

На правах рукописи



Демина Полина Анатольевна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ
МИКРОКОНТЕЙНЕРОВ ИЗ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ
И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Саратов – 2021

Работа выполнена в лаборатории биоорганических структур Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Научный руководитель: Кандидат химических наук, доцент
Букреева Татьяна Владимировна

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, доцент
Дементьева Ольга Вадимовна
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии науки (ИФХЭ РАН)
Ведущий научный сотрудник лаборатории поверхностных явлений в полимерных системах

Кандидат химических наук
Райтман Олег Аркадьевич
ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И. Менделеева)
Заведующий кафедрой физической химии

Ведущая организация: ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), г. Москва

Защита состоится «23» сентября 2021 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.392.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (СГУ), по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корпус 1, Институт химии СГУ, нижняя аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В.А. Артисевич ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (410012, Саратов, ул. Университетская, д. 42) и на сайте СГУ <https://www.sgu.ru/research/dissertation-council/24-2-392-03/>

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Русанова Т.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Наночастицы диоксида титана TiO_2 обладают уникальными фотокаталитическими свойствами, благодаря которым они используются для разложения органических и неорганических отходов, дезактивации вирусов, бактерий и микроводорослей, уничтожения раковых клеток. Одним из способов повышения эффективности и универсальности фотоиндуцированного разложения с частицами TiO_2 является их инкапсуляция в фотоактивные микроконтейнеры. С этой точки зрения микрокапсулы, приготовленные путем послойной самосборки на ядрах темплата, представляются наиболее перспективными, поскольку они предлагают несколько способов повышения фотокаталитической эффективности. Во-первых, композитные микроконтейнеры локально увеличивают концентрацию частиц TiO_2 и разлагаемого вещества в данном микрообъеме. Загрязнитель может абсорбироваться на поверхности контейнера или диффундировать внутрь. Во-вторых, управляемая послойная сборка позволяет регулировать структуру, химические и функциональные свойства капсул, открывая широкие возможности для их модификации. Существующие методы позволяют получать композитные микроконтейнеры, содержащие неорганические наночастицы в полиэлектrolитной оболочке, путем последовательного осаждения наночастиц на полиэлектrolитные слои, а также *in situ*-синтеза. Однако загрузка наночастиц диоксида титана в композитные полиэлектrolитные оболочки первым способом обычно невелика, а второй для этих наночастиц трудно осуществим. В связи с вышесказанным целесообразно разрабатывать новые методы включения наночастиц диоксида титана в оболочки микроконтейнеров на основе полиэлектrolитных слоев и исследовать их фотокаталитические свойства.

Цель диссертационной работы – разработка физико-химических подходов для новых эффективных методов включения наночастиц диоксида титана в оболочки полиэлектrolитных микроконтейнеров.

Основные задачи диссертационного исследования:

1. Изучение поверхностных свойств наночастиц диоксида титана с целью разработки способа получения устойчивых прямых эмульсий Пикеринга.
2. Определение оптимальных условий гидрофобизации наночастиц диоксида титана со структурой анатаза для создания устойчивых прямых эмульсий Пикеринга.
3. Создание микроконтейнеров на основе эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами диоксида титана, и полиэлектrolитных слоев и осуществление фоторазложения гидрофобного красителя, инкапсулированного в такие микроконтейнеры.

4. Изучение особенностей включения в темплатные кальцийкарбонатные микрочастицы наночастиц диоксида титана известными методами включения наночастиц – адсорбцией из раствора и соосаждением.
5. Разработка и оптимизация нового метода включения в темплатные кальцийкарбонатные микрочастицы наночастиц TiO_2 , основанного на адсорбции наночастиц из пересыщенных растворов при кристаллизации водной дисперсионной среды.
6. Создание микроконтейнеров методом послойной адсорбции полиэлектролитов на композитных микрочастицах $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$, и изучение фоторазложения гидрофильного красителя с использованием разработанных контейнеров.

Научная новизна работы

1. Изучена возможность стабилизации масляных капель эмульсии за счет спонтанной адсорбции на границе раздела масло/вода частично гидрофобизованных *n*-октадецилфосфоновой кислотой (ОДФК) наночастиц диоксида титана со структурой анатаза.
2. Впервые получены микроконтейнеры с оболочками из наночастиц диоксида титана и полимеров путем формирования эмульсии Пикеринга с последующим послойным нанесением полиэлектролитов.
3. Впервые получены композитные частицы $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ с различным содержанием диоксида титана в кальцийкарбонатной матрице с помощью метода адсорбции наночастиц из пересыщенных растворов на пористых микрочастицах при кристаллизации водной дисперсионной среды.
4. На основе композитных микрочастиц $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ впервые получены фотоактивные полиэлектролитные микроконтейнеры.
5. Продemonстрировано фоторазложение модельных флуоресцентных красителей (гидрофобный Нильский красный и гидрофильный родамин Б) с использованием разработанных композитных микроконтейнеров.

Научно-практическая значимость

Полученные микроконтейнеры на основе полиэлектролитных слоев и наночастиц диоксида титана могут быть использованы в качестве основы для разработки новых систем очистки сточных вод от широкого ряда примесей, как малорастворимых в водной среде (органических пероксидов, хлороформа и других хлорпроизводных углеводородов), так и хорошо растворимых. Такие загрязняющие вещества будут проходить через пористые стенки полиэлектролитных микроконтейнеров и разлагаться вблизи поверхности наночастиц диоксида титана под действием ультрафиолетового (УФ) излучения.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса современных методов исследования, использованием научного оборудования, верифицированного по международным стандартам обеспечения единства измерений, статистической обработкой результатов и их непротиворечивостью при использовании методов исследования, основанных на разных принципах.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Устойчивая к коалесценции прямая эмульсия Пикеринга с высоким электрокинетическим потенциалом коллоидосом ($\zeta = 35 \pm 2$ мВ) и их средним диаметром 5.1 ± 0.5 мкм образуется при ультразвуковом эмульгировании додекана в водной суспензии наночастиц анатаза, поверхность которых частично покрыта молекулами ОДФК. Такие коллоидосомы могут выступать в качестве ядер для нанесения полиэлектролитных слоев методом последовательной адсорбции.
2. Оптическая плотность гидрофобного красителя, инкапсулированного в оболочку из наночастиц диоксида титана и полиэлектролитных слоев из полистиролсульфоната и хитозана, уменьшается в 7 раз при УФ-облучении ($\lambda < 380$ нм, 9 Вт) в течение 240 мин.
3. Адсорбция наночастиц диоксида титана из пересыщенных растворов на пористых микрочастицах CaCO_3 при кристаллизации водной дисперсионной среды приводит к формированию композитных $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ -микрочастиц, причем содержание наночастиц зависит от их фазового состава, концентрации и количества циклов адсорбции.
4. Скорость разложения под действием УФ-излучения родамина Б, находящегося в растворе или включенного в состав оболочки микроконтейнеров, зависит от количества и типа наночастиц диоксида титана в полиэлектролитной оболочке микроконтейнеров, сформированных с использованием композитных $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ -микрочастиц в качестве темплатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены в форме устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях: Первая Российская конференция «Физика – наукам о жизни» (Россия, Санкт-Петербург, 12-16.09.2016); XVI International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering-2016» with elements of school of young scientists (Russia, Moscow, 10-15.10.2016); V Международная научно-практическая конференция Наноматериалы и живые системы. Nanomaterials and living systems. NLS–2018 (Россия, Казань. 21–23.03.2018); 13th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT-Gdansk), (Poland, Gdansk, 11-14.09.2018); I Школа молодых ученых «Наноструктурные материалы

с управляемыми свойствами» (Россия, Москва, 25-27.09.2019); Saratov Fall Meeting – International Symposium Optics and Biophotonics. SFM'18 (Russia, Saratov, 25-29.09.2018), SFM'19 (Russia, Saratov, 23.09-27.09.2019), SFM'20 (Russia, Saratov, 29.09-02.10.2020).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, включая 4 статьи в изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ и библиографические базы данных Web of Science и Scopus, и 6 тезисов докладов.

Личный вклад диссертанта состоит в постановке задач исследования, выборе методов получения и исследования полиэлектrolитных микроконтейнеров с наночастицами диоксида титана, самостоятельном выполнении представленных в диссертации экспериментов и расчетов, обобщении и анализе полученных результатов, формулировании выводов, написании научных статей.

Структура и объем работы обусловлены поставленной целью и сформулированными задачами исследования, а также требованиями, предъявляемыми к диссертационным работам. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников. В тексте работы содержатся таблицы, схемы, диаграммы и графические иллюстрации. Общий объем диссертации составляет 128 страниц, включая 45 рисунков и 8 таблиц.

Финансовая поддержка работы была предоставлена в рамках гранта Правительства Российской Федерации №14.Z50.31.0004 для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования, научных учреждениях государственных академий наук и государственных научных центрах Российской Федерации и гранта Министерства образования и науки РФ № FSRR-2020-0002.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, рассмотрена научная новизна и практическая значимость работы, а также содержатся основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит критический анализ публикаций в периодической научной литературе, посвященной теме диссертационной работы.

Во второй главе (Экспериментальная часть) описаны используемые в работе реагенты, аппаратура и ее характеристики; методики получения пористых сферических частиц карбоната кальция, методики получения полиэлектrolитных микрокапсул. Описаны методы, которые применяли для характеристики и изучения свойств наночастиц (**НЧ**) диоксида титана, а также полиэлектrolитных (**ПЭ**) микроконтейнеров, содержащих НЧ TiO_2 : измерение удельной площади поверхности методом Брунауэра-Эмметта-Теллера (**БЭТ**), измерение

электрофоретической подвижности, сканирующая (СЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронные микроскопии, УФ- и видимая абсорбционная спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС), конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (КЛСМ).

Третья и четвертая главы (Результаты и обсуждения) посвящены собственным экспериментальным результатам, полученным в рамках диссертационной работы.

Третья глава посвящена физико-химическим принципам формирования микроконтейнеров на основе эмульсий Пикеринга с оболочками из НЧ TiO_2 и ПЭ слоев.

Для получения эмульсий Пикеринга была выбрана линейка образцов коммерческих НЧ диоксида титана с гидрофобной поверхностью: Tiraque TTO-S-2, TTO-51C, TTO-55S (Ishihara Sangyo Kaisha Ltd, Япония) и Hombitec RM 230L, RM 130F (Huntsmen GmbH, Германия), а также гидрофильные НЧ со структурой анатаза (Sigma-Aldrich, Германия).

Для образцов TTO-51C, RM 230L и RM 130F получить водные суспензии не удалось из-за слишком высокой гидрофобности поверхности наночастиц.

С образцами TTO-S-2 и TTO-55S были получены водные суспензии, ζ -потенциал частиц составил 17 ± 1 и 25 ± 3 мВ, соответственно. Для этих НЧ при обработке ультразвуком (УЗ) образуются системы «масло/водная суспензия наночастиц» со средним размером сферических коллоидосом $d = 6 \pm 1$ мкм. Однако эмульсии слабо стабильны – при наблюдении в микроскоп в течение нескольких минут происходит коалесценция масляных капель, а в объеме образуется масляная фаза в среднем через 12 ч хранения эмульсии в обычных условиях. Причем стабильность эмульсии для образца TTO-S-2 существенно ниже, чем для TTO-55S, что обусловлено более низким поверхностным зарядом НЧ и, соответственно, худшей электростатической стабилизацией коллоидосом в эмульсии.

В связи с этим, для получения эмульсий Пикеринга были использованы частично гидрофобизированные НЧ диоксида титана со структурой анатаза. Для установления условий гидрофобизации для НЧ анатаза была определена изоэлектрическая точка (ИЭТ) (рисунок 1): $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} 6.5$.

В качестве pH-определяющих компонентов выступали соляная кислота HCl и гидроксид натрия NaOH , т.к. на поверхности TiO_2 не происходит специфической адсорбции ионов Na^+ или Cl^- , и ИЭТ остается неизменной при разных ионных силах, полученных изменением концентрации NaCl .

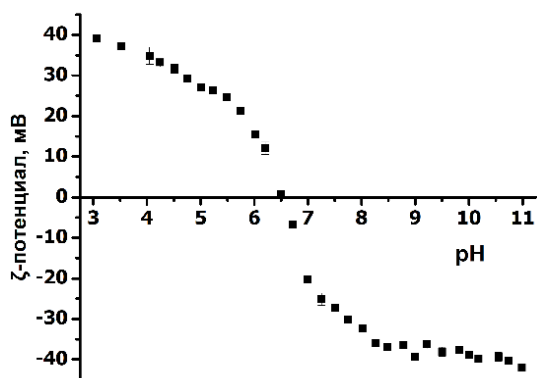


Рисунок 1. Зависимость ζ -потенциала поверхности НЧ анатаза от рН среды.

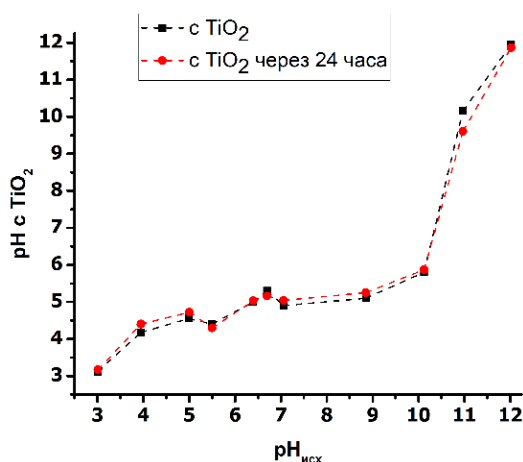


Рисунок 2. Измерение рН среды в присутствии НЧ анатаза.

Также для выбора условий проведения гидрофобизации была изучена стабильность НЧ анатаза в водных растворах при различных значениях рН (рН 3 ÷ 12). Было обнаружено, что в диапазоне рН 5 ÷ 10 в присутствии НЧ TiO_2 в водных растворах кислоты и щелочи рН среды смещается в кислую сторону, где $\text{рН } 5.0 \pm 0.5$ (рисунок 2). Это может быть связано с тем, что при повышении рН среды добавляемая щелочь (OH^- -группы) расходуется не на изменение рН, а на формирование комплексов $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ и $\text{Ti}(\text{OH})_4$ на поверхности НЧ. С учетом такого поведения НЧ TiO_2 в водном растворе гидрофобизацию их поверхности проводили при рН 4.5. В качестве модификатора была использована ОДФК.

Из литературных источников известно, что площадь молекулы ОДФК, связанной с поверхностью, составляет $24 \text{ \AA}^2$. На основании величины удельной площади поверхности наночастиц S_{TiO_2} , определенной методом БЭТ (Таблица 1), была рас-

считана площадь поверхности НЧ TiO_2 , которая приходится на одну молекулу кислоты после проведенной гидрофобизации (A):

$$A = \frac{S_{\text{TiO}_2} m_{\text{TiO}_2}}{C_{\kappa} V_{\text{сп}} N_A},$$

где m_{TiO_2} , г – масса навески порошка НЧ TiO_2 , C_{κ} , моль/л – концентрация ОДФК, $V_{\text{сп}}$, л – объем спирта в реакционной смеси, N_A – число Авогадро.

Значения A , полученные для различной концентрации ОДФК, то есть различной степени гидрофобизации поверхности НЧ, представлены в Таблице 1. Если принять, что независимо от степени гидрофобизации поверхности одна молекула ОДФК занимает площадь $24 \text{ \AA}^2$ и все ее молекулы переходят из раствора в адсорбционный слой на поверхности TiO_2 , то на основании полученных значений A можно рассчитать процент покрытия поверхности НЧ TiO_2 (α) (Таблица 1):

$$\alpha = \frac{24}{A} \cdot 100\%.$$

Таблица 1. Рассчитанные значения площади поверхности TiO_2 на молекулу ОДФК и процента покрытия НЧ в зависимости от концентрации кислоты при гидрофобизации

C_{ac} , мМ	0.5	1	2	5
S_{TiO_2} , $\text{\AA}^2/\text{г}$	5×10^{21}			
A , $\frac{\text{\AA}^2}{\text{молекулу}}$ $\frac{\text{\AA}^2}{24 A^2}$	276	138	69	27
α , %	9	17	35	89

После гидрофобизации НЧ TiO_2 проводили формирование на их основе эмульсий Пикеринга. Для этого готовили 0.5 мас. % суспензию НЧ путем их диспергирования в водном растворе HCl при рН 3 в УЗ-ванне при 60°C в течение 2 ч. Затем повышали рН системы добавлением водного раствора NaOH до значения рН 4.5. Для получения эмульсии к суспензии добавляли 2 мас. % масляной фазы (додекана) и воздействовали стержневым УЗ-гомогенизатором.

После гидрофобизации с использованием 0.5 мМ раствора ОДФК НЧ TiO_2 легко диспергируется в воде, но эмульсия не стабильна, через 10–15 мин выпадает белый осадок. Увеличение концентрации кислоты до 1 мМ приводит к формированию более стабильной эмульсии, но через 15–20 ч также наблюдается образование осадка. При концентрации ОДФК 5 мМ величина A практически соответствует минимально возможной, то есть происходит формирование плотного монослоя кислоты на поверхности НЧ. При этом поверхность НЧ становится полностью гидрофобной, в результате чего НЧ TiO_2 с трудом диспергируются в воде и для образования однородной дисперсии необходимы жесткие условия диспергирования. Стабильная эмульсия получается при гидрофобизации НЧ TiO_2 с использованием 2 мМ раствора ОДФК (35 %-ное покрытие).

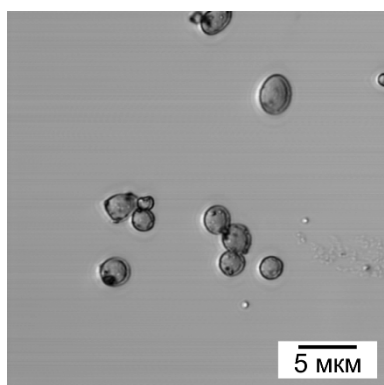


Рисунок 3. Микрофотография эмульсии Пикеринга на основе гидрофобизованных НЧ анатаза.

Для НЧ анатаза до гидрофобизации $\zeta = 35 \pm 2$ мВ. После гидрофобизации с использованием 2 мМ раствора ОДФК заряд поверхности НЧ несколько уменьшается из-за ее частичного покрытия в результате адсорбции кислоты. Однако в целом поверхность остается положительно заряженной с достаточно высоким значением ζ -потенциала, 30 ± 4 мВ, что свидетельствует о высокой устойчивости полученной коллоидной системы. Коллоидосомы, сформированные в результате самоорганизации таких НЧ TiO_2 на поверхности масляных капель, также положительно заряжены и стабильны к агрегации и коалесценции в течение, по крайней мере, 3 месяцев. Средний размер коллоидосом составил 5.1 ± 0.5 мкм (рисунок 3).

Следующей стадией создания микроконтейнеров было нанесение на коллоидосомы полимерных слоев с помощью последовательной адсорбции

противоположно заряженных ПЭ. Так как поверхность полученных коллоидосом обладает положительным зарядом, первым ПЭ слоем наносили полианион. Коллоидосомы отделяли от дисперсионной среды с помощью свободной флотации, после чего добавляли к ним раствор полистиролсульфоната натрия (ПСС) с концентрацией 2 мг/мл в растворе HCl, pH 4.5. Контейнерам снова давали всплыть, отбирали водную фазу и затем их тщательно отмывали деионизованной водой от избытка ПЭ.

В результате адсорбции ПСС наблюдалась перезарядка поверхности частиц: $\zeta = -40 \pm 2$ мВ. После отмывки контейнеров от избытка ПСС частицы помещали в раствор хитозана (концентрация 1 мг/мл, pH 4.5) и снова наблюдали переключение заряда: $\zeta = 60 \pm 3$ мВ. Такая перезарядка поверхности свидетельствует об эффективности послойного нанесения полианиона и поликатиона и высокой устойчивости созданных коллоидных систем благодаря электростатической стабилизации частиц. Средний размер полученных микроконтейнеров составил $d = 4 \pm 1$ мкм (рисунок 4 а).

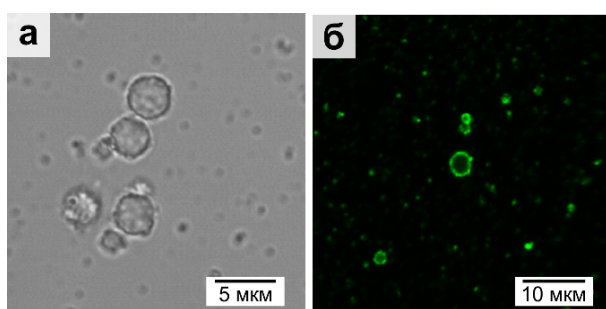


Рисунок 4. КЛСМ-изображения контейнеров, полученных в результате послойной адсорбции ПЭ на поверхность коллоидосом: с хитозаном в качестве поликатиона, (а, просвечивающий режим) и с ПАА-ФИТЦ в составе оболочки (б, флуоресцентный режим).

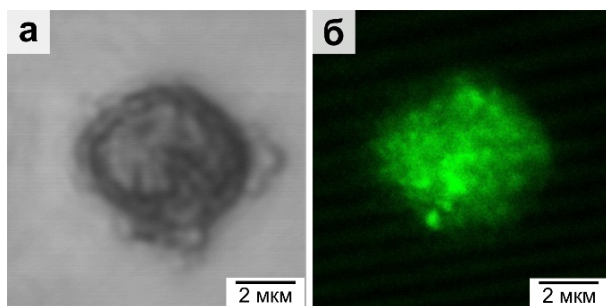


Рисунок 5. КЛСМ-изображения контейнера на основе эмульсии Пикеринга с оболочкой из НЧ TiO_2 и ПЭ слоев и с НК в составе масляного ядра: просвечивающий (а) и флуоресцентный (б) режим.

В качестве поликатиона вместо хитозана использовали также полиаллиламин гидрохлорид, флуоресцентно меченный флуоресцеин-изотиоцианатом (ПАА-ФИТЦ), его адсорбцию проводили из водного раствора (2 мг/мл). В этом случае эффективность адсорбции ПЭ была подтверждена флуоресценцией оболочки полученных контейнеров (рисунок 4 б).

Возможность инкапсуляции функциональных соединений с помощью предложенной системы была продемонстрирована на примере модельного флуоресцентного красителя Нильского красного (НК). Для этого при формировании эмульсии Пикеринга в качестве дисперсной фазы использовали раствор НК в додекане с концентрацией 0.1 мг/мл. Коллоидосомы, стабилизированные частично гидрофобизованными НЧ TiO_2 , последовательно покрывали слоями ПСС и хитозана по описанной выше методике. Интенсивная флуоресценция содержимого

контейнеров, наблюдаемая с помощью КЛСМ (рисунок 5), подтверждает эффективность инкапсулирования модельного гидрофобного соединения с помощью разработанной системы.

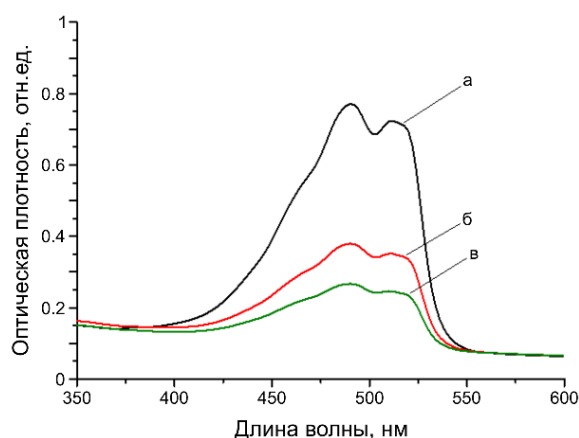


Рисунок 6. Спектры поглощения НК, полученные в процессе УФ-облучения суспензии контейнеров: до (а), после 2 ч (б) и 4 ч (в) УФ-облучения.

пензии микроконтейнеров (рисунок 6).

В качестве контрольного эксперимента проводили облучение УФ-светом контейнеров с додеканом и НК, оболочка которых была сформирована из ксантановой камеди и хитозана. УФ-облучение этих объектов в тех же условиях, что и контейнеров на основе эмульсии Пикеринга с НЧ TiO_2 , не привело к обесцвечиванию эмульсии. Было показано, что снижения интенсивности полос поглощения красителя в микроконтейнерах с полимерными оболочками без НЧ TiO_2 не происходит.

Четвертая глава посвящена разработке метода включения НЧ TiO_2 в состав оболочки ПЭ микроконтейнеров с помощью адсорбции НЧ из пересыщенных растворов на пористых микрочастицах карбоната кальция CaCO_3 со структурой ватерита при кристаллизации водной дисперсионной среды (метод адсорбции из пересыщенных растворов при кристаллизации водной дисперсионной среды – АПРК).

Мезопористые микрочастицы ватерита широко используются в качестве матриц для сборки многофункциональных носителей благодаря их высокой пористости и растворимости в мягких условиях.

Для формирования $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ композитных микрочастиц были использованы 2 типа коммерческих НЧ TiO_2 : НЧ анатаза и смесь НЧ P25 анатаз+рутил. На рисунке 7 представлена временная зависимость пропускания луча лазера водной суспензией НЧ TiO_2 . Коэффициент пропускания раствора НЧ анатаза возрастает от 50 до почти 100% за 10 мин. В противоположность этому, коэффициент пропускания суспензии НЧ P25 анатаз+рутил остается на одном уровне

(около 3-5%) в течение 3 ч. Это указывает на высокую стабильность водной дисперсии НЧ Р25 анатаз+рутил, что подтверждается измерениями гидродинамического радиуса и ζ -потенциала (рисунок 8).

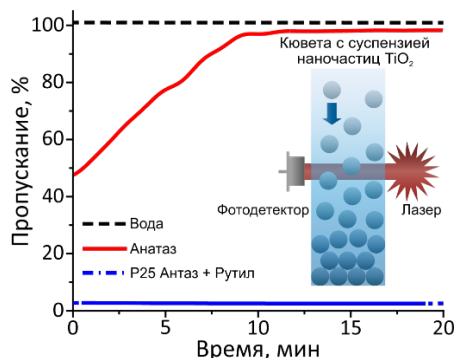


Рисунок 7. Зависимость пропускания водных суспензий НЧ анатаза и Р25 анатаз+рутил от времени. На вставке – схема эксперимента.

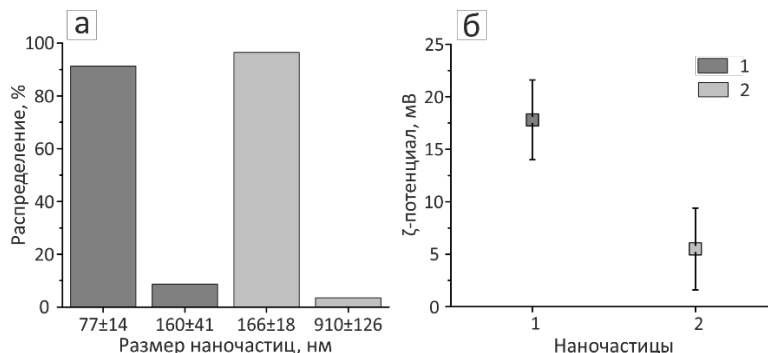


Рисунок 8. Гидродинамические характеристики НЧ Р25 анатаз+рутил (1) и НЧ анатаза (2): распределение по размерам (а) и ζ -потенциал (б).

В настоящее время наиболее распространенными методами инкапсуляции активных веществ и неорганических НЧ в микрочастицы ватерита являются метод соосаждения в процессе формирования микрочастиц и адсорбция из раствора. Однако, т.к. образование ватерита происходит в щелочной среде, а водная дисперсия НЧ TiO_2 имеет рН 4.5-5, то получить композиты $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ с использованием этих методов сложно. Добавление суспензии TiO_2 при формировании CaCO_3 приводит к образованию кубических частиц кальцита (рисунок 9).

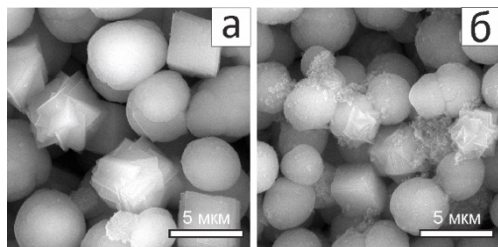


Рисунок 9. СЭМ-изображения микрочастиц CaCO_3 , загруженных НЧ анатаза (а) и с НЧ Р25 анатаз+рутил (б) методом соосаждения.

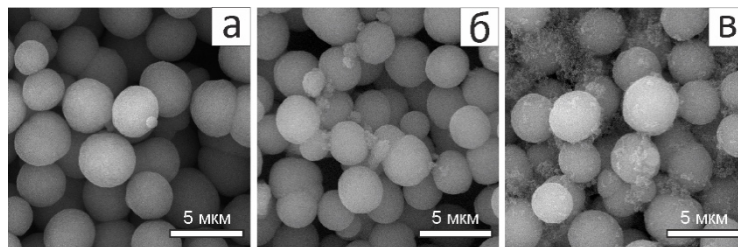


Рисунок 10. СЭМ-изображения исходных микрочастиц CaCO_3 (а) и загруженных НЧ анатаза (б) и НЧ Р25 анатаз+рутил (в) методом адсорбции.

Попытка адсорбировать НЧ TiO_2 на ватеритные микрочастицы (рисунок 10 а) из водного раствора не привела к включению НЧ в ватеритную матрицу (рисунок 10 б,в). Это может быть связано с тем, что частицы CaCO_3 и TiO_2 в водной среде при рН 7 обладают невысоким отрицательным зарядом поверхности, и поэтому адсорбция НЧ маловероятна из-за электростатического отталкивания. В связи с этим было предложено использовать метод АПРК.

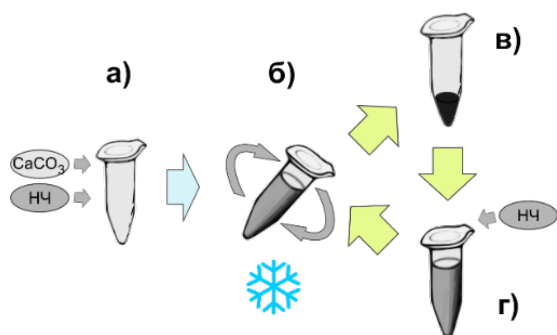


Рисунок 11. Схема метода АПРК: а – смешивание суспензий микрочастиц CaCO₃ и НЧ TiO₂, б – замораживание при перемешивании, в – оттаивание и центрифугирование с промывкой деионизованной водой, г – повторное добавление суспензии НЧ.

Метод основан на инкапсуляции НЧ в микрочастицы CaCO₃ при их совместном замораживании. Схема метода представлена на рисунке 11. Процесс замораживания/оттаивания (цикл АПРК) может быть повторен несколько раз (рисунок 11г), что позволяет получить высокую загрузку НЧ.

Для получения композитных частиц CaCO₃/TiO₂ методом АПРК водная суспензия (2 мл) с различной концентрацией (0.5 и 1 мг/мл) НЧ анатаза или НЧ P25 анатаз + рутил приливалась к 40 мг микрочастиц ватерита (рисунок 10а). По-

лученная смесь помещалась на 2 ч в морозильную камеру (-20 °С) при постоянном перемешивании. После заморозки образцы размораживались при комнатной температуре и промывались деионизованной водой. Затем образцы высушивались при 60 °С в сушильном шкафу или повторно подвергались АПРК. В результате было получено по четыре разных образца композитов CaCO₃/TiO₂ для каждого типа НЧ TiO₂ (Таблица 2).

Таблица 2. Условия получения композитов CaCO₃/TiO₂

Композитные микро- частицы CaCO ₃ /TiO ₂	Тип НЧ TiO ₂	Концентрация TiO ₂ в H ₂ O, мг/мл	Количество циклов АПРК
A1	Анатаз	0.5	1
A2		0.5	2
A3		1	1
A4		1	2
B1	P25 анатаз+рутил	0.5	1
B2		0.5	2
B3		1	1
B4		1	2

СЭМ-изображения полученных композитов CaCO₃/TiO₂ представлены на рисунке 12 б-и. По изображениям видно, что морфология поверхности кальцийкарбонатной матрицы, загруженной НЧ методом АПРК, изменяется в зависимости от типа и концентрации НЧ TiO₂. Это наиболее заметно для композитов CaCO₃/TiO₂ с НЧ P25 анатаз+рутил, для которых с увеличением количества адсорбированного TiO₂ поверхность становится более развитой и шероховатой (рисунок 12 е-и).

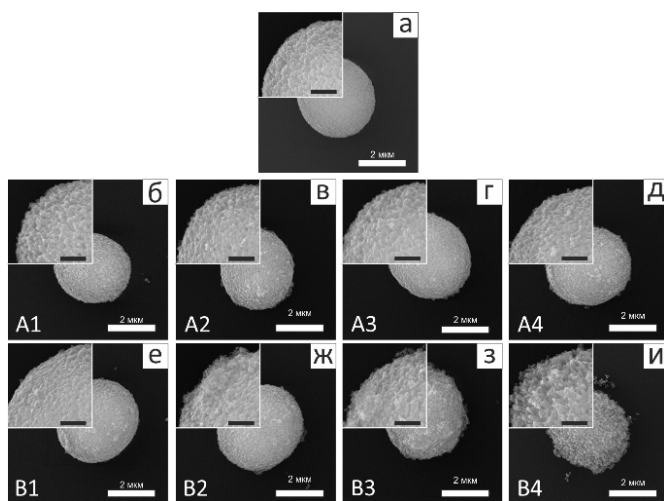


Рисунок 12. СЭМ-изображения исходных микрочастиц CaCO_3 (а), композитных микрочастиц $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ А1–А4 (б–д) и В1–В4 (е–и). Масштабный отрезок на вставках 500 нм.

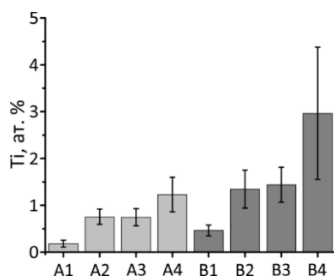


Рисунок 13. Относительное содержание атомов Ti в композитах $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$, определенное ЭДРС.

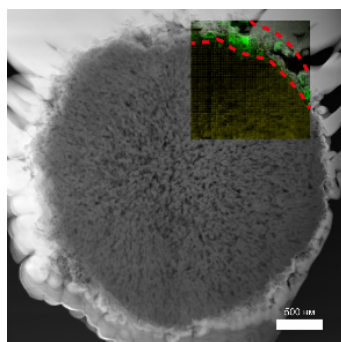


Рисунок 4. ПЭМ-ВР-изображение композита В4 с ЭДРС анализом (желтый цвет соответствует Ca K-линии, зеленый – Ti K-линии).

нок 14, область выделена красной пунктирной линией).

Фоторазложение низкомолекулярного красителя в растворе с использованием УФ-чувствительных ПЭ микроконтейнеров. На полученных композитных $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ микрочастицах (см. рисунок 12) методом последовательной адсорбции были сформированы ПЭ оболочки состава (ПАА/ПСС)₄. Данные ПЭ были выбраны благодаря стабильности образующегося ПЭ комплекса. После формирования оболочки CaCO_3 -матрицу удаляли растворением в 0.1 М HCl. В результате были получены ПЭ микроконтейнеры А_с1–А_с4 и В_с1–В_с4, СЭМ-изображения которых представлены на рисунке 15 б-и. По сравнению с контрольными контейнерами (рисунок 15 а), полученными с использованием исходных (без НЧ TiO_2) микрочастицах ватерита в качестве темплата, поверхность контейнеров с TiO_2 становится более шероховатой и внутри оболочек контейнеров видны агрегаты НЧ TiO_2 .

Содержание НЧ в каждом приготовленном образце было оценено с помощью ЭДРС (рисунок 13). Количество атомов Ti в образцах, содержащих НЧ Р25 анатаз + рутил (В1–В4), выше, чем в образцах, содержащих НЧ анатаза (А1–А4). Это может быть связано с меньшей стабильностью НЧ анатаза в водной среде (рисунки 7 и 8). Заметно, что количество атомов Ti в образцах А2 и А3 почти одинаковое (в пределах погрешности); аналогично и с образцами В2 и В3.

Изображения ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ-ВР) среза композитной $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ микрочастицы В4, совмещенное с ЭДРС-картой выделенной площади, представлено на рисунке 14. Показано, что НЧ TiO_2 в основном расположены в поверхностном слое 100 нм микрочастиц CaCO_3 , однако в некоторых областях глубина их проникновения достигает 400 нм (рисунок 14, область выделена красной пунктирной линией).

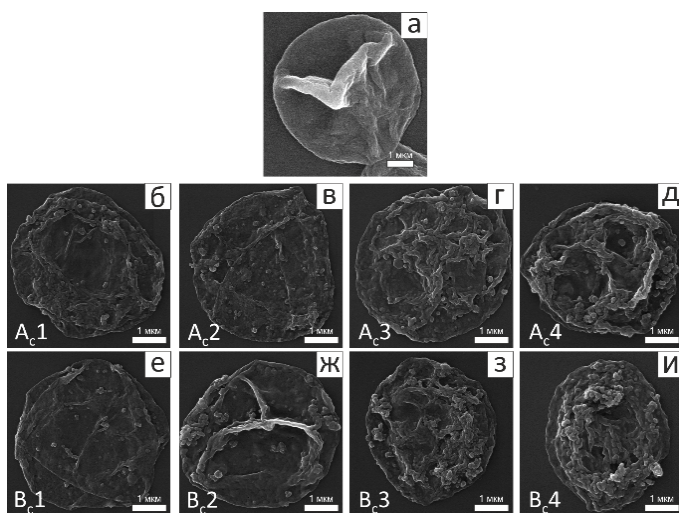


Рисунок 15. СЭМ-изображения контрольных ПЭ микроконтейнеров (а) и микроконтейнеров, сформированных на композитах $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$: Ас1–Ас4 с НЧ анатаза (б–д) и Вс1–Вс4 с НЧ P25 анатаз + рутил (е–и). Состав оболочки (ПАА/ПСС)₄.

загрузки и типа НЧ TiO_2 остается неизменной.

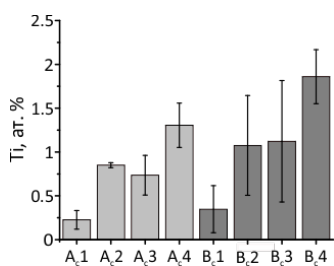


Рисунок 16. Относительное распределение атомов Ti в композитных ПЭ микроконтейнерах, определенное методом ЭДРС.

стижения адсорбционного равновесия в смеси. Кривые на рисунке 17 б,е демонстрируют скорость разложения красителя, в котором инкубировались ПЭ микроконтейнеры.

Заметно, что микроконтейнеры с одинаковым типом НЧ демонстрируют почти одинаковую фотокаталитическую активность, за исключением контейнеров с минимальным содержанием НЧ. Следует отметить, что микроконтейнеры с НЧ P25 анатаз + рутил обеспечивают более чем 50%-ную деградацию РБ после 3 ч инкубации в УФ-свете, тогда как инкубация контейнеров с НЧ анатаза в растворе красителя, привела только к 30%-ной деградации РБ за то же время. Это может быть связано с лучшей загрузкой контейнеров НЧ P25 анатаз + рутил.

Кинетика разложения красителя в водном растворе описывается уравнением Ленгмюра-Хиншелвуда, учитывающим адсорбцию разложившегося агента

Результаты СЭМ коррелируют с данными ЭДРС анализа, указывающими на рост количества атомов Ti в контейнерах с наибольшей шероховатостью поверхности (рисунок 16). Однако содержание Ti в полученных контейнерах ниже, чем в соответствующих композитах $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ (рисунок 13), что может быть связано с десорбцией некоторого количества НЧ TiO_2 во время формирования ПЭ оболочки. Тем не менее, общая тенденция в зависимости содержания атомов Ti от условий

Для оценки фотокаталитической активности полученных ПЭ микроконтейнеров была проведена их инкубация в растворе флуоресцентного красителя родамина Б (1 мг/мл) (РБ) с последующим облучением УФ-лампой со спектральным максимумом 367 нм. На рисунке 17 а,д показаны временная зависимость относительного изменения концентрации водного раствора РБ. Первая точка каждого графика соответствует оптической плотности свежеприготовленной смеси микроконтейнеров и РБ, в то время как нулевые точки были измерены через 30 мин инкубации без УФ-облучения для достижения адсорбционного равновесия в смеси. Кривые на рисунке 17 б,е демонстрируют скорость разложения красителя, в котором инкубировались ПЭ микроконтейнеры.

на поверхности катализаторов. При низкой концентрации красителя уравнение можно записать как кинетическую реакцию первого порядка:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt,$$

где C_0 – начальная концентрация красителя, C – измеряемая концентрация красителя, k – константа скорости псевдо-первого порядка, t – время разложения. На рисунке 17 в,ж показаны полулогарифмические графики зависимости C_0 от времени для микроконтейнеров с НЧ TiO_2 , построенные на основе измерений скорости разложения. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются прямой, которая подразумевает псевдо-первый порядок кинетики разложения красителя. На рисунке 17 г,з показано сравнение констант скоростей реакций ПЭ микроконтейнеров, содержащих различное количество и тип НЧ TiO_2 . Результаты указывают на большую фотокаталитическую активность контейнеров с НЧ Р25 анатаз + рутил по сравнению с контейнерами с НЧ анатаза. Также заметно, что микроконтейнеры, содержащие практически одинаковое количество НЧ TiO_2 (образцы Ас2/Ас3 и Вс2/Вс3), обладают схожими фотокаталитическими свойствами.

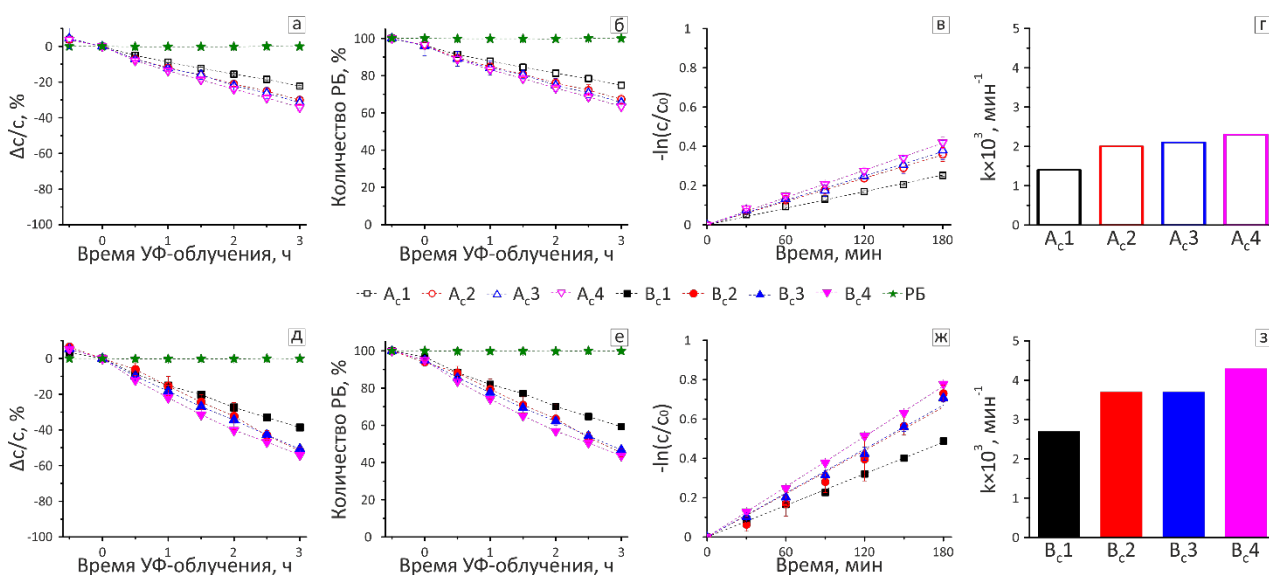


Рисунок 17. Относительное изменение концентрации $\Delta c/c$ (а, д) и количества (б, е) водного раствора красителя РБ, в котором инкубировали Ас1–Ас4 и Вс1–Вс4 микроконтейнеры при УФ-облучении; зависимости $-\ln(C/C_0)$ от времени (в, ж) и соответствующие константы скорости реакций (г, з) для микроконтейнеров Ас1–Ас4 и Вс1–Вс4.

Разложение флуоресцентного красителя в приповерхностной области УФ-чувствительных микроконтейнеров. С целью исследования возможности применения ПЭ микроконтейнеров с НЧ TiO_2 для разложения веществ, не способных проникнуть внутрь объема контейнеров и контактирующих в основном с их поверхностью, было изучено фотокаталитическое разложение в приповерхностной области. Для этого при формировании ПЭ оболочки на композитных

микрочастицах (см. рисунок 12) ПАА был заменен на ПАА, флуоресцентно меченный тетраметилродамин-Б-изотиоцианатом (ТРИТЦ-ПАА). Метка ТРИТЦ была выбрана благодаря высокой фотостабильности флуорофора в УФ-свете. В результате были получены микроконтейнеры А^с1–А^с4 и В^с1–В^с4 с (ПАА/ПСС)₃(ТРИТЦ- ПАА/ПСС) оболочками.

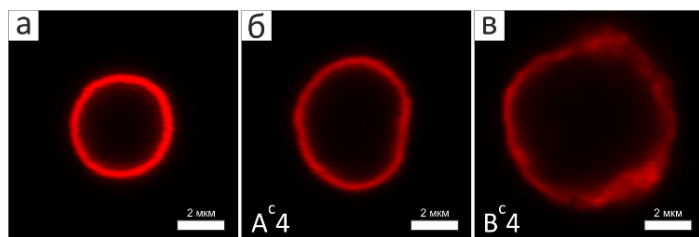


Рисунок 18. КЛСМ-изображения контрольных ПЭ микроконтейнеров (а) и микроктейнеров, сформированных на композитах $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$: А^с4 с НЧ анатаза (б) и В^с4 с НЧ Р25 анатаз + рутил (в). Состав ПЭ оболочки (ПАА/ПСС)₃(ТРИТЦ- ПАА/ПСС).

На рисунке 18 показаны флуоресцентные КЛСМ-изображения характерных ТРИТЦ-меченых микроконтейнеров (контрольных и содержащих максимальное количество НЧ TiO_2). Хорошо видна разница в размере и форме флуоресцентных микроконтейнеров, собранных на различных темплатах. Микрокон-

тейнеры, сформированные на исходных CaCO_3 частицах (рисунок 18 а), демонстрируют почти круглую форму и более выраженные флуоресцентные свойства. Контейнеры, сформированные на композитных $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ ядрах, являются менее сферическими и имеют больший размер. Разница в размере и форме контейнеров, собранных на частицах CaCO_3 и композитных ядрах $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$, может быть связана с различной шероховатостью поверхности темплата (рисунок 12 д,и). В свою очередь, контейнеры А^с4 с НЧ анатаза (рисунок 18 б) и В^с4 с Р25 анатаз + рутил (рисунок 18 в) также имеют различие в размере и форме, что может быть связано с различным содержанием НЧ. Композитные микрочастицы В4 с НЧ Р25 анатаз + рутил имеют более развитую поверхность, что приводит к формированию контейнеров неправильной формы. Это также может быть причиной неравномерной адсорбции флуоресцентно меченных молекул и, соответственно, неоднородной толщины оболочки контейнера (рисунок 18 в). Кроме того, исходные частицы CaCO_3 не являются монодисперсными. Флуоресцентные изображения, полученные при одинаковых параметрах съемки для всех типов микроконтейнеров, демонстрируют уменьшение флуоресцентного сигнала контейнеров с НЧ TiO_2 , что может быть связано с началом фотодеградации флуорофора.

Водную суспензию ТРИТЦ-меченых микроконтейнеров подвергали УФ-облучению лампой со спектральным максимумом 367 нм в течение 3 ч. Полученные данные о фотодеградации красителя в составе ПЭ оболочки показаны на рисунке 19. Кривые фотодеградации для всех флуоресцентных контейнеров с НЧ TiO_2 лежат ниже контрольной кривой (микроконтейнеры без НЧ TiO_2) со статистической достоверностью. Это указывает на существенное влияние НЧ TiO_2 на

процесс фотодеградаций. Заметно, что абсолютные значения относительного изменения концентрации разлагаемого флуоресцентного агента $\Delta c/c$ для всех ПЭ микроконтейнеров с НЧ Р25 анатаз + рутил (рисунок 19 б) выше, чем для микроконтейнеров с НЧ анатаза (рисунок 19 а).

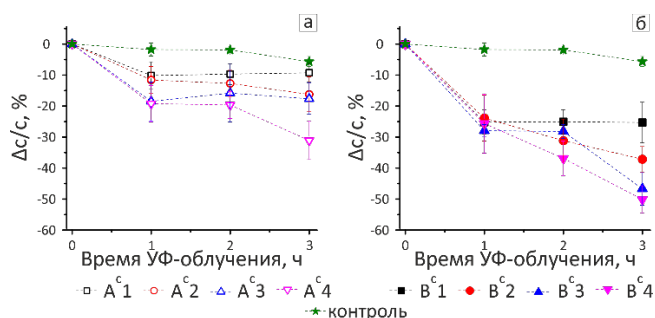


Рисунок 19. Относительное изменение концентрации разлагаемого флуоресцентного красителя в ТРИТЦ-меченых микроконтейнерах при УФ-облучении: микроконтейнеры А^с1 – А^с4 с НЧ анатаза (а); микроконтейнеры В^с1 – В^с4 с НЧ Р25 анатаз + рутил (б).

Значения $\Delta c/c$ находятся в диапазоне 10–30% для образцов А^с1–А^с4 и в диапазоне 25–50% для образцов В^с1–В^с4 при длительности УФ-воздействия от 1 до 3 ч. Это сопоставимо со скоростями разложения низкомолекулярного красителя РБ в объеме микроконтейнеров при наибольшем содержании НЧ TiO₂ (рисунок 17 а,д). Однако в случае разложения флуоресцентного красителя в приповерхностной области

УФ-чувствительных микроконтейнеров зависимость деградации от содержания НЧ более выражена, что обусловлено более высоким отношением концентраций красителя и НЧ, чем в случае разложения красителя в растворе.

УФ-чувствительные магнитные микроконтейнеры. Метод АПРК был использован для формирования композитных многофункциональных контейнеров, обладающих фотокаталитической активностью и магнитной чувствительностью. Для этого осуществлялась итеративная адсорбция НЧ Р25 анатаз + рутил (1 мг/мл, 1 цикл АПРК) и НЧ магнетита Fe₃O₄ (1 цикл АПРК). НЧ Р25 анатаз + рутил были выбраны на основании результатов предыдущих экспериментов.

СЭМ-изображение полученных композитных CaCO₃/TiO₂/Fe₃O₄ частиц (образец В3+Fe₃O₄) представлены на рисунке 20 а. Морфология поверхности данных частиц схожа с морфологией частиц В4, полученных при 2 циклах АПРК НЧ Р25 анатаз + рутил (см. рисунок 12 и). Анализ ЭДРС (рисунок 20 в) показывает относительно высокое содержание атомов Ti (около 5 ат. %) и Fe (около 4 ат. %) в композитных микрочастицах В3+Fe₃O₄.

Далее на композитных частицах В3+Fe₃O₄ были сформированы оболочки (ПАА/ПСС)₄, и получены микроконтейнеры В_с3+Fe₃O₄ (рисунок 20 б). Содержание атомов Ti и Fe в контейнерах В_с3+Fe₃O₄ составило ~ 1 ат. %, что значительно ниже, чем было в темплатных частицах В3+Fe₃O₄ (рисунок 20 в). Ранее для ПЭ микроконтейнеров с НЧ TiO₂ наблюдалась схожая картина (см. рисунки 13 и 16). Содержание атомов Ti в образце В_с3+Fe₃O₄ аналогично их содержанию в образце В_с3 (см. рисунок 16), сформированном при тех же условиях АПРК. Учитывая

содержание атомов Ti, эти контейнеры должны проявлять схожие фотокаталитические свойства.

Подвижность микроконтейнеров $\text{Vc3+Fe}_3\text{O}_4$ с НЧ TiO_2 и НЧ Fe_3O_4 в неоднородном магнитном поле постоянного магнита (300 мТл) представлена на рисунке 23. Эксперимент проводили аналогично эксперименту по оценке скорости седиментации НЧ TiO_2 (см. рисунок 7), за исключением того, что к гравитационному полю было добавлено магнитное поле, приложенное вдоль кюветы. Суспензия микроконтейнеров стала почти прозрачной примерно через 120 с после наложения магнитного поля благодаря локализации микроконтейнеров у стенки кюветы рядом с магнитом (рисунок 21).

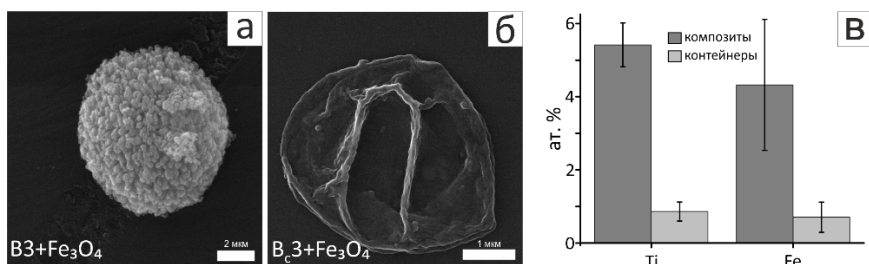


Рисунок 20. СЭМ-изображения композитной частицы $\text{Vc3+Fe}_3\text{O}_4$ (а) и ПЭ микроконтейнера $\text{Vc3+Fe}_3\text{O}_4$ (б); относительное распределение атомов Ti и Fe в композитных частицах $\text{Vc3+Fe}_3\text{O}_4$ и контейнерах $\text{Vc3+Fe}_3\text{O}_4$, измеренное с помощью ЭДРС (в).

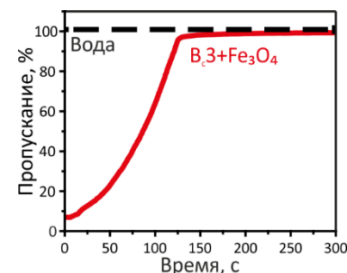


Рисунок 21. Зависимость пропускания водной суспензии микроконтейнеров $\text{Vc3+Fe}_3\text{O}_4$ с НЧ P25 анатаз + рутил и Fe_3O_4 в магнитном поле от времени.

Инкубация микроконтейнеров $\text{Vc3+Fe}_3\text{O}_4$ в растворе РБ проводилась для оценки фоторазложения красителя при УФ-облучении лампой со спектральным максимумом 367 нм. На рисунке 22 показано сравнение кривых относительного изменения концентрации и разложения РБ в процентах для ПЭ микроконтейнеров $\text{Vc3+Fe}_3\text{O}_4$ и Vc3 . Из полученных данных видно, что через 3 ч УФ-облучения снижение концентрации раствора РБ, в котором инкубировали микроконтейнеры $\text{Vc3+Fe}_3\text{O}_4$, вдвое меньше, чем в случае образца Vc3 .

Зависимости $-\ln(c/c_0)$ от времени (рисунок 22 в) хорошо аппроксимируются уравнением псевдо-первого порядка для деградации красителя в присутствии $\text{Vc3+Fe}_3\text{O}_4$ микроконтейнеров. Более низкое значение константы скорости реакции разложения при УФ-облучении водного раствора красителя РБ, в котором инкубировали микроконтейнеры $\text{Vc3+Fe}_3\text{O}_4$, по сравнению с контейнерами Vc3 , содержащими только НЧ P25 анатаз + рутил, свидетельствует о менее выраженных фотокаталитических свойствах микроконтейнеров $\text{Vc3+Fe}_3\text{O}_4$ (рисунок 22 г).

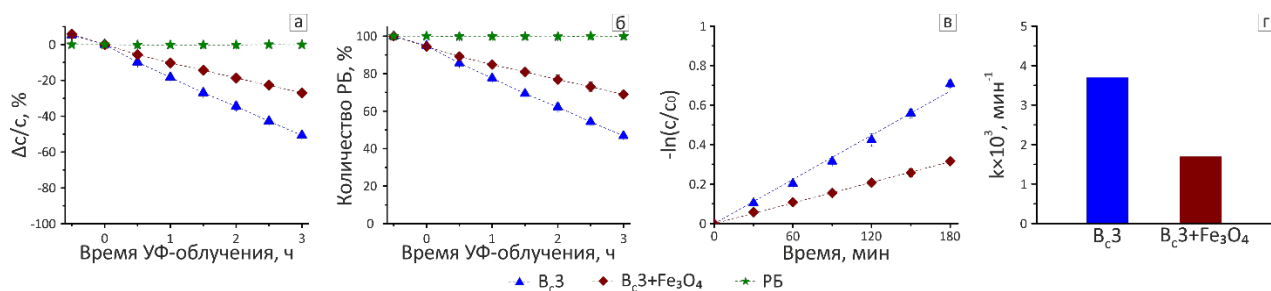


Рисунок 22. Относительное изменение концентрации $\Delta c/c$ (а) и количества (б) водного раствора красителя РБ, в котором инкубировали ПЭ микроконтейнеры B_c3 и B_c3+Fe₃O₄, при УФ-облучении; зависимости $-\ln(C/C_0)$ от времени (в) и соответствующие константы скорости реакций (г) для ПЭ микроконтейнеров B_c3 и B_c3+Fe₃O₄.

Снижение фотокаталитической активности ПЭ микроконтейнеров, содержащих и НЧ TiO₂, и НЧ Fe₃O₄, может быть обусловлено следующими причинами. Во-первых, НЧ Fe₃O₄ могут поглощать часть света и таким образом снижать фотокаталитическую эффективность микроконтейнеров. Во-вторых, НЧ Fe₃O₄ подвержены так называемому явлению фоторастворения, которое приводит к росту рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок в TiO₂.

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы, полученные в ходе выполнения диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические подходы для создания микроконтейнеров на основе наночастиц диоксида титана и полиэлектrolитных слоев, установлены закономерности их получения и свойств.
2. Установлено влияние степени покрытия поверхности наночастиц анатаза *n*-октадецилфосфоновой кислотой на возможность получения и устойчивость эмульсий Пикеринга. Показано, что устойчивые в течение 3 месяцев прямые эмульсии Пикеринга с размером коллоидосом 5.1 ± 0.5 мкм образуются при стабилизации наночастицами диоксида титана со структурой анатаза, поверхность которого на 35% покрыта молекулами *n*-октадецилфосфоновой кислоты. Продемонстрирована возможность нанесения на полученные коллоидосомы полиэлектrolитных слоев методом последовательной адсорбции.
3. Установлено, что наночастицы TiO₂ в составе микроконтейнеров на основе эмульсий Пикеринга и полиэлектrolитных слоев сохраняют свои фотокаталитические свойства. Показано, что модельный гидрофобный краситель Нильский красный, инкапсулированный в масляном ядре микроконтейнеров, разлагается под действием рассеянного УФ-света.
4. Получены композитные микрочастицы CaCO₃/TiO₂ методом адсорбции наночастиц TiO₂ на пористых микрочастицах CaCO₃ из пересыщенных растворов при кристаллизации водной дисперсионной среды. Установлено, что загрузка частиц CaCO₃ наночастицами P25 анатаз+рутил выше по сравнению с

наночастицами анатаза. Показано, что адсорбция наночастиц TiO_2 происходит в поверхностном слое (до 400 нм) пористой микрочастицы ватерита.

5. Продemonстрирована возможность использования композитных частиц $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ в качестве темплата для приготовления фоточувствительных полиэлектролитных микроконтейнеров. Установлено, что степень разложения флуоресцентного красителя родамина Б в растворе и в составе полиэлектролитной оболочки в виде тетраметилродамин-изотиоцианат-полиаллиламина в случае использования наночастиц P25 анатаз+рутил в качестве фоточувствительного компонента микроконтейнеров выше, чем в случае наночастиц чистой фазы анатаза.
6. С использованием адсорбции наночастиц TiO_2 и Fe_3O_4 на пористых микрочастицах CaCO_3 из пересыщенных растворов при кристаллизации водной дисперсионной среды созданы фоточувствительные полиэлектролитные микроконтейнеры, перемещающиеся под действием внешнего магнитного поля.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, включенных в перечень ВАК:

1. **П.А. Демина**, Д.О. Григорьев, Г.М. Кузьмичева, Т.В. Букреева. Создание капсул на основе эмульсий Пикеринга с оболочками из наночастиц диоксида титана и полиэлектролитных слоев // Коллоидный журнал. – 2017. – Т. 79 – No. 2 – С. 142–148.
2. **П.А. Демина**, Т.В. Букреева. Эмульсии Пикеринга, стабилизированные коммерческими наночастицами диоксида титана формы рутила и анатаза // Российские нанотехнологии. – 2018. – Т. 13 – No. 7-8 – С. 75–79.
3. S.V. German, M.V. Novoselova, D.N. Bratashov, **P.A. Demina**, V.S. Atkin, D.V. Voronin, B.N. Khlebtsov, B.V. Parakhonskiy, G.B. Sukhorukov, D.A. Gorin. High-efficiency freezing-induced loading of inorganic nanoparticles and proteins into micron- and submicron-sized porous particles // Scientific Reports, 8, Article number: 17763 (2018)
4. **P.A. Demina**, D.V. Voronin, E.V. Lengert, A.M. Abramova, V.S. Atkin, B.V. Nabatov, A.P. Semenov, D.G. Shchukin, T.V. Bukreeva. Freezing-induced loading of TiO_2 into porous vaterite microparticles: preparation of $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ composites as templates to assemble UV-responsive microcapsules for wastewater treatment // ACS Omega. – 2020. – V. 5 – No. 8 – P. 4115–4124.

Тезисы докладов:

5. **Demina P.A.**, Bukreeva T.V., Kuz'micheva G.M. Creation of polyelectrolyte microcapsules based on Pickering emulsions and nanosized titanium dioxide and aluminium oxide particles // XVI International Scientific Conference «High-Tech in

Chemical Engineering-2016» with elements of school of young scientists, Russia, Moscow, October 10-15, 2016, P. 214.

6. Т.В. Букреева, Т.Н. Бородина, **П.А. Демина**, Р.А. Акасов, Е.А. Марквичева, Д.О. Григорьев. Полиэлектролитные капсулы с жидким гидрофобным ядром: физико-химические принципы формирования и использование для доставки лекарств в раковые клетки // Первая Российская конференция «Физика – наукам о жизни», Россия, Санкт-Петербург, 12-16 сентября, 2016, С. 32.

7. **Демина П.А.**, Букреева Т.В. Микроконтейнеры для адресной доставки на основе нано-размерного диоксида титана // Наноматериалы и живые системы. Nanomaterials and living systems. NLS–2018: Материалы 5-й Международной научно-практической конференции. Конкурс докладов студентов, аспирантов и молодых ученых. 21–23 марта 2018 г., Россия, Казань: КГМУ, 2018, С. 16.

8. **P.A. Demina**, T.V. Bukreeva. Microcontainers based on polymers and titanium dioxide // 13th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials. NANOSMAT-Gdansk. Poland, Gdansk, September 11-14, 2018, P. 27.

9. **P.A. Demina**, D.V. Voronin, T.V. Bukreeva. UV-Vis Sensitive Microcontainers Based on Polyelectrolytes and Titanium Dioxide Nanoparticles // Saratov Fall Meeting-2019 «VII Symposium on Optics & Biophotonics», September 23-27, 2019, Saratov, Russia. <http://sfm.eventry.org/report/3850>

10. **P.A. Demina**, T.V. Bukreeva, M.V. Lomova. Freezing-induced loading of inorganic nanoparticles into porous mineral matrices // Saratov Fall Meeting-2020 «VIII Symposium on Optics & Biophotonics», September 29 – October 2, 2020, Saratov, Russia. <https://sfmconference.org/sfm/20/workshops/nanobiophotonics-xvi/preliminary/280/>