

УДК 546.41'185

Мусская О. Н., Кулак А. И., Крутько В. К., Лесникович Л. А., Уласевич С. А., Шемелев А. В. **Композиционные кальцийфосфатные цементы для костной пластики** // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 101.

На основе порошков гидрок시아патита (ГА), трикальцийфосфата, композита ГА / поливиниловый спирт и геля ГА (4–17 масс. %) получены композиционные кальцийфосфатные цементы с пористостью 13–55 % и статической прочностью 0,1–8,7 МПа. Изучено влияние концентрации геля ГА, температуры и полимерной добавки на время схватывания и статическую прочность композиционных кальцийфосфатных цементов. Доклиническими испытаниями *in vitro* и *in vivo* показаны биосовместимость и токсикологическая безопасность цементов. Цементы перспективны для практического использования в качестве биосовместимых компонентов покрытий на титановых имплантатах в нейрохирургии и ортопедии, а также самотвердеющих композитов.

Библиогр. 11 назв., ил. 3, табл. 2.

Muszkaya O. N., Kulak A. I., Krutsko V. K., Lesnikovich L. A., Ulasevich S. A., Shchemelev A. V. **Composite calcium phosphate bone cements** // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 101.

New composite calcium phosphate cement with 13–55 % porosity and 0.1–8.7 MPa static strength on the basis of hydroxyapatite (HA), tricalcium phosphate, HA / polyvinyl alcohol powders and HA gel (4–17 wt. %) has been obtained. The influence of HA gel concentration, temperature and polymer additive on the setting time and static strength of the composite calcium phosphate cements have been studied. Biocompatibility and toxic safety of the cements have been demonstrated by preclinical trials *in vitro* and *in vivo*. The cements are prospective for practical application as a biocompatible component of coatings on titanium implants for neurosurgery and orthopedy, and for self-hardenable composites.

УДК 543.54; 544.72

**Д. И. МЫЧКО¹, Н. Е. БОБОРИКО¹,
Г. Ф. КАРКОЦКИЙ², Н. С. ДАШКО¹**

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Инновационное ООО «ИННОВАТСЕНСОР», Минск, Беларусь

Несмотря на продолжительное и эффективное использование химических газовых сенсоров в качестве средств контроля за состоянием технологических процессов и окружающей среды, проблема поиска новых материалов, обладающих высокой селективной чувствительностью к определенному типу молекул,

продолжает оставаться актуальной [1]. Накопленный в химической сенсорике опыт не позволяет без эмпирического поиска с надежностью прогнозировать выбор неорганических материалов с заданными газочувствительными свойствами.

Цель данной работы — изучение влияния природы модифицирующей добавки оксидов алюминия, индия, галлия, железа и молибдена на газочувствительные свойства диоксида титана в водородо-воздушной и метано-воздушной средах. Композитные материалы такого типа востребованы для создания сенсоров анализаторов до взрывных концентраций водорода в технологической зоне нефтехимических производств (гидрокрекинг при нефтепереработке), при производстве аммиака и маргарина, на ТЭЦ, в автомобилях, работающих на водороде.

Структуры на основе диоксида титана зарекомендовали себя как перспективные материалы для чувствительных элементов сенсоров резистивного типа [2]. Механизм их газовой чувствительности включает процесс хемосорбции горючих газов на поверхности, сопровождающийся изменением концентрации носителей заряда в объеме полупроводника. Основная задача исследования заключалась в сопоставлении газочувствительных свойств по отношению к водороду диоксида титана, модифицированного оксидами с меньшей валентностью металла (Al_2O_3 , In_2O_3 и Ga_2O_3 [3]), способными увеличивать дефектность структуры и, следовательно, ее адсорбционно-каталитические свойства, и оксидами металлов, способными проявлять переменную валентность. Модифицирование газочувствительной активности диоксида титана за счет введения в его структуру оксида металла, способного понижать степень окисления, частично восстанавливаясь водородом, может обеспечивать эффективное окисление водорода композитным материалом. В качестве таких модифицирующих добавок изучено влияние оксида молибдена(VI) и железа(III).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный золь $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ был синтезирован осаждением аммиаком из раствора тетраоксида титана в соляной кислоте, отмыт методом центрифугирования, диспергирован ультразвуком и стабилизирован концентрированной азотной кислотой. Золи для получения смешаннооксидных систем $\text{TiO}_2\text{—Ga}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{—In}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ были получены введением в золь гидратированного диоксида титана расчетного количества гидратов нитратов галлия $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, индия $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ и алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ соответственно. После этого золи диспергировались ультразвуком и стабилизировались концентрированной азотной кислотой. Таким способом были синтезированы золи с содержанием оксида галлия 1, 5, 10 и 25 мол. %, оксида индия — 5, 10 и 20 мол. %, оксида алюминия — 10 мол. %. Золи для формирования смешаннооксидных систем $\text{TiO}_2\text{—MoO}_3$ с содержанием триоксида молибдена 0,5, 1, 2, 5 и 10 мол. % были синтезированы введением в исходный золь гидратированного диоксида титана расчетного количества гидрата парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Золь для получения системы $\text{TiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида железа 10 мол. % был синтезирован смешением в необходимом соотношении исходного золя ги-

дратированного диоксида титана и золя $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного осаждением аммиаком из раствора хлорида железа(III) и стабилизированного концентрированной азотной кислотой.

Чувствительные элементы сенсоров были изготовлены в одноэлектродном варианте в виде полых цилиндров нанесением зольей на спираль из платинового терморезистора (проволока, диаметр 20 мкм) с последующей сушкой и термообработкой при 850 °С. Технология изготовления чувствительных элементов и измерения газочувствительных характеристик сенсоров описаны в [3, 4].

При функционировании сенсора в результате пропускания тока через платиновую спираль она разогревает газочувствительный материал. Значение температуры чувствительного элемента задавалось регулированием силы тока, пропускаемого через платиновый терморезистор, и имело линейную зависимость: при стабилизированном значении силы тока в 100 – 110 мА температура на поверхности сенсора соответствовала 400 – 450 °С, а при 130 – 140 мА – 800 – 850 °С.

Выходной сигнал сенсора (ΔU) определялся как разность между значениями напряжения на сенсоре в газо-воздушной среде и в чистом воздухе. В данной работе для изучения газочувствительных свойств синтезированных смешанно-оксидных материалов были использованы поверочные газо-воздушные смеси водород–воздух (1,0 об. % H_2) и метан–воздух (1,0 об. % CH_4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что у сенсоров, чувствительный элемент которых изготавливался на основе рассматриваемых структур, проявляется два режима работы: «полупроводниковый» (ПП) и «термокаталитический» (ТК). Первый заключается в шунтировании полупроводниковым материалом, изменившим свое сопротивление под действием восстановительных газов, сопротивления платинового терморезистора чувствительного элемента. В этом случае выходной сигнал уходит в отрицательную область вольт-выходных характеристик сенсора. Термокаталитический режим связан с возрастанием выходного сигнала в положительную область вольт-выходных характеристик сенсора из-за увеличения сопротивления платинового терморезистора ввиду выделяющегося тепла при каталитическом окислении горючих газов на поверхности чувствительного элемента.

На рис. 1 приведены вольт-выходные характеристики сенсоров на основе диоксида титана, модифицированного оксидами алюминия, индия и галлия в метано-воздушной и водородо-воздушной средах. Согласно представленным данным структуры $\text{TiO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{--Ga}_2\text{O}_3$ в присутствии CH_4 функционируют в ПП-режиме, а в водородо-воздушной смеси – в ТК-режиме.

Аналогичные режимы работы характерны для сенсоров на основе диоксида титана, модифицированного оксидом молибдена, но при этом величина выходного сигнала зависит от концентрации вводимого в диоксид титана оксида молибдена (рис. 2 и 3).

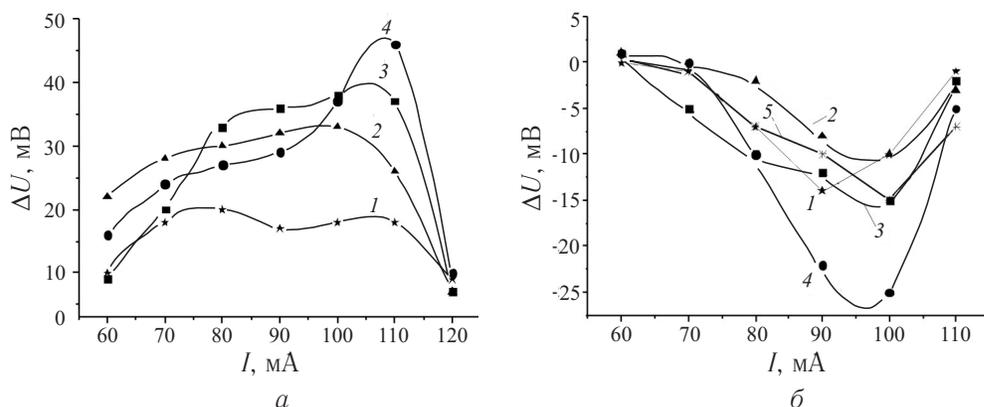


Рис. 1. Зависимость выходного сигнала сенсоров на основе смешаннооксидных систем с содержанием модифицирующих оксидов 10 мол. % от рабочего тока: a – в водородо-воздушной среде (1,0 об. % H_2); b – в метано-воздушной среде (1,0 об. % CH_4); 1 – TiO_2 ; 2 – $TiO_2-In_2O_3$; 3 – $TiO_2-Al_2O_3$; 4 – $TiO_2-Ga_2O_3$; 5 – $TiO_2-Fe_2O_3$

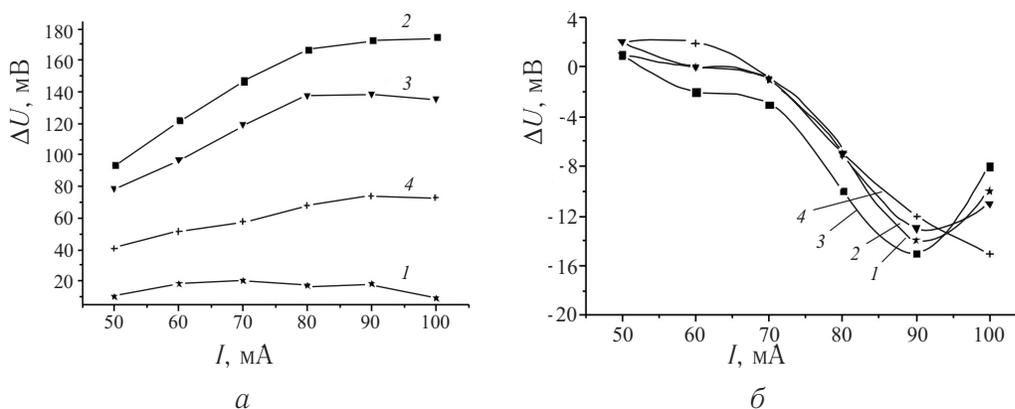


Рис. 2. Зависимость выходного сигнала от рабочего тока сенсоров на основе систем TiO_2-MoO_3 : a – в водородо-воздушной (1,0 об. % H_2) среде; b – в метано-воздушной (1,0 об. % CH_4) среде; 1 – TiO_2 ; 2 – TiO_2-MoO_3 (1 мол. %); 3 – TiO_2-MoO_3 (5 мол. %); 4 – TiO_2-MoO_3 (10 мол. %)

Из представленных данных следует, что введение триоксида молибдена в диоксид титана приводит к значительному повышению выходного сигнала в водородо-воздушной среде по сравнению с материалами на основе диоксида титана, модифицированного Al_2O_3 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , что указывает на перспективность использования в качестве модифицирующих добавок оксидов, в которых металл способен к восстановлению. Данный факт подтверждается улучшением по сравнению с немодифицированным диоксидом титана газочувствительных свойств в смеси H_2 – воздух сенсоров на основе смешаннооксидных систем $TiO_2-Fe_2O_3$ (рис. 4).

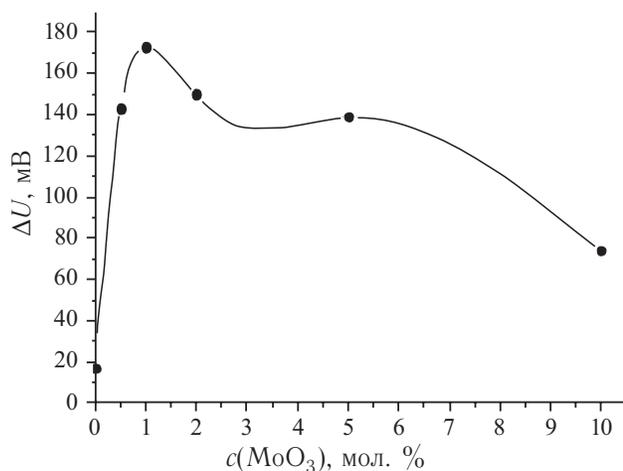


Рис. 3. Зависимость выходного сигнала в водородо-воздушной смеси (1 об. % H_2) сенсоров на основе системы $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ от содержания триоксида молибдена ($I = 100$ мА)

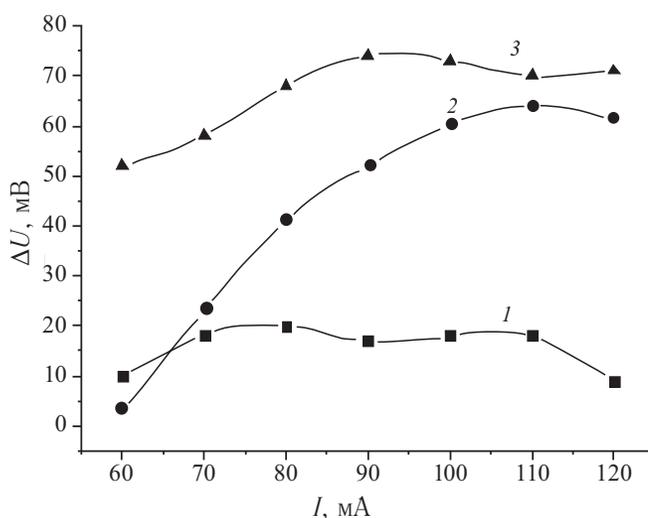


Рис. 4. Зависимость выходного сигнала сенсоров от рабочего тока в водородо-воздушной смеси (1,0 об. % H_2):
1 – TiO_2 ; 2 – $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10 мол. %); 3 – $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ (10 мол. %)

Большие значения выходного сигнала в водородо-воздушной среде системы $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, по сравнению со его значениями для системы $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, очевидно, связаны с тем, что в процессах окисления адсорбированных молекул водорода участвует кислород кристаллической решетки, а особенности кристаллической структуры MoO_3 , состоящей из двумерных сеток, соединенных друг с другом силами Ван-дер-Ваальса и способных формировать совмещенные структуры при

удалении кислорода [5], делают кислород решетки, наряду с хемосорбированным на поверхности композитного материала кислородом, активным в процессах окисления горючих газов, т. е. при функционировании сенсора в термокаталитическом режиме. Кроме того, по данным проведенного рентгенофазового анализа выявлено, что триоксид молибдена смещает фазовый переход анатаз – рутил в область больших температур по сравнению с температурой данного перехода для нелегированного диоксида титана. При сохранении структуры анатаза должна увеличиваться концентрация адсорбированного кислорода (O_2^- , O^{2-} , O^-) на поверхности диоксида титана, что влияет на рецепторную функцию газового сенсора [6, 7].

ВЫВОДЫ

1. Сенсоры на основе диоксида титана, модифицированного оксидами алюминия, индия, галлия, железа, молибдена, функционируют в полупроводниковом режиме в метано-воздушной среде и в термокаталитическом режиме в водородо-воздушной среде.

2. Наиболее высоким выходным сигналом по отношению к водороду обладают сенсоры на основе композитных материалов, полученных модифицированием диоксида титана оксидами металла, способного легко восстанавливаться в водороде (оксиды железа(III) и молибдена(VI)).

3. Величина выходного сигнала сенсора зависит от содержания модифицирующей добавки; в рассмотренном ряду композитов на основе диоксида титана выходной сигнал по водороду максимален для композита TiO_2-MoO_3 с содержанием MoO_3 1 мол. %.

4. Различные режимы функционирования сенсоров на основе композита TiO_2-MoO_3 – термокаталитический режим работы и высокий выходной сигнал в водородо-воздушной смеси и полупроводниковый режим работы и низкий выходной сигнал в метано-воздушной смеси – позволяют рассматривать эту систему как перспективную для контроля дозрывных концентраций водорода в метано-водородо-воздушной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев Р. Б., Рябова Л. И., Румянцева М. Н., Гаськов А. М. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 10. С. 1019–1038.
2. Galatsis K., Li Y. X., Wlodarski W. [et al.] // Sens. Actuators B. 2001. Vol. 77. P. 472–477.
3. Мычко Д. И., Боборико Н. Е., Лычковский Ю. Н., Каркоцкий Г. Ф. // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С. 103–108.
4. Мычко Д. И., Лычковский Ю. Н., Каркоцкий Г. Ф., Боборико Н. Е. // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 4. Минск, 2008. С. 72–77.
5. Sunu S. S., Prabhu E. // Sens. Actuators B. 2004. Vol. 101. P. 161–174.
6. Yamazoe N., Shimano K. // Sens. Actuators B. 2009. Vol. 138. P. 100–107.
7. Guidi V., Carotta M. C., Malagu C., Martinelli G. // Sens. Actuators B. 2009. Vol. 137. P. 521–523.

Поступила в редакцию 09.03.2012.

УДК 543.54; 544.72

Мычко Д. И., Боборико Н. Е., Каркоцкий Г. Ф., Дашко Н. С. Газочувствительные свойства диоксида титана, модифицированного оксидами металлов // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 109.

Изучена возможность использования смешаннооксидных структур на основе легированного диоксида титана, полученных золь-гель методом, в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. Установлено, что варьированием химической природы вводимой легирующей добавки (оксиды индия, галлия, алюминия, железа, молибдена и др.) можно повысить чувствительность сенсора к водороду в углеводородсодержащих газоздушных смесях. Проведено сравнительное исследование газочувствительных свойств смешаннооксидных систем на основе диоксида титана, легированного оксидами в различных количествах. Установлено, что система TiO_2-MoO_3 с содержанием триоксида молибдена 1 мол. % демонстрирует наилучшие газочувствительные характеристики в ряду исследованных систем.

Библиогр. 7 назв., ил. 4.

Mychko D. I., Boboriko N. E., Karkotsky G. F., Dashko N. S. Gas sensing properties of titanium dioxide modified by metal oxides // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 109.

Possibility to use multioxide structures on the basis of doped titanium dioxide, obtained by the sol-gel method, as gas sensor primary elements has been studied. It was established that variation of the chemical nature of the doping material (indium, gallium, aluminum, iron(III), molybdenum oxides etc.) permits to improve sensitivity of primary elements towards hydrogen in gas-air mixtures with hydrocarbons. The comparison of gas sensing properties of multioxide systems based on titanium dioxide doped with different oxides in various quantities was carried out. TiO_2-MoO_3 system with 1 mol. % of molybdena was established to display the best gas sensing properties among the researched systems.

УДК 66.097.3

**С. Е. ОРЕХОВА, И. М. ЖАРСКИЙ, И. И. КУРИЛО,
И. В. БЫЧЕК, Е. В. КРЫШИЛОВИЧ**

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ ТЭС

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь*

Роль редких металлов, в том числе ванадия, в современной промышленности и технике все более возрастает. Ванадий находит широкое применение в металлургии для производства углеродистой, легированной, инструменталь-