

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии  
и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН**

**80 лет**

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

**УДК 669.1; 546.1; 546.3**

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.  
Сборник научных трудов.  
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

*Редакционная коллегия*

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

## Наноматериалы для сельского хозяйства

*Г.Э. Фолманис, Л.В. Коваленко, М.А. Федотов, Е.Е. Казилин,  
В.Н. Колокольцев*

ИМЕТ РАН  
[folm@imet.ac.ru](mailto:folm@imet.ac.ru)

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-217-225

### Введение

В послании президента Федеральному собранию теме сельского хозяйства было уделено значительное внимание. На сегодняшний день сельское хозяйство в целом показывает устойчивый рост. Во многом агропромышленный комплекс этого добился за счёт импортозамещения. В послании также отмечено, что продовольственная безопасность — важная и наиболее ощутимая составляющая безопасности страны. Спрос на экологически чистые и качественные продукты как в России, так и мире устойчиво растет. Применение достижений российской науки в сельскохозяйственном производстве является частью продовольственной безопасности России.

Нанотехнологии и наноматериалы в сельскохозяйственном производстве открывают широкие возможности для повышения как производительности, так и качества производимой продукции. В результате длительных исследований нами был разработан препарат «НаноФЕРВИТ», в основе которого положено наноразмерное железо. Препарат испытан в Краснодарском и Ставропольском краях; в Подмосковье, Белгородской, Калужской, Курганской и Челябинской областях; в Армении, Белоруссии, Венгрии, Латвии, Киргизии, Украине, в Ферганской долине Узбекистана. Испытания показали, что урожайность зерновых культур повышается в среднем на 15%, урожайность зеленой массы кормовых культур — на 25%, клубне-корнеплодов — на 30%. Растет и качество растительного сырья. На 10% повышается содержание клейковины в зерне, на 10 % — содержание масла в семенах подсолнечника, на 1,5-2% — сахара в свекле, на 0,6-2% — содержание крахмала в сырой массе картофеля и на 20% увеличивается содержание незаменимых аминокислот в листостебельной массе кормовых культур. Результаты исследований по препаратам, основой которых служат наноразмерные порошки металлов, подробно изложены в монографии [1].

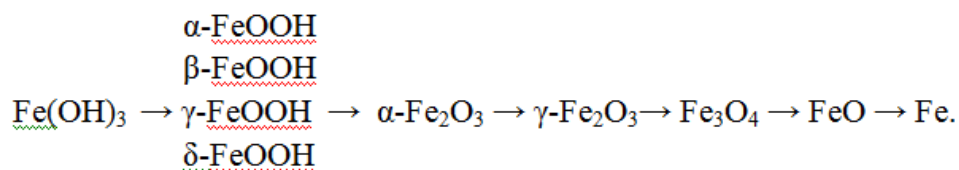
Разработаны новые препараты на основе водных коллоидных растворов нерастворимых в воде химических элементов. Препараты на основе коллоидного селена использовались для получения сырья функциональных продуктов питания. Среди различных химических форм селена коллоидные частицы являются наименее изученными, как в отношении возможности обогащения растений микроэлементами, так и в вопросе механизма их усвоения. Установлено, что в отличие от наночастиц селена, ионные формы селена менее накапливаются в листьях шпината. Использование в обогащении наночастиц селена интенсивнее снижают уровень нитратов в шпинате, нежели растворы солей селена [2].

В корма для цыплят-бройлеров также включали коллоидный селен. Растворы селена добавлялись в корм в вариантах концентрации наноразмерного селена: 0,001 мг/л, 0,01 мг/л и 1 мг/л. Результаты исследований показали, что оптимальная концентрация раствора наноразмерного селена составляет 0,01 мг/л. Эта концентрация соответствует содержанию селена в корме равном 0,016 мг/т. Установленная норма ввода селена в наноразмерной форме для цыплят-бройлеров существенно ниже традиционной нормы для солей селена – 200 мг/т. [3].

#### Дисперсные наноматериалы

Возникшая на стыке исследований физики металлов и коллоидной химии возможность получения ультрадисперсных (наноразмерных) порошковых материалов и проведенные широкомасштабные поиски наиболее перспективного метода их изготовления привели к разработке двухстадийного химико-металлургического способа производства ультрадисперсных металлических порошков [4]. Способ предусматривает получение гидроксида металла коллоидным методом, обеспечивающим ультрадисперсные размеры исходного сырья ( $< 100$  нм), и восстановление полученного сырья во влажно-сыром виде в потоке водорода при сравнительно низкой температуре. Микрофотографии агломератов гидроксида железа (а) и восстановленной пассивированной частицы железа (б) приведено на рис. 1.

Было показано, что и при восстановлении наноразмерного сырья выполняется принцип последовательности превращений академика А.А. Байкова, согласно которому химические превращения совершаются последовательно, проходя все химические соединения, которые могут существовать в данной системе. Восстановление проходило по следующей схеме:



Таким образом были получены и изучены наноразмерные порошки железа, меди и кобальта применительно к техническим задачам, в том числе в вычислительной технике и атомной промышленности, и в сельскохозяйственном производстве [5].

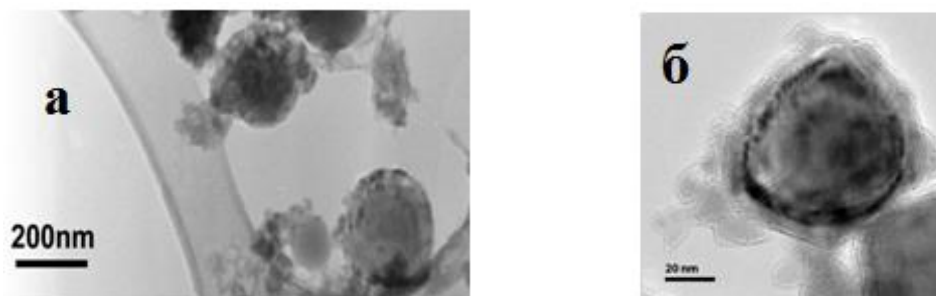


Рис.1. Микрофотографии агломератов гидроксида железа (а) и восстановленной частицы  $\alpha$ -Fe, окруженной оксидом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (б).

## Нanomатериалы в виде коллоидных растворов

### Методика экспериментов

Далее исследовались диспергационные методы получения коллоидных растворов для живых систем [6]. Коллоидные растворы селена и кремния получали лазерной абляцией, ультразвуковым и механическим диспергированием исходных массивных материалов. Твердотельный лазер имел длину волны излучения 1064 нм, энергия в импульсе составляла 2.50 Дж при длительности импульса 12 нс. Частота следования импульсов порядка 2 Гц. Источником ультразвука служила ультразвуковая ванна УЗВ-1,3, рабочая частота которой составляет 35 кГц при мощности генератора 50 Вт, и ультразвуковой гомогенизатор UP200S (Hielscher, Германия) с рабочей частотой 24 кГц и мощностью 200 Вт. В качестве источника механических воздействий использовался вибрационно-полировальный станок Metapolan-2 с частотой вибраций 100 Гц. Мишенью в работе служил элементарный селен марки ОСЧ. В качестве среды распыления использовалась бидистиллированная вода, причем жидкость принудительно не перемешивалась.

Концентрация селена в водном растворе измерялась методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИНП) на приборе ULTIMA 2 (Horiba Jobin-Yvon, Франция). Распределение частиц по размерам оценивали методом динамического рассеяния света (ДРС) при помощи прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Дзета-потенциал частиц селена в водной среде определялся тем же прибором. Известно, что в результате теплового движения частицы дисперсной фазы в коллоидных системах совершают хаотические движения, изменяя направление  $\sim 10^{14}$  раз в секунду, поэтому на приборе ДРС проводились несколько последовательных измерений. Водородный показатель измеряли при помощи прибора рН-метр S220-Kit (Mettler Toledo, Швейцария).

Способы приготовления коллоидных растворов

*Лазерная абляция.* Распределение частиц селена по размерам в коллоидном растворе после выдержки 12 месяцев при комнатной температуре приведено на рис. 2. Из представленных данных следует, что во время процесса лазерной абляции образуются частицы, средний размер которых ненамного превышает 100 нм. Дзета-потенциал коллоидного раствора равен - 15,5 мВ, рН = 4,92.

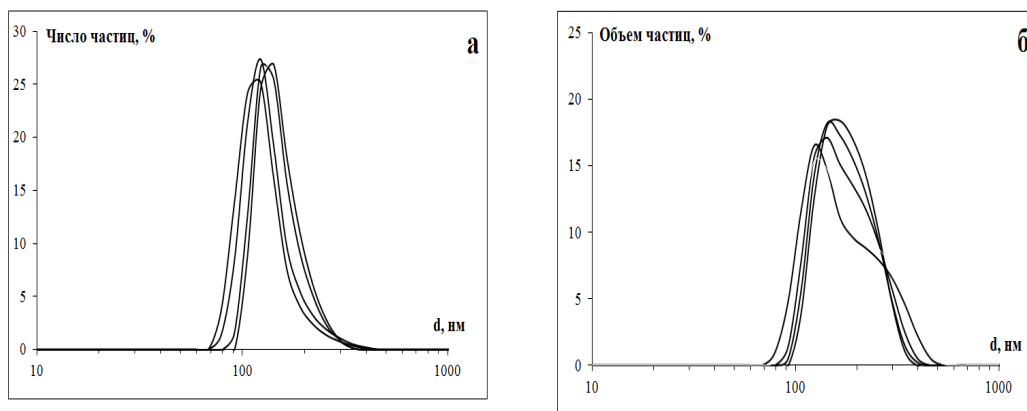


Рис.2. Распределение частиц селена по размерам с учетом числа частиц (а), и учетом их объема (б).

Ультразвуковое диспергирование в ванне.

Диспергирование проводилось в ультразвуковой ванне. Оно основано на явлении акустической кавитации – образования и захлопывания полостей в жидкости под действием звука [7]. В результате пульсации кавитационных пузырьков низкая плотность энергии звуковой волны концентрируется в энергию высокой плотности. В фазе разрежения

акустической волны в жидкости образуется разрыв в виде полости, которая заполняется насыщенным паром жидкости. В фазе сжатия под действием повышенного давления и сил поверхностного натяжения полость захлопывается, а пар конденсируется на границе раздела фаз. Через стены полости в нее диффундирует растворенный в жидкости газ, который затем подвергается сильному адиабатическому сжатию. После схлопывания полости в окружающей жидкости распространяется быстро затухающая сферическая ударная волна. Время взрыва продолжается несколько наносекунд, во время которых скорость охлаждения превышает  $10^{11}$  К/с и возникают потоки, скорость которых достигает 150 м/с. Подобная скорость охлаждения препятствует появлению кристаллических продуктов реакции. Под воздействием ультразвука образуются аморфные наночастицы. Кроме того, возможно также измельчение за счет соударения частиц порошка, возникающего при их беспорядочном движении под действием ультразвука.

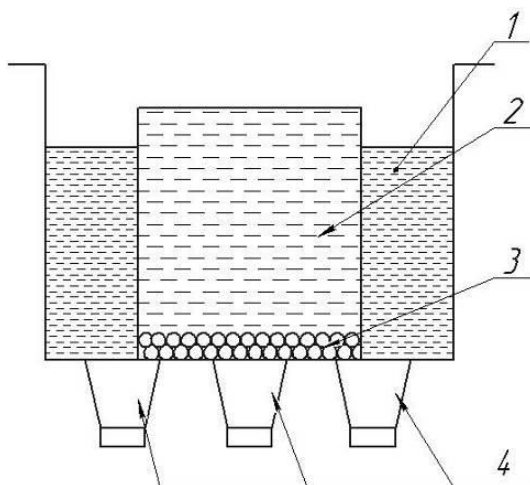


Рис.3. Схема опыта в ультразвуковой ванне: 1 – ультразвуковая ванна, наполненная водой; 2 – сосуд, в котором проводится диспергирование; 3 – исходное вещество, подвергшееся диспергированию; 4 – источник ультразвука.

Схема опыта представлена на рис. 3, где 1 – ультразвуковая ванна, наполненная водой; 2 – сосуд в котором проводится диспергирование; 3 – исходное вещество, подвергшееся диспергированию; 4 – источник ультразвука. Исследования проводились в кварцевом сосуде марки КУ-1, в стеклянном сосуде марки ХС и в сосуде из полиэтилентерефталата РЕТ. Из результатов, приведенных на рис. 4, видно, что наноразмерные частицы селена присутствуют во всех трех сосудах. В кварцевом сосуде в

распределении частиц по размерам с учетом их числа присутствуют наночастицы со средним размером около 30 нм и частицы, несколько превышающие размеры 100 нм.

Число наноразмерных частиц значительно, но занимаемый ими объем весьма невелик. В стеклянном сосуде возникают наночастицы со средними размерами  $\sim 8$  нм и частицы с размерами 250-300 нм. Они присутствуют приблизительно в равных количествах. В пластмассовом сосуде наблюдаются наночастицы со средними размерами 15 и 25 нм, частицы со средним размером  $\sim 100$  нм, а также более крупные частицы со средними размерами 110 и 125 нм. В табл. 1 приведены характеристики коллоидных растворов, полученных в различных сосудах.

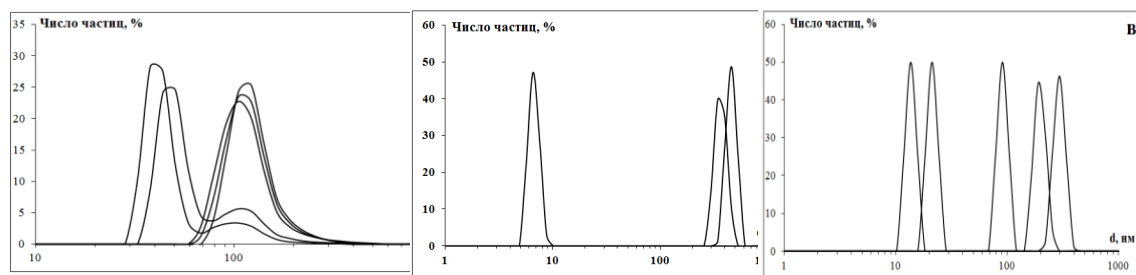


Рис.4. Распределение частиц селена по размерам с учетом числа частиц: а – кварцевый сосуд; б – стеклянный сосуд; в – пластмассовый сосуд.

Таблица 1.

Характеристики коллоидных растворов, полученных в различных сосудах.

№ п/п	Материал	pH	Дзета-потенциал, мВ
1	Кварц	6,14	-14,2
2	Стекло	5,29	-7,03
3	Пластик	4,92	-5,59

Водородный показатель (pH) исходной бидистиллированной воды равнялся 6,2. Наименее кислая среда выявлена в кварцевом сосуде (pH = 6,14), наиболее кислая - в пластиковом сосуде (pH = 4,92). Согласно значению дзета-потенциала в кварцевом сосуде коллоидный раствор селена наиболее устойчив (-14,2 мВ). Менее устойчив коллоидный раствор в стеклянном сосуде (-7,03 мВ) и в пластиковом сосуде (-5,59 мВ).



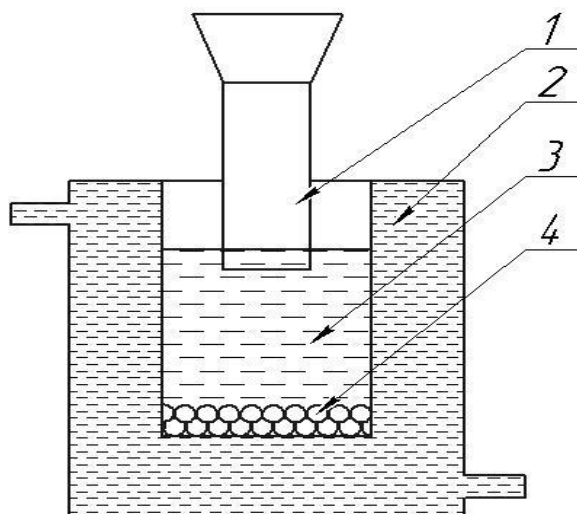


Рис.5. Схема опыта с использованием ультразвукового гомогенизатора: 1 – ультразвуковой гомогенизатор; 2 – охлаждающая жидкость; 3 – сосуд, в котором проводится диспергирование; 4 – исходное вещество, подвергшееся диспергированию.

Ультразвуковое диспергирование с использованием ультразвукового гомогенизатора также позволило получить водные коллоидные растворы. Схема опыта показана на рис. 5, где 1 – ультразвуковой гомогенизатор; 2 – охлаждающая жидкость; 3 – сосуд в котором проводится диспергирование; 4 – исходное вещество, подвергшееся диспергированию.

Распределение частиц селена после облучения ультразвуком в течение 30, 45 и 60 минут приведено на рис. 6.

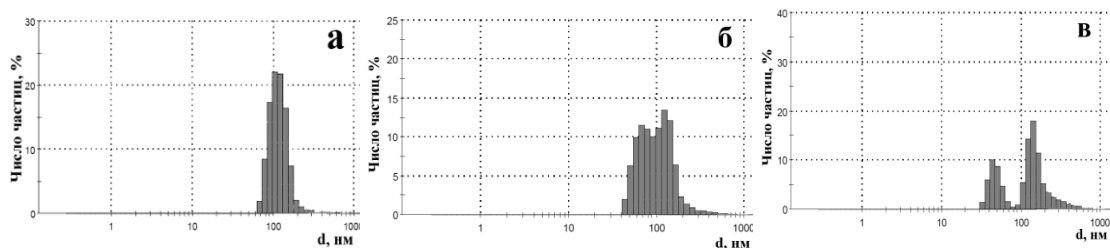


Рис.6. Распределение частиц селена по размерам после 30 мин (а), 45 мин (б) и 60 мин (в) облучения.

Первоначально возникает значительное количество частиц со средним размером  $\sim 100$  нм (рис. 6а). В процессе облучения коллоидного раствора частицы разрушаются. Количество частиц размерами ниже 100 нм

растет (рис. 6б). Затем появляется отдельный пик частиц со средним размером  $\sim 35$  нм (рис.6в). Раствор имеет следующие показатели: концентрация 9,8 мг/л, дзета-потенциал равен - 26,3 мВ, рН составляет 6,47. Во время приготовления коллоидного раствора ультразвуковым гомогенизатором коллоидный раствор селена окрашивается в красный цвет.

#### Механическое диспергирование

На рис. 7 показано распределение частиц селена по размерам и их дзета-потенциал в растворе, полученном механическим диспергированием гранул в пластиковом бюксе в течение  $\approx 27$  ч. Концентрация селена в растворе составляла 1,8 мг/л. Как видно из рис. 7, максимум распределения частиц по размерам лежит в области  $\approx 100$  нм. Среднее значение дзета-потенциала частиц в растворе, полученном в пластиковом бюксе, находится в пределах от  $-15,4$  до  $-17,0$  мВ. При одинаковых условиях приготовления коллоидных растворов в стеклянном бюксе концентрация селена достигает значений до 10 мг/л.

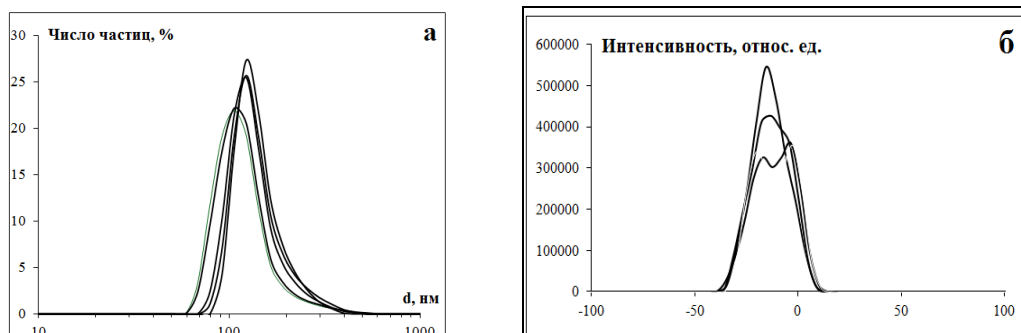


Рис.7. Распределение частиц селена по размерам с учетом числа частиц (а), и учетом их объема (б).

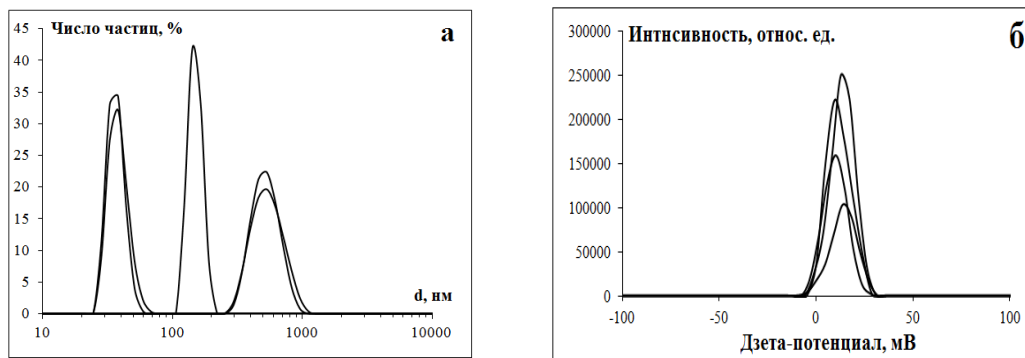


Рис.8. Распределение частиц селена (а) и дзета-потенциал (б) раствора в стеклянном бюксе после механического диспергирования.

Как показано на рис. 8, размеры частиц группируются вокруг дискретных значений 40, 100 и 500 нм. Среднее значение дзета-потенциала частиц в растворе, полученном в стеклянном бюксе, находится в пределах +11,5 мВ. В стеклянном бюксе дзета-потенциал меняет знак. При этом наблюдается нестабильное распределение частиц во времени.

### Заключение

Разработанные нами наноматериалы и нанотехнологии испытаны в различных областях сельскохозяйственного производства: в растениеводстве, животноводстве, рыбоводстве и кормопроизводстве, где показали высокую эффективность применения и экологическую чистоту получаемых продуктов питания.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.*

### Литература

1. Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Биологически активные нанопорошки железа. М.: Наука, 2006, с. 124.
2. N. A. Golubkina, G. E. Folmanis, I. G. Tananaev, L. V. Krivenkova, O. V. Kosheleva, A. V. Soldatenko. Comparative Evaluation of Spinach Biofortification with Selenium Nanoparticles and Ionic Forms of the Element. // *Nanotechnologies in Russia*, 2017, Vol. 12, Nos. 9–10, pp. 569–576.
3. I.N. Nikonov, J.G. Folmanis, L.V. Kovalenko, G.Y. Laptev, G.E. Folmanis, I.A. Egorov, V.I. Fisinin, I.G. Tananaev. Biological Activity of Nanoscale Colloidal Selenium. // *Doklady Biochemistry and Biophysics*, 2012, Vol. 447, pp. 297–299.
4. Коваленко Л.В., Вавилов Н.С., Фолманис Г.Э. Патент РФ № 2058223 «Способ получения железного порошка и устройство для его осуществления», БИ № 11, 1996.
5. Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э., Вавилов Н.С., Алымов М.И. Ультрадисперсные порошки железа и перспективные области их применения. В книге Института металлургии и материаловедению им. А.А. Байкова 60 лет. М.: Элиз, 1998, с. 438–445.
6. Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э., Казилин Е.Е., Конкин С.В. Лазерные нанотехнологии для живых систем. В книге Института металлургии и материаловедению им. А.А. Байкова 70 лет. М.: Интерконтакт Наука, 2008, с. 620–624.
7. Новик А.А. Применение ультразвука при производстве наноматериалов. // *Труды XXII сессии российского акустического общества*, 2010, М.: ГЕОС, 2010, 276–278.