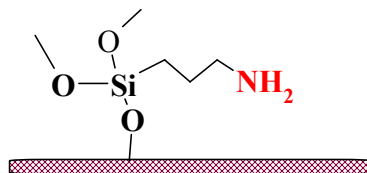


Pillar:
 NR_4^+Br^-



Mnt-Am-1a **MeOH**-water

1,70 mmol/g



Mnt-Am-1b **EtOH**

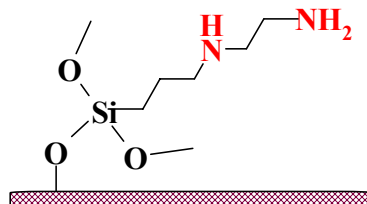
1,56 mmol/g

Mnt-Am-1c **Toluene/EtOH**

1,32 mmol/g

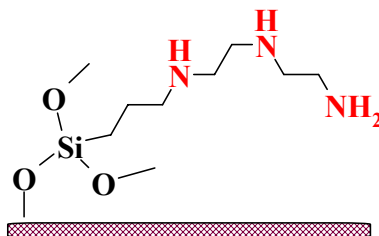
Mnt-En-1 **Dioxane**

0,90 mmol/g



Mnt-Dien-1 **Dioxane**

0,70 mmol/g



- **Montmorillonite**
- **Bentonite**

- C_L decreases with solvent polarity

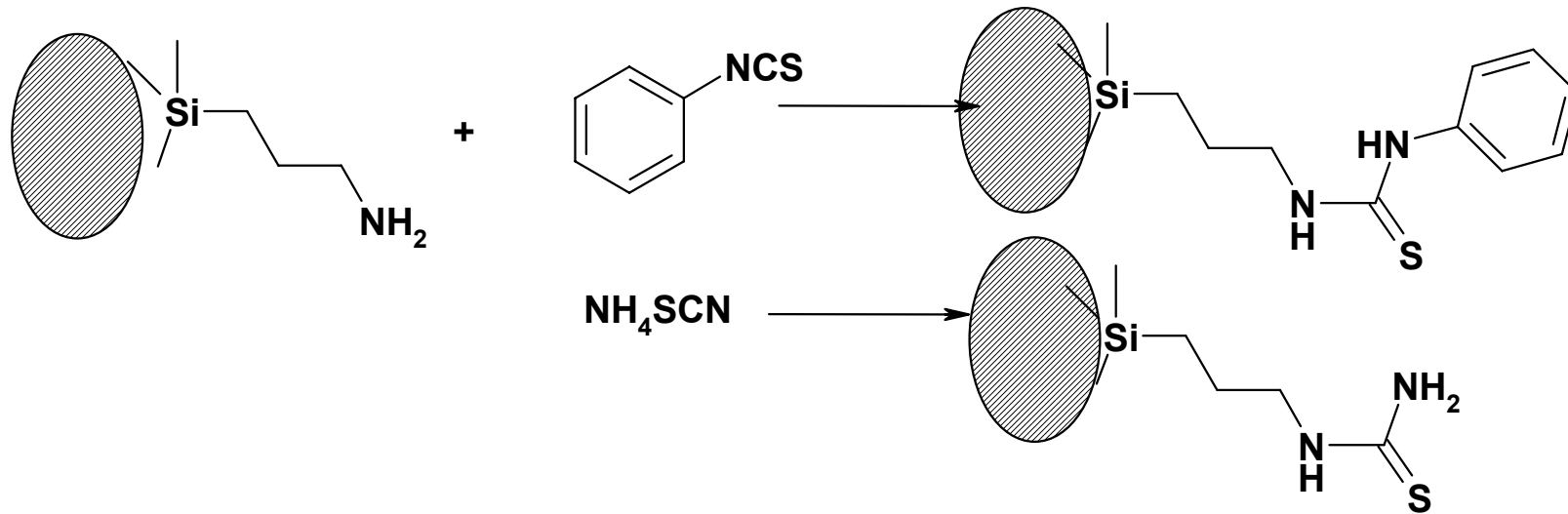
Mnt-Am-1a > Mnt-Am-1b > Mnt-Am-1c

- C_L decreases with silane volume

Mnt-Am-1 > Mnt-En-1 > Mnt-Dien-1

Montmorillonite, Bentonite

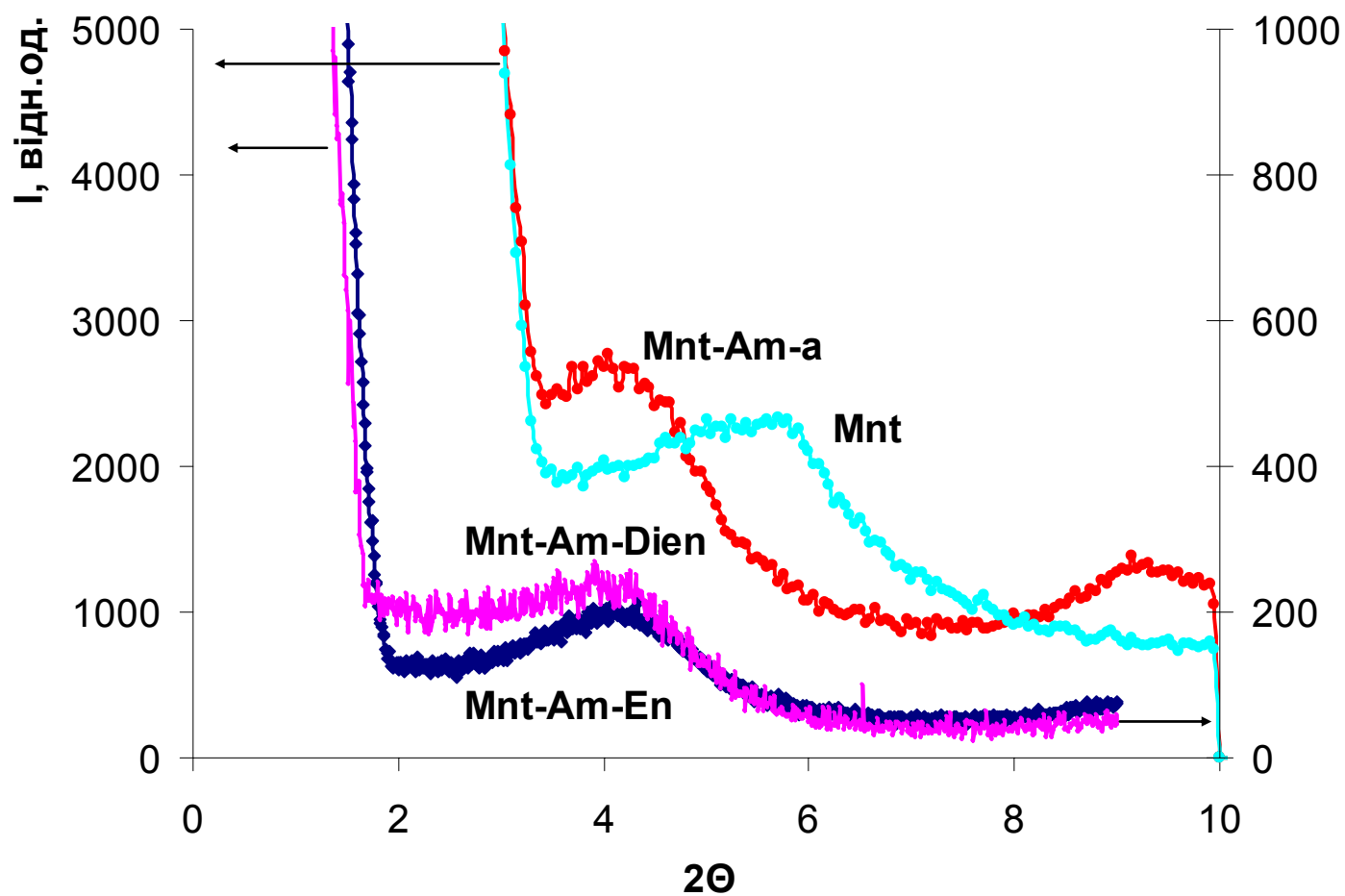
thiourea functionalisation



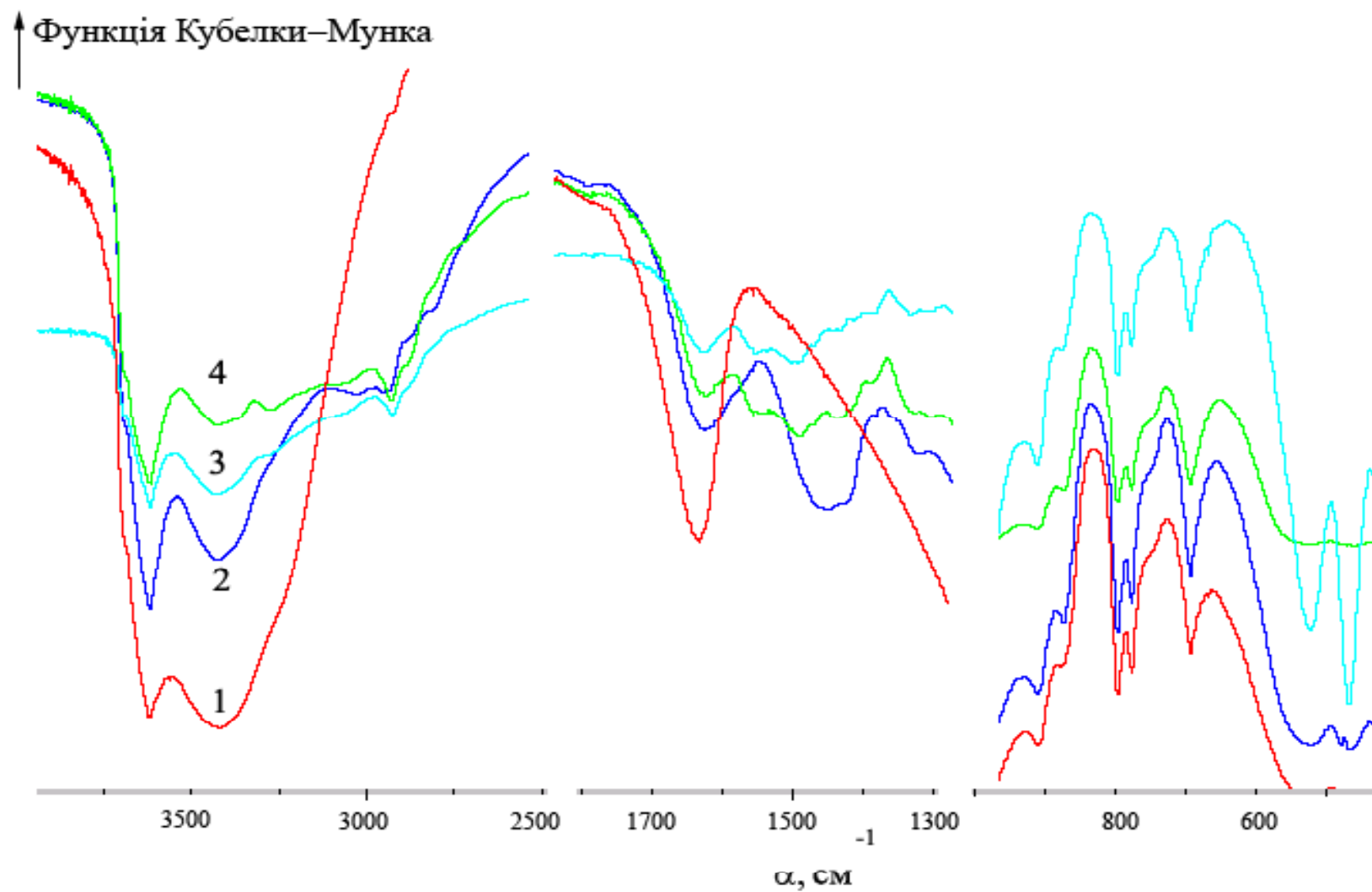
Рентгеновская дифракция



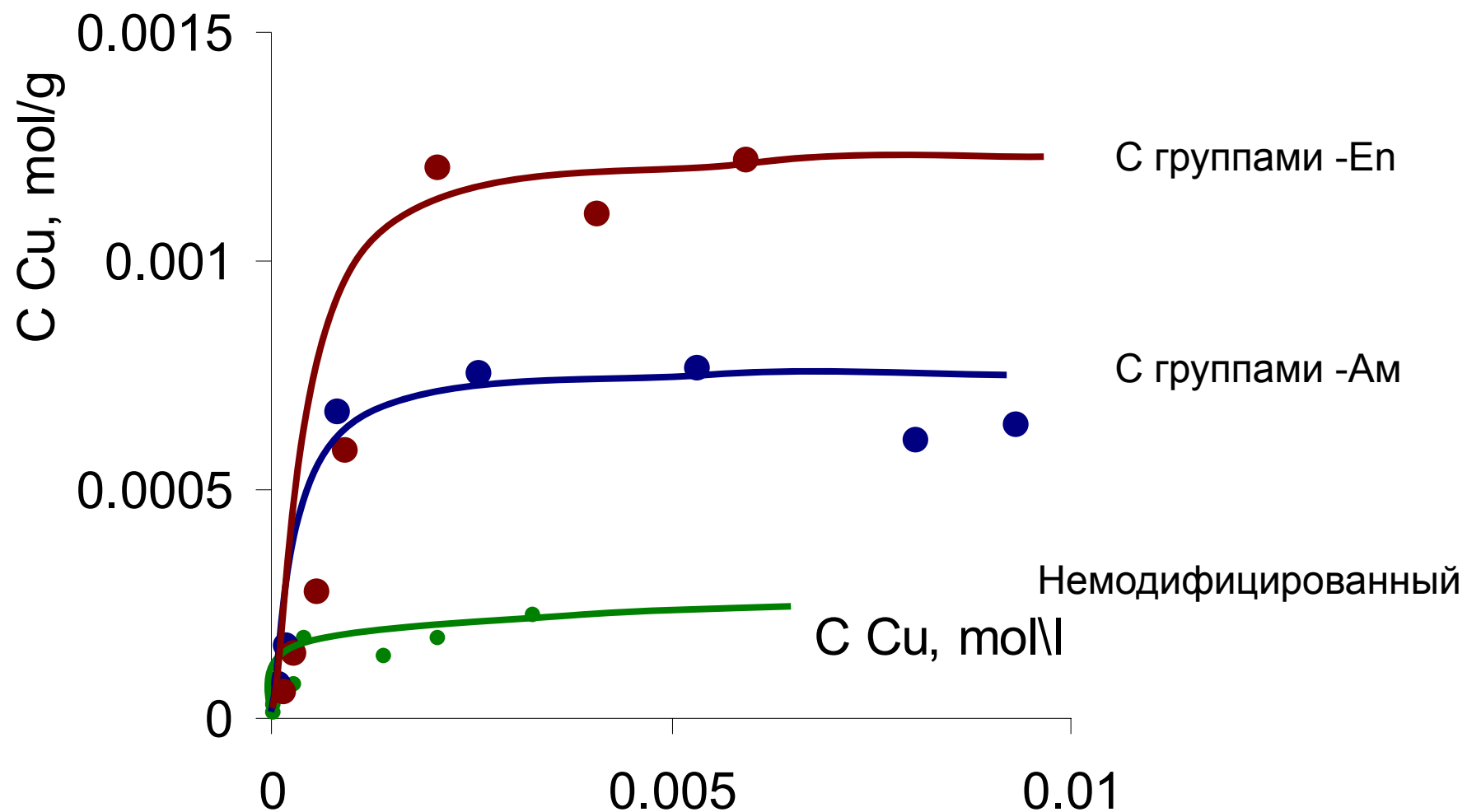
Межплоскостные расстояния, степень модификации глин



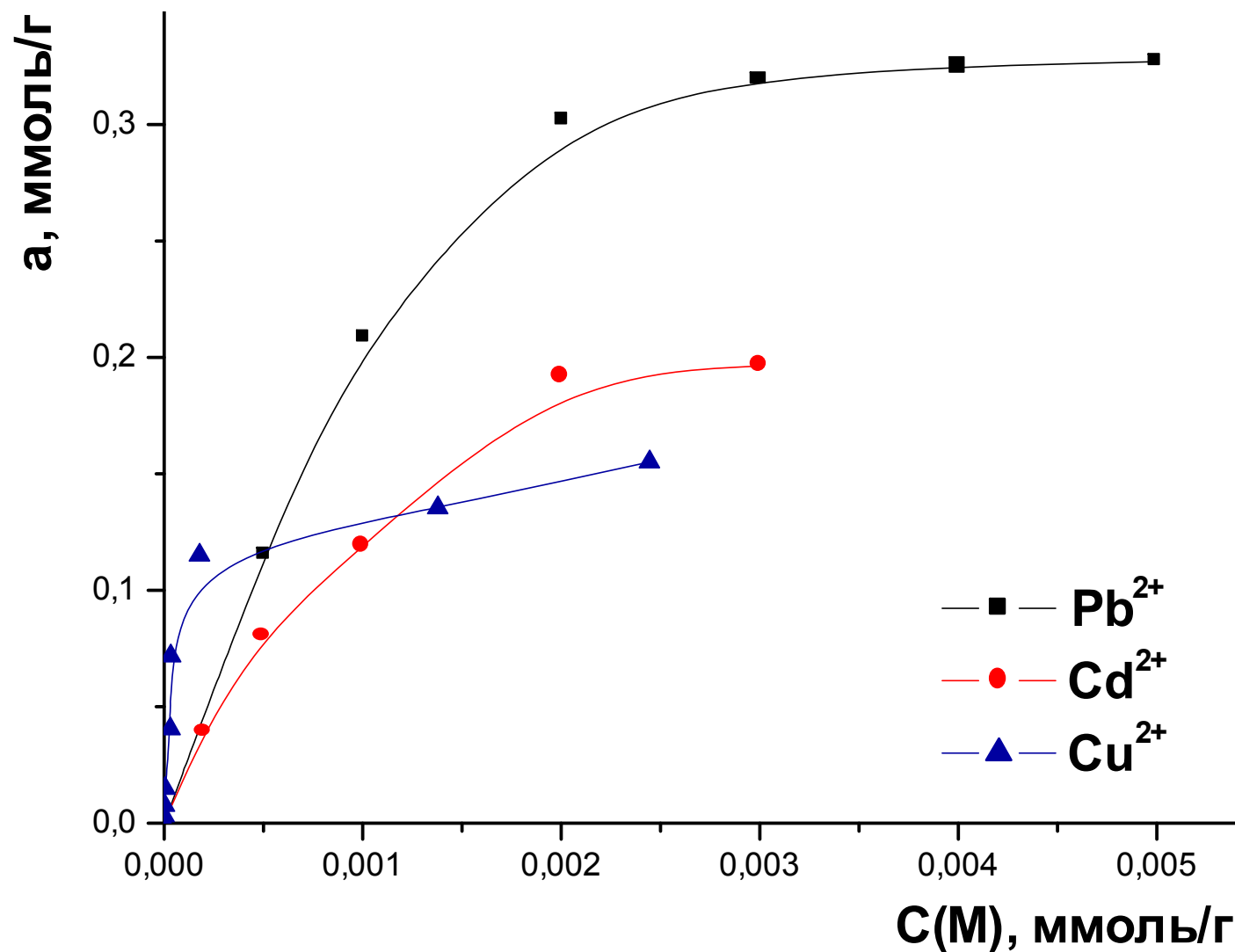
ИК спектры MNt (1), Mnt-En (2), Mnt-Dien (3), Mnt-Am (4)



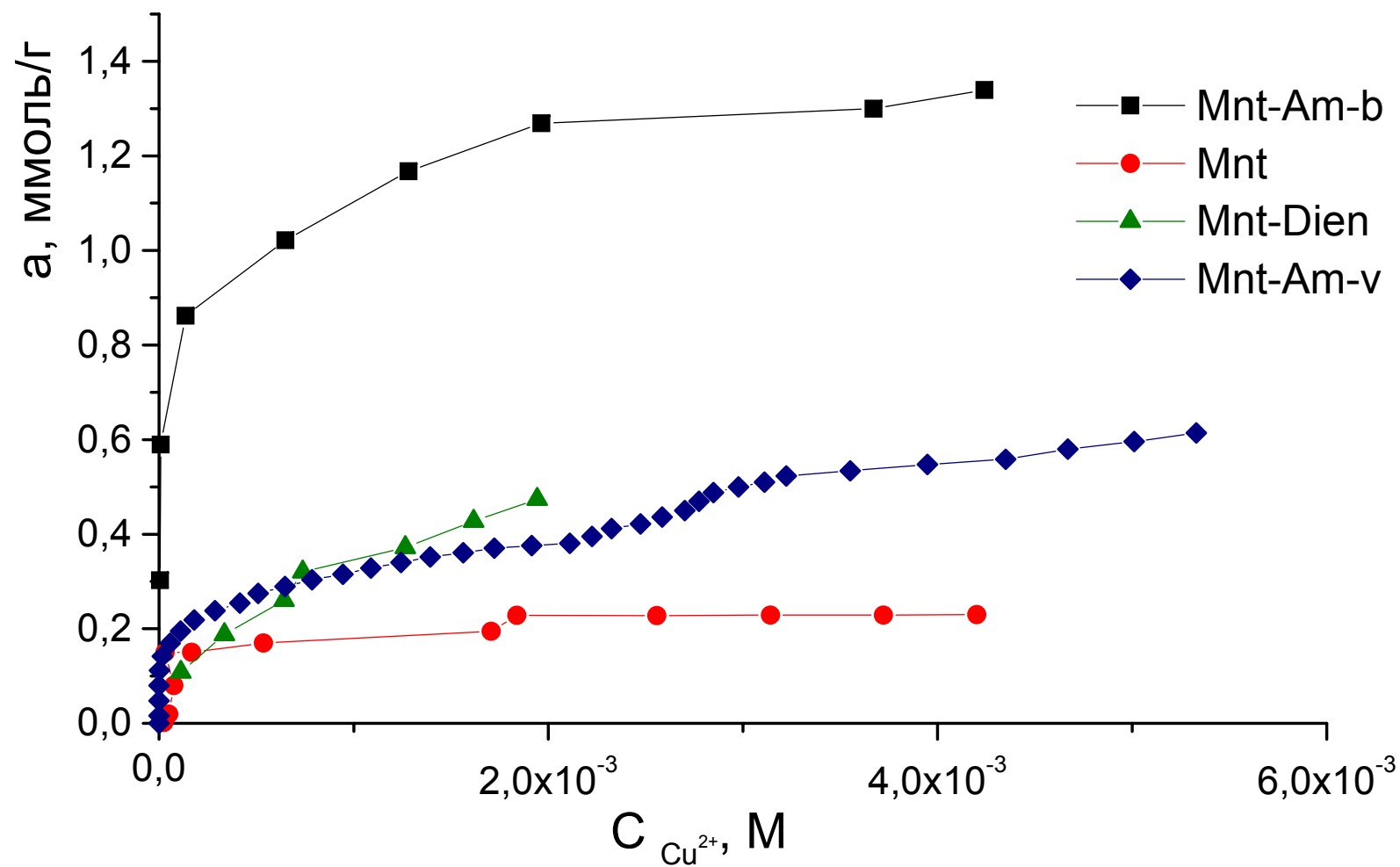
Изотерма сорбции катионов $\text{Cu}(2+)$ из водных растворов
адсорбентами на основе палыгорскита



Sorption capacity (mmol/g)
 $\text{Cu}^{2+} (0,13) \ll \text{Cd}^{2+} (0,19) < \text{Pb}^{2+} (0,32)$



Adsorption of cations on pure Bnt pH 6; $m = 0.1$ g, $V = 20$ ml

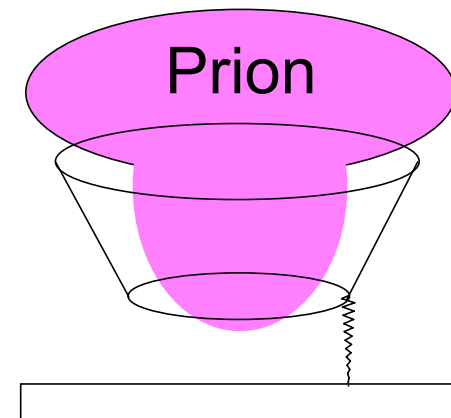
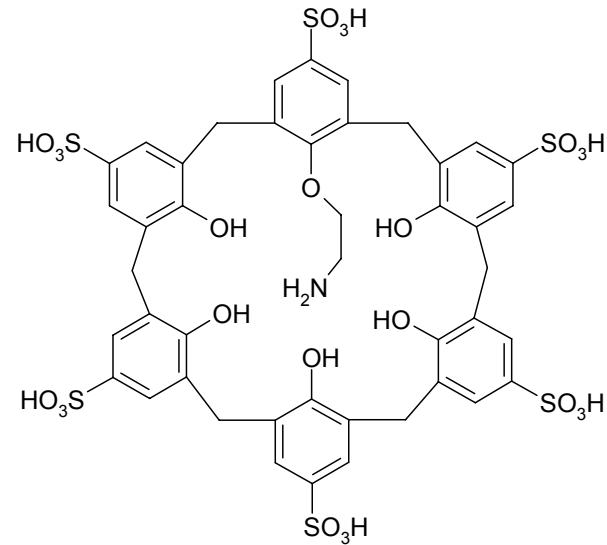
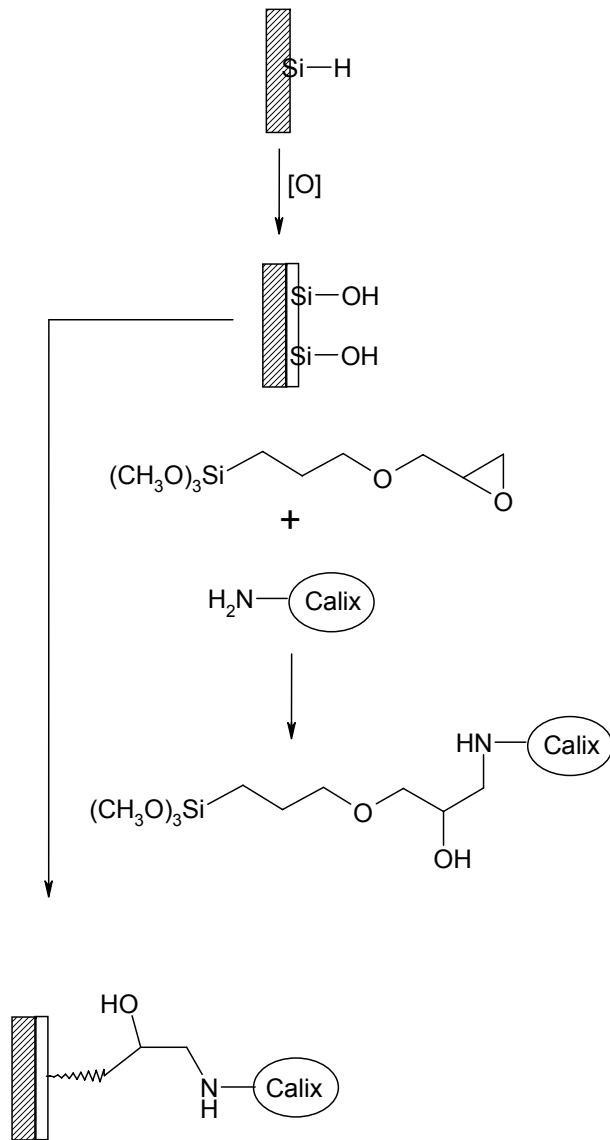


Isotherm of Cu sorption; m = 0.1 g, V = 20 ml, pH = 6 .

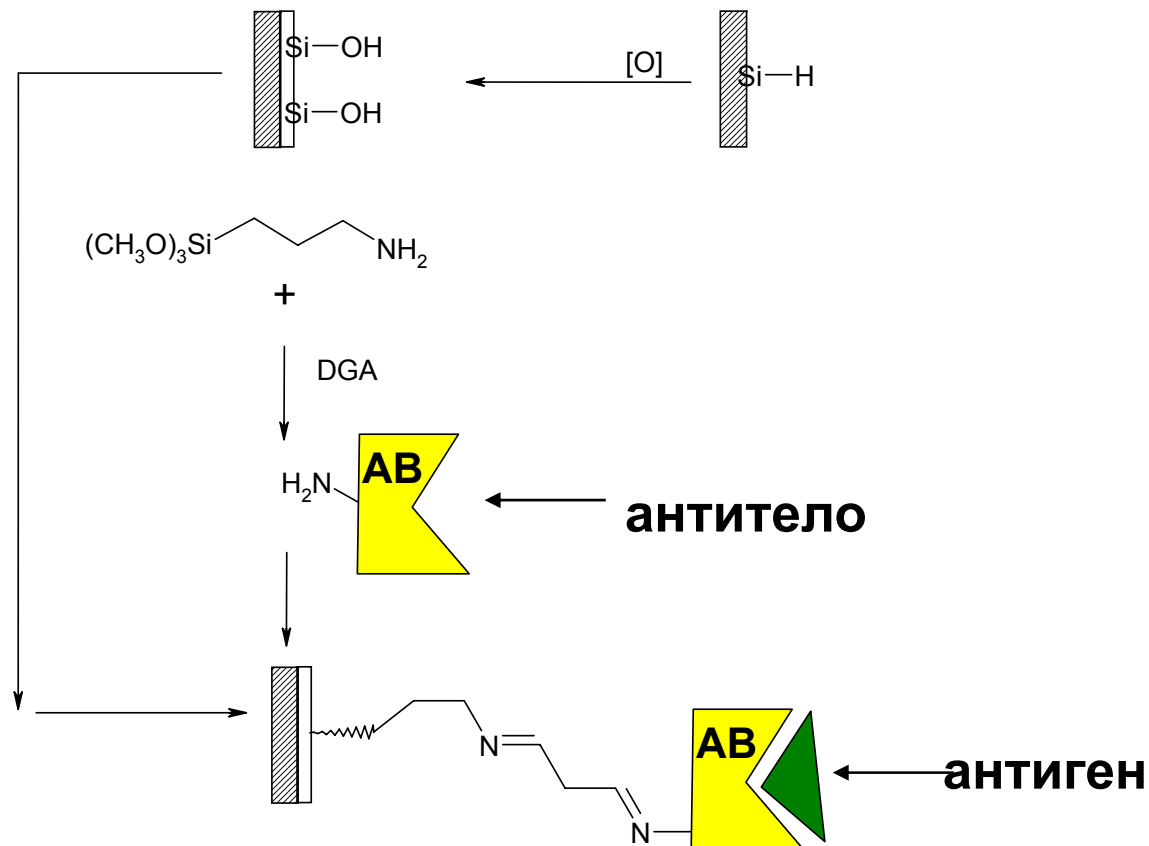
Пример 2

адсорбент для селективной адсорбции
органических веществ

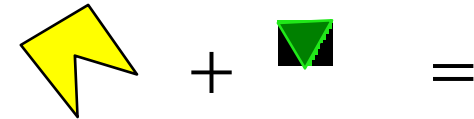
Селективний адсорбент на основі ПС для твердофазного мікроконцентрування та визначення Пріону



Селективний адсорбент на основі ПС для Хроматографічного розділення та визначення суміші білків



**Взаємодії між аналітом
та поверхнею**



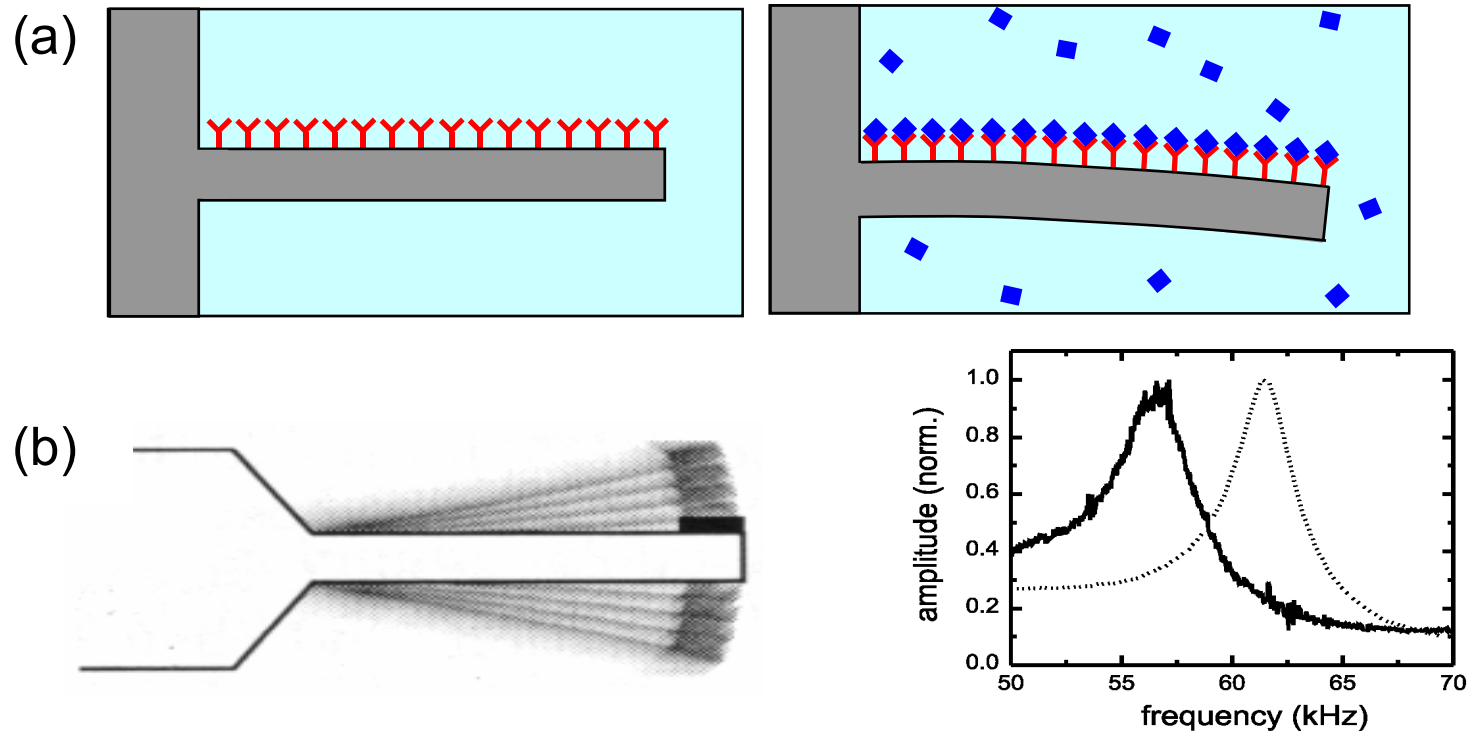
Специфічна:

Антиген/Антитіло

Ліганд/Рецептор

Пример 3.

модифицированная поверхность
и
сенсорные устройства



(a) кантиливерный сенсор (кремний) и нанесенный рецепторный слой (антитело) (*слева*)

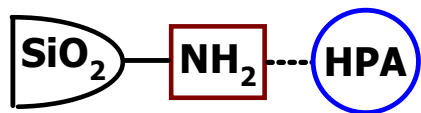
Изгибание за счет изменения поверхностного натяжения после адсорбции аналита на поверхности (*справа*)

(b) Схема осцилляции кантиливера (*слева*) и сдвиг резонансной частоты из-за изменения массы (*справа*)

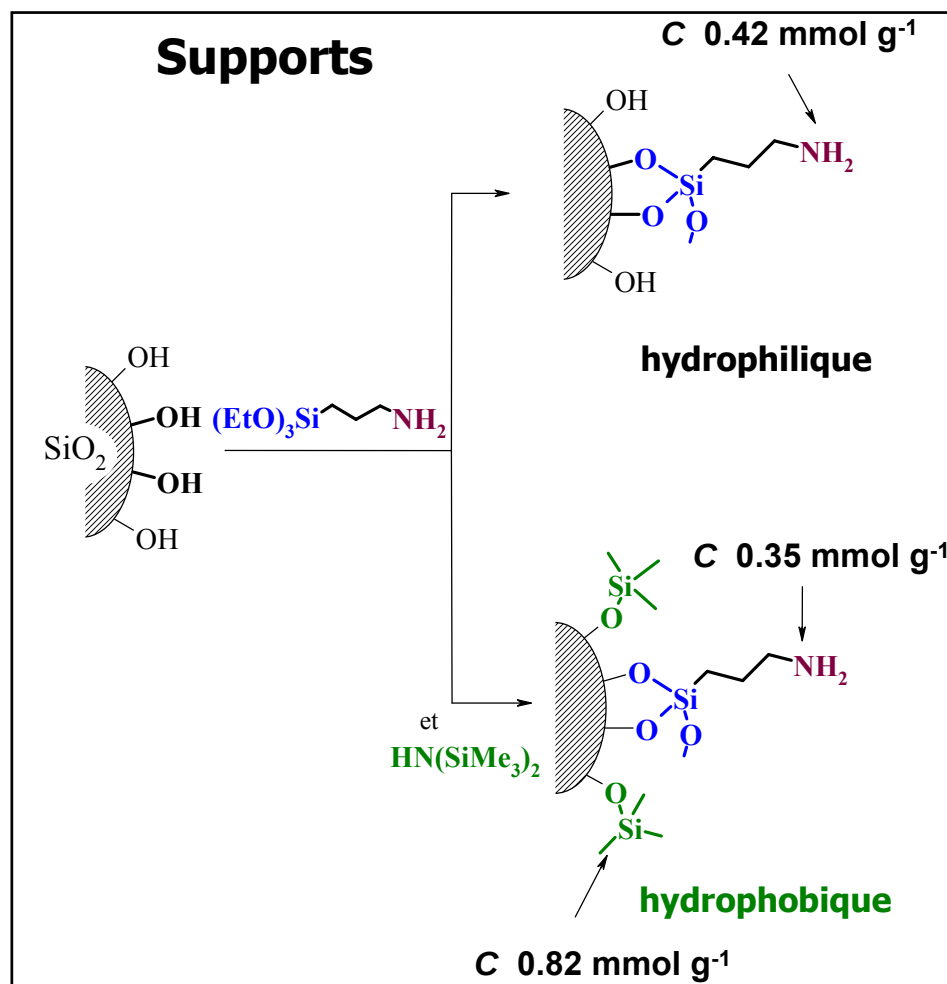
Пример 4.

Модифицированная поверхность и
гетерогенный катализ

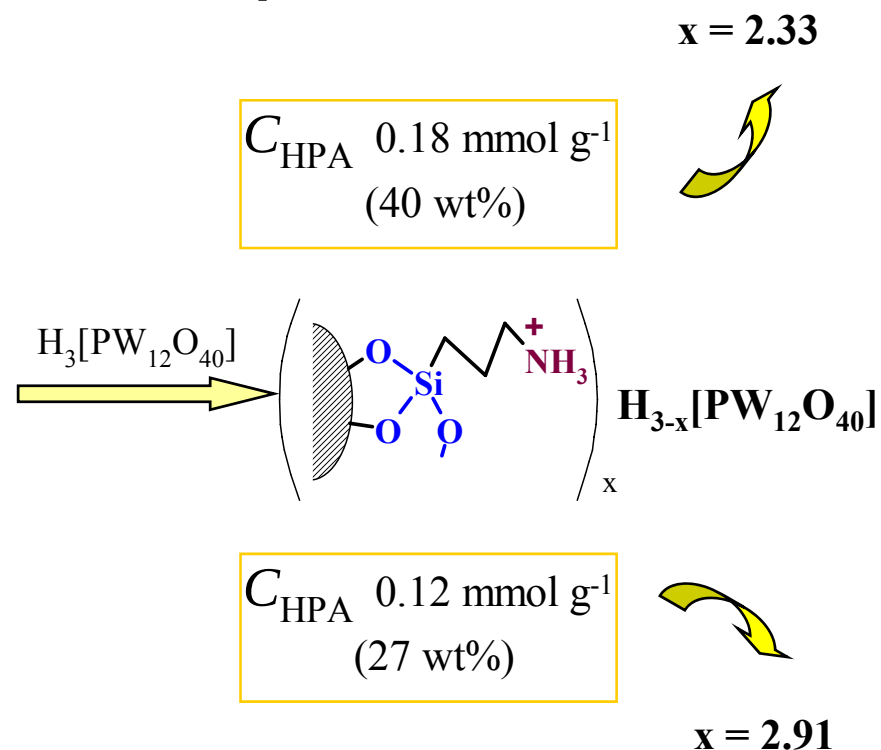
Пример 4-1



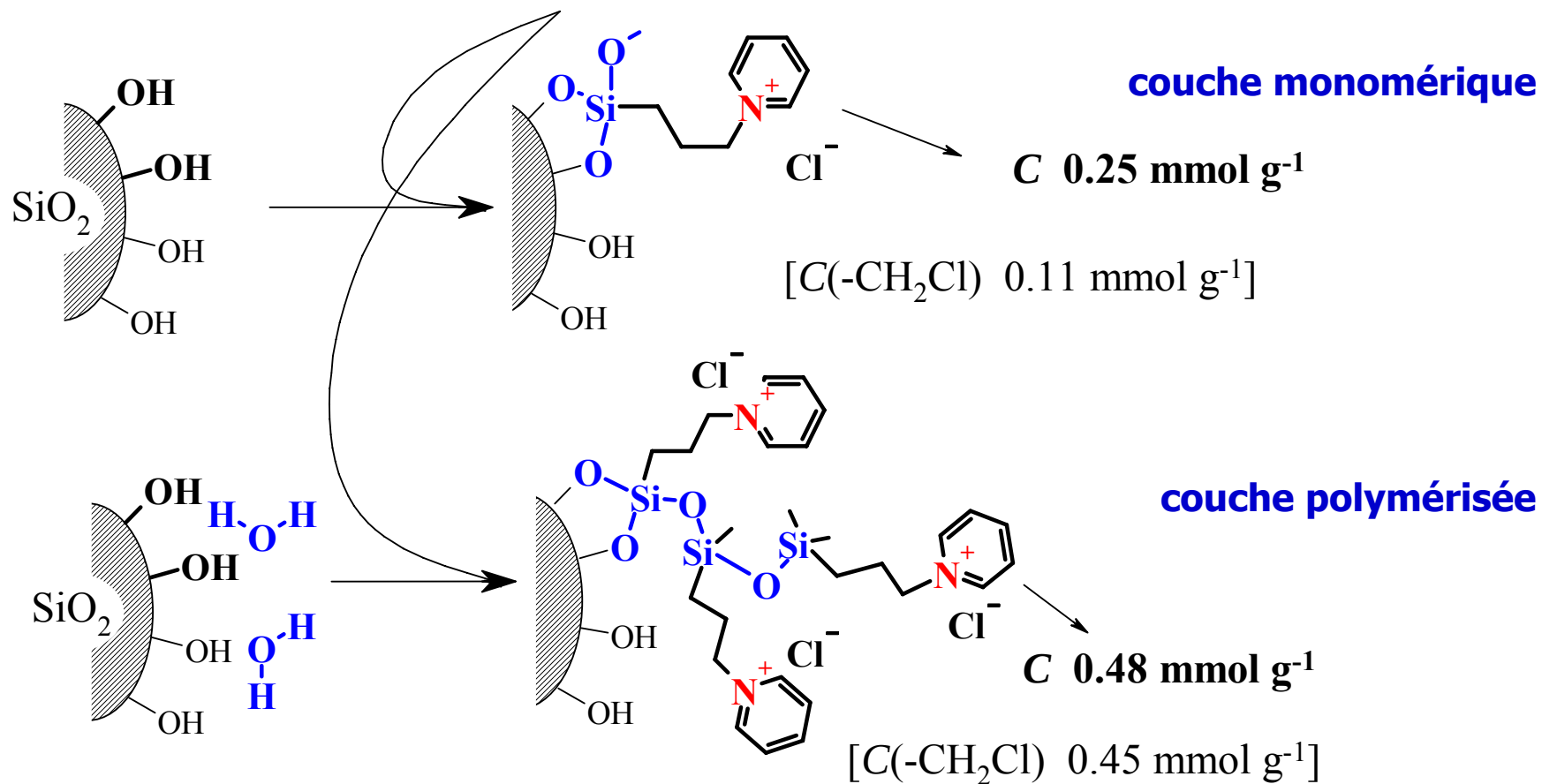
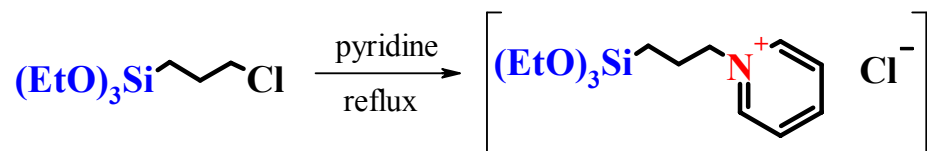
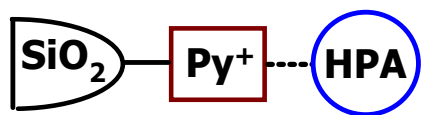
SYNTHÈSE: protonation des silices aminopropylées avec $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$



Adsorption de l'HPA



Пример 4-2



HétéroPolyoxoAnions HPA

(Hétéropolyoxométalates)

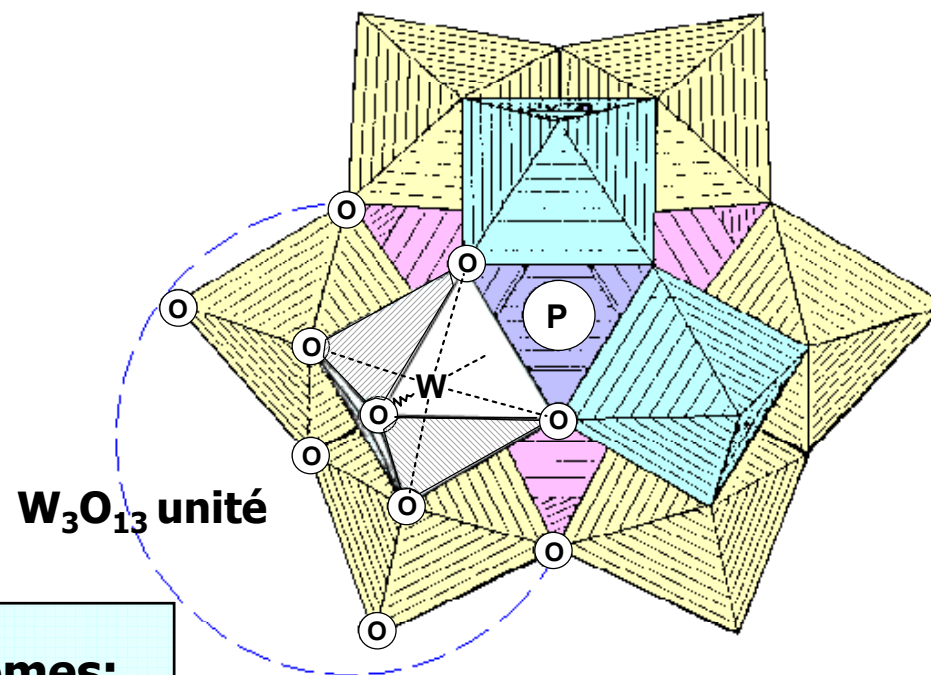


Les hétéroatomes:

P, Si, As, Ge, B, Sb, Sn, Te
et tous les *d*-éléments

Les addenda ou polyatomes:

W, Mo, V, Nb, Ta, Cr

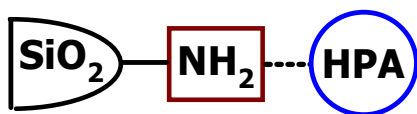


Anion de Keggin

MATERIAUX étudiés (1)

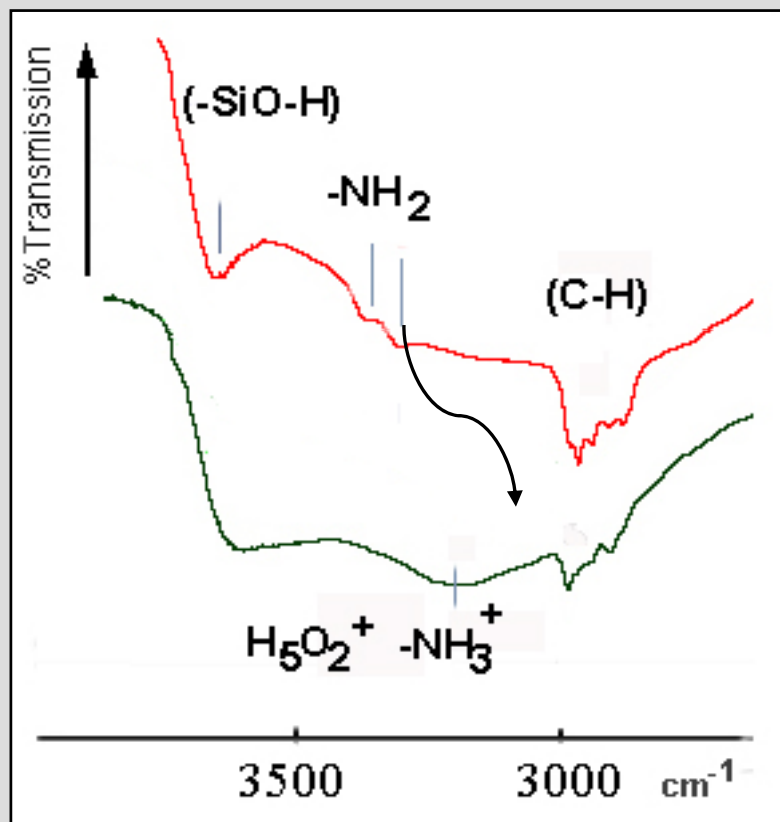
Silice greffée	HPA	Application: catalyse acide
hydrophilique -phobic	$H_3[PW_{12}O_{40}]$	ETBE
mono- polycouche	$H_4[SiW_{12}O_{40}]$	
	$H_3[PMo_{12}O_{40}]$	Acétate d'éthyle
	$H_4[SiMo_{12}O_{40}]$	

Exemple 1



INTERACTION

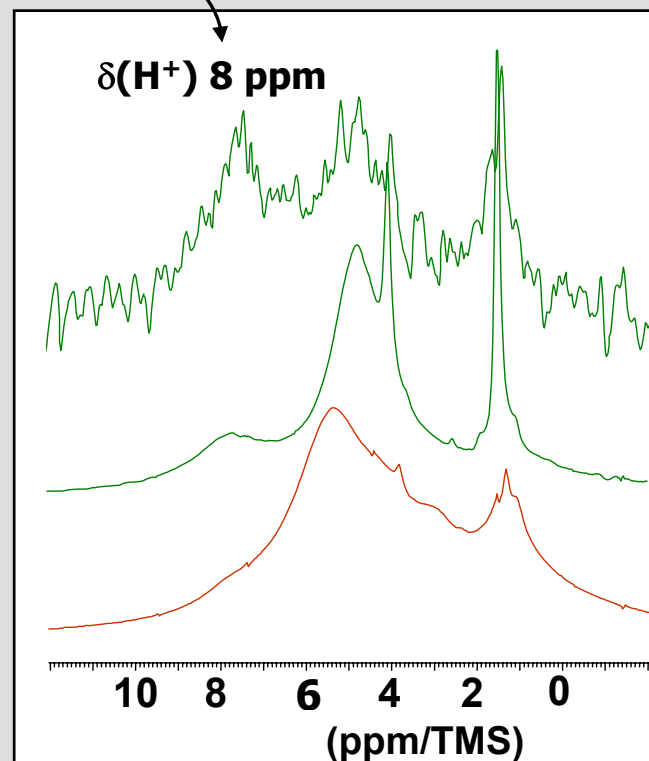
DRIFT



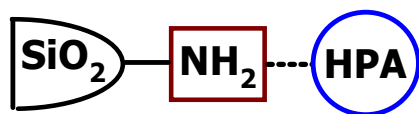
support

catalyseur

- Une partie des H^+ est non-liée aux groupements amines: (et est acide!)

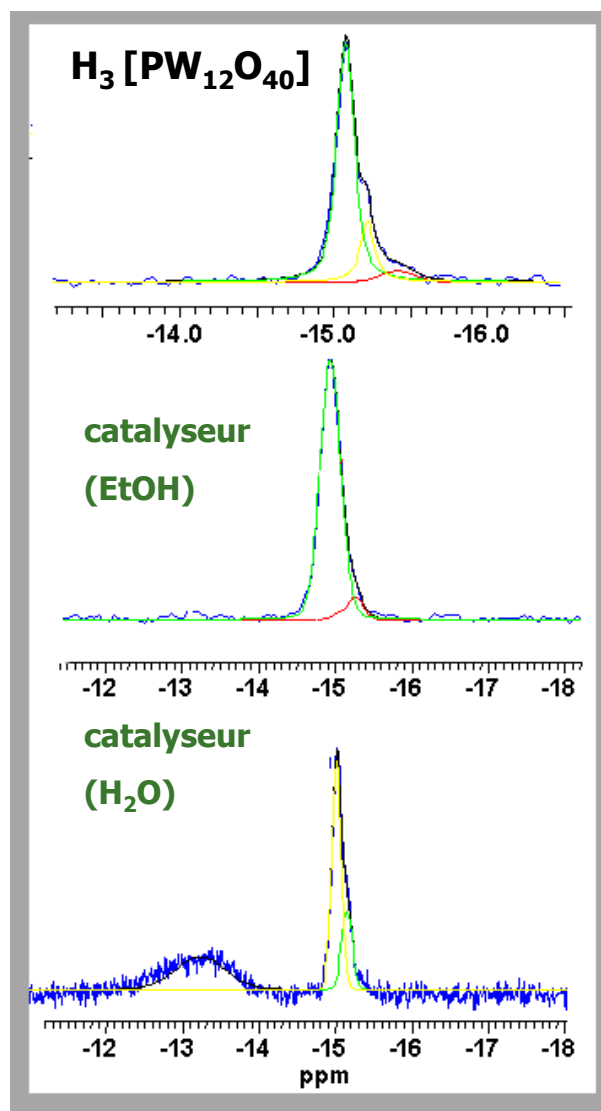
 $^{31}P \rightarrow ^1H$ CP MAS

- Groupements $-NH_2$ se transforment en NH_3^+ à cause de l'interaction chimique



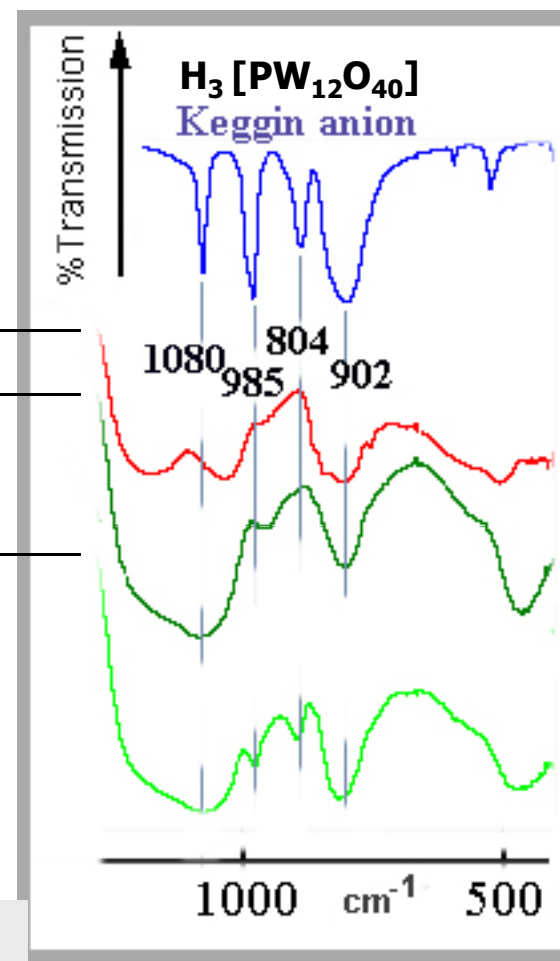
STRUCTURE de l' **HPA**

- On garde la structure de Keggin (préparation en EtOH)

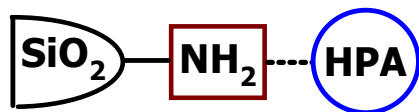


^{31}P MAS NMR

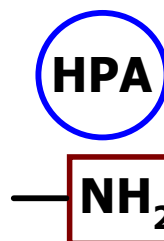
support
catalyseur (H₂O)
catalyseur (EtOH)



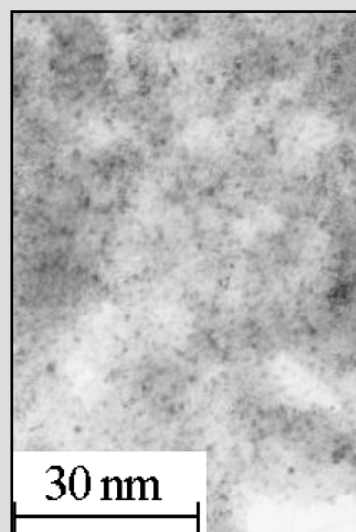
DRIFT



DISPERSION et STABILITÉ THERMIQUE des

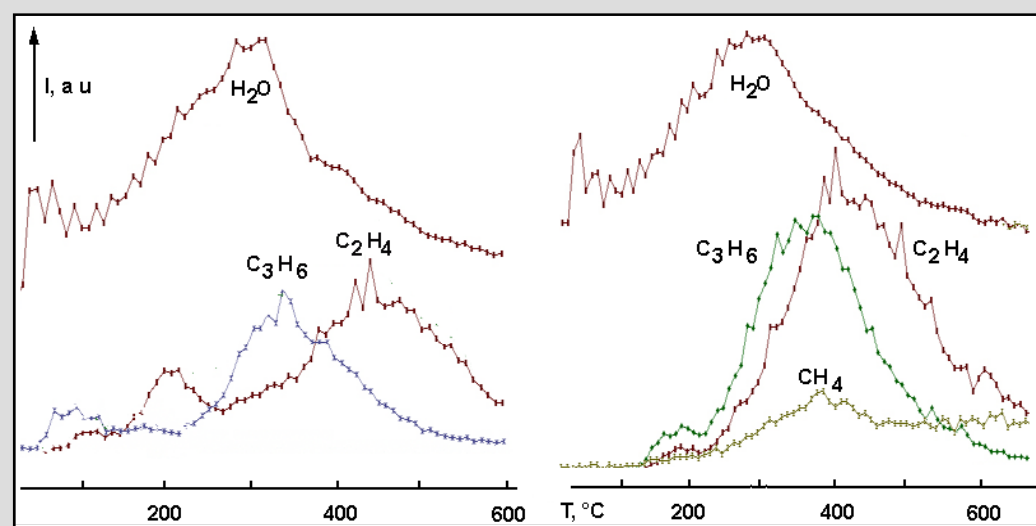


TEM



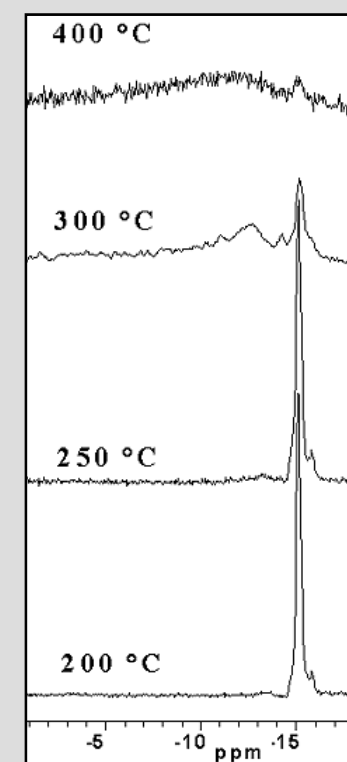
- Dispersion monoanionique de l' $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

TPD-MS

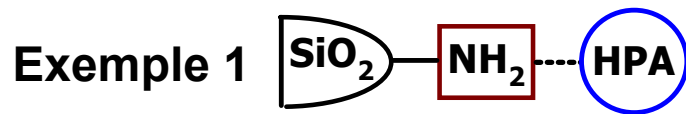


surface hydrophylique

surface hydrophobique

 ^{31}P MAS RMN

- Stabilité thermique moyenne de la couche greffée (“end-capped” surface plus stable) et de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$



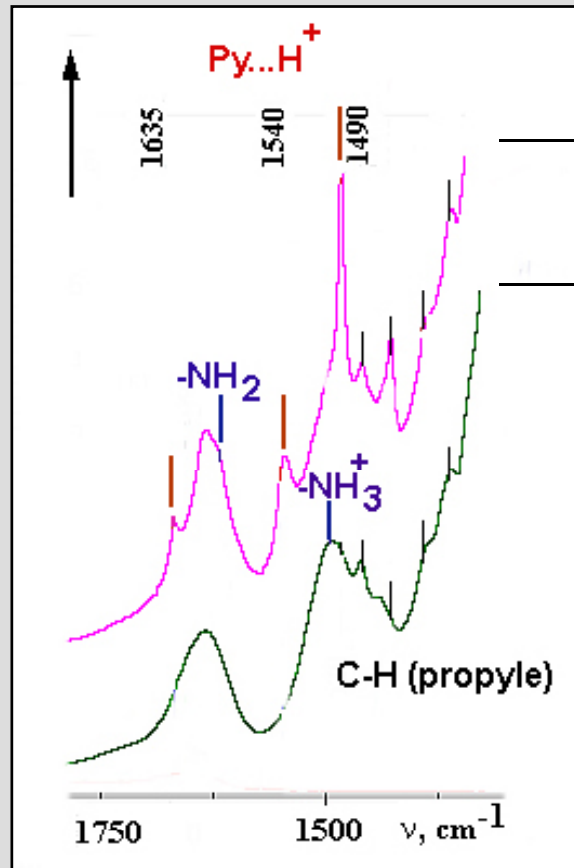
ACIDITE DE

|'

HPA

14

Nature: FTIR de la Pyridine

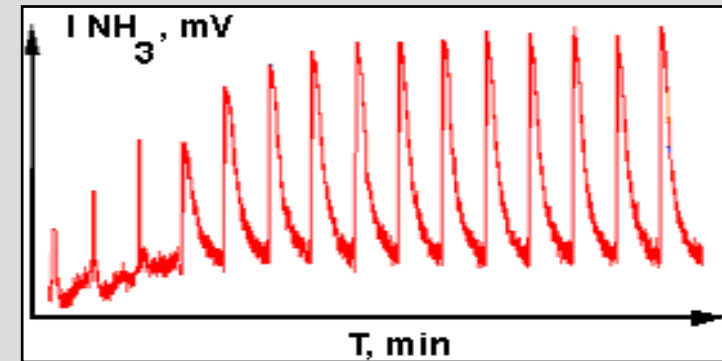


catalyseur-Py

catalyseur

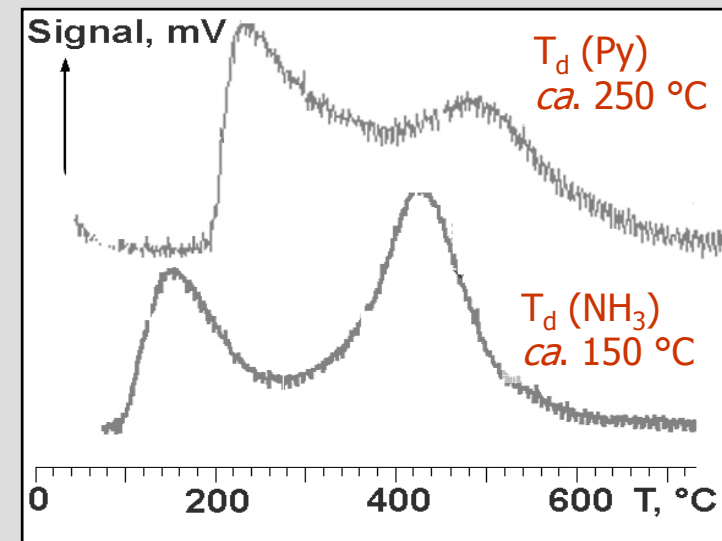
- Acidité de Brönsted
- Force d'un site diminue par rapport à $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Nombre: Adsorption pulsée de NH_3

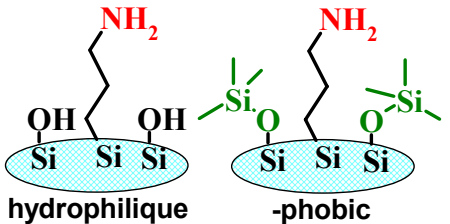
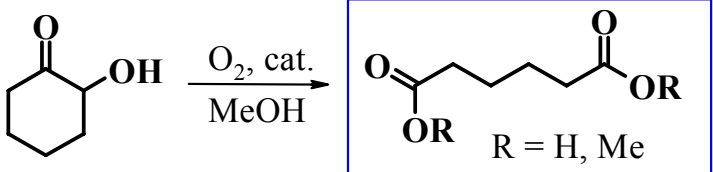
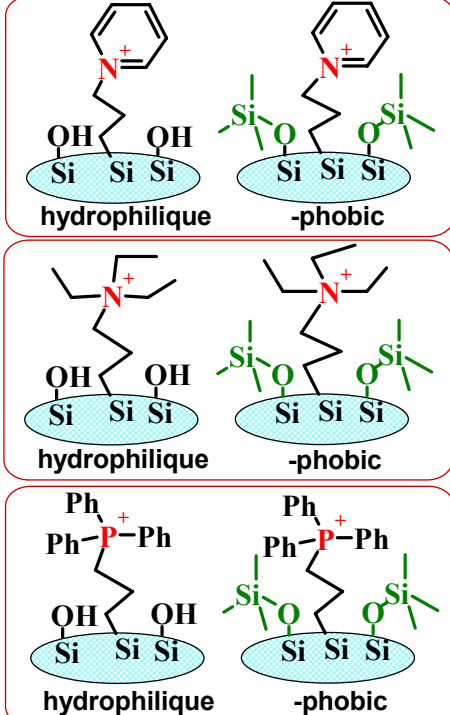
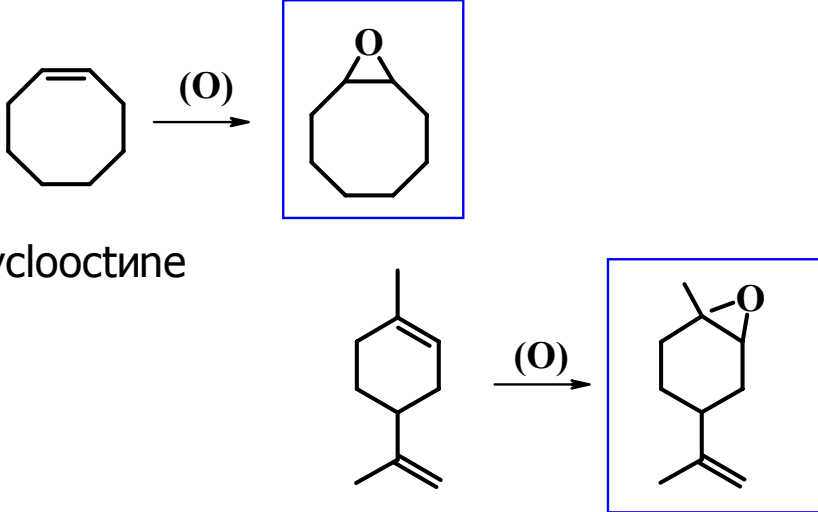


- ca. 1 Site par Anion

Force: Désorption de NH_3 et Py



MATERIAUX étudiés (2)

Silice greffée	HPA	Application: catalyse d'oxydation
	$\text{H}_6[\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$ (HPA-3)	 La coupure oxydante de la liaison C—C
	$\text{H}_2[\text{HPO}_4$ $\{\text{W}_2\text{O}_2(\mu\text{O}_2)_2(\text{O}_2)_2\}]$	 cyclooctine limonine L'oxydation du cyclooctine et du limonine

Выводы

- МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ материалов открывает широкие возможности для изменения их ПОЛЕЗНЫХ свойств и их ПРИМЕНЕНИЯ
- Занимайтесь научными исследованиями ! ПРИХОДИТЕ К НАМ !
- Разделение химии на Ан-Ор-Неор-Физ удобно для их изучения а не развития !
- Новые разработки в науке возможны только на грани соприкосновения нескольких наук !
- Современный **аналитик** – это не тот кто знает как использовать сенсор или Ион-Селективный электрод, а тот кто который может сконструировать новый !