

ФАНО РОССИИ

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук*

**XII КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН**

ФИЗИКОХИМИЯ – 2017

5 – 7 декабря 2017

Тезисы докладов

Москва 2017

УДК 541.1
ББК 20
Ф50

Утверждено к печати Федеральным государственным бюджетным учреждением науки
Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук

Ф50 ФИЗИКОХИМИЯ – 2017: XII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 5-7 декабря, 2017. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2017. – 250с. ISBN 978-5-4465-1598-1

Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов – ежегодное научное мероприятие, организуемое и проводимое дирекцией, Советом молодых ученых, научно-образовательным комплексом и Ученым советом ИФХЭ РАН. Целью конференции является ознакомление молодых ученых с перспективами и новейшими достижениями фундаментальных и прикладных научных исследований по таким направлениям, как коллоидно-поверхностные явления и адсорбционные процессы, физикохимия нано- и супрамолекулярных систем, физико-химические проблемы коррозии и защиты от нее, электрохимия, защитные покрытия, кристаллизация, радиохимия и химия высоких энергий.

Конференция проводится в форме секционных заседаний по следующим направлениям: «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем»; «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика и адсорбционные процессы»; «Химия и технология радиоактивных элементов, радиоэкология и радиационная химия»; «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления»; «Электрохимия». Молодые ученые имеют возможность доложить результаты своей работы в форме устных докладов в ходе секционных заседаний. В рамках конференции проводится конкурс научных работ на соискание премий имени выдающихся ученых ИФХЭ РАН, а также конкурс научных работ участников конференции, по итогам которого присуждаются I и II места.

Научное издание

Подготовка материалов: *Т.А. Кулькова*
Дизайн обложки: *Н.А. Поляков*
Печать: *Д.Н. Тюрин*

Отпечатано в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

© Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук

Организаторы конференции:

Дирекция ИФХЭ РАН
Ученый совет ИФХЭ РАН
Совет молодых ученых ИФХЭ РАН
Научно-образовательный комплекс ИФХЭ РАН

Председатель конференции

академик А.Ю. Цивадзе

Заместители председателя:

д.х.н. А.К. Буряк
д.х.н. В.Н. Андреев
д.х.н. В.В. Арсланов
член-корреспондент РАН Л.Б. Бойнович
член-корреспондент РАН Б.Г. Ершов
д.х.н. Ю.И. Кузнецов
д.х.н. В.А. Котенев
к.х.н. А.В. Шокуров

СЕКЦИЯ
«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

*Председатель секции –
академик А.Ю. Цивадзе*

*ученый секретарь –
д.х.н. В.В. Арсланов,
д.х.н. В.А. Котенев*

УДК 544.72

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ АЛКИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ ДИТИА-АЗА-КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕМИЦИАНИНОВ¹

Александрова А.В.^{1,2}, Шокуров А.В.¹, Арсланов В.В.¹, Селектор С.Л.¹

¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,

119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, к. 4; e-mail: pcss_lab@mail.ru

² РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл, 9

Выявлено влияние длины алкильного заместителя краунсодержащих гемицианиновых хромомонофоров на их рецепторную функцию в монослоях на поверхности раздела воздух/вода.

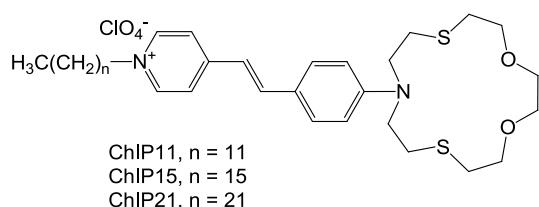


Рис. 1. Структура исследуемых краунсодержащих гемицианиновых хромомонофоров.

Поиск новых подходов к созданию эффективных сенсорных устройств для детектирования ионов тяжёлых металлов в водных средах – актуальная задача современной сенсорики. В данной работе изучены физико-химические и рецепторные свойства краун-замещенных алкилированных гемицианиновых

хромомонофоров ChIP11, ChIP15 и ChIP21, отличающихся друг от друга только длиной алкильного заместителя (Рис. 1). Спектрофотометрическое и спектрофлуориметрическое титрование растворов исследуемых хромомонофоров катионами ртути показало, что в растворенном состоянии все три соединения проявляют сходные рецепторные свойства, т.е. длина алкильного «хвоста» в составе молекулы на них практически не влияет. Установлено, что влияние длины алкильного заместителя гемицианинового хромомонофора на эффективность взаимодействий краун-эфирного фрагмента с катионами ртути в сжатом монослое, сформированном на поверхности деионизированной воды, также незначительно - все три соединения проявляют значимый спектральный отклик на присутствие катионов ртути в субфазе только при концентрации аналита $5 \cdot 10^{-4}$ М. Этот факт, как и относительно низкая чувствительность к катионам ртути, по-видимому, связаны с однотипной агрегацией "голова-к-хвосту", наблюдавшейся во всех исследуемых монослоях в этих условиях. Обнаружено, что предорганизация монослоев за счет инертных катионов бария приводит к различному увеличению эффективности взаимодействия исследуемых хромомонофоров с катионами ртути. Причём в случае

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 16-03-00538_а 13-03-12473-офи.

молекул с коротким алкильным «хвостом» (ChIP11) в результате предорганизации порог чувствительности снижается в пять раз, в случае ChIP15 - в 50 раз, а в случае ChIP21 - в 500 раз. Вероятно, эти различия связаны с эффектом увеличения времени удержания растворителя с ростом длины алкильных заместителей на начальной стадии формирования монослоя, что обеспечивает рост эффективности формирования агрегатов «голова-к-голове», которые обладают высокой доступностью по отношению к определяемым ионам на границе раздела воздух/вода.

УДК 544.7

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЕВ КОНДЕНСАТА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PBS С РАЗЛИЧНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Александров А.Е., Тамеев А.Р.

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: alexeyalex93@mail.ru*

Из-за узкого спектра люминесценции с широким спектром поглощения, высокой фотостабильности и возможности изменения длины волны люминесценции путем изменения размера нанокристалла коллоидные квантовые точки (КТ) являются перспективными материалами для использования в оптоэлектронных устройствах. Важным фактором достижения высокой эффективности таких устройств является производство слоев КТ с низкой плотностью дефектов и эффективным переносом носителей заряда, который в основном зависит от молекул органического лиганда, покрывающих поверхность КТ.

Квантовые точки (КТ) являются перспективным материалом для применения во многих оптоэлектронных устройствах, благодаря тому, что спектры поглощения и люминесценции зависят от размера КТ. Поверхность КТ покрыта органическими молекулами – лигандами, сформированными в процессе выращивания КТ. Состав и строение лигандов играют важную роль при создании твердого слоя конденсата КТ. Органические молекулы не должны образовывать высоких барьеров для туннелирования носителей заряда, но в то же время должны пространственно разделять КТ между собой. Так как перенос заряда внутри КТ происходит через «прыжковый» механизм [1], важным фактором, влияющим на электрофизические свойства тонких пленок КТ, является длина молекулы лиганда, которая определяет расстояние между КТ. Также необходима хорошая пассивация поверхности нанокристалла, для того чтобы избежать нескомпенсированных связей, которые могут образовывать ловушки для носителей заряда.

Цель работы состояла в изучении различных способов замены исходных молекул лигандов на поверхности КТ, а также их влияние на фотопроводимость слоев КТ. Использованные квантовые точки PbS были изготовлены методом коллоидной химии (условия) и была изготовлена серия образцов с различными замещенными лигандами и разными толщинами. Описание технологии замены лиганд приводится в статьях: [2,3].

Первоначально в результате синтеза поверхность КТ была покрыта слоем молекул олеиновой кислоты (ОК), длина которых составляет ~1,5 нм.

После замены поверхность КТ была покрыта слоем гидразина (0,5 нм) и 1,6-гександитиола (ГДТ) (~1 нм). Такой выбор обусловлен малой длиной молекул лигандов, а также высоким сродством тиольных групп к молекулам серы. Был произведен процесс замены лигандов, что подтверждается измерением вольт-амперных характеристик конденсаторов квантовых точек в виде тонких пленок толщиной 40-70 нм (рис.1). Видно (рис. 1), что под действием света значительно увеличилось значение тока в образцах с замененными лигандами, причем чем меньше длина молекулы лиганда, тем больше значение фототока.

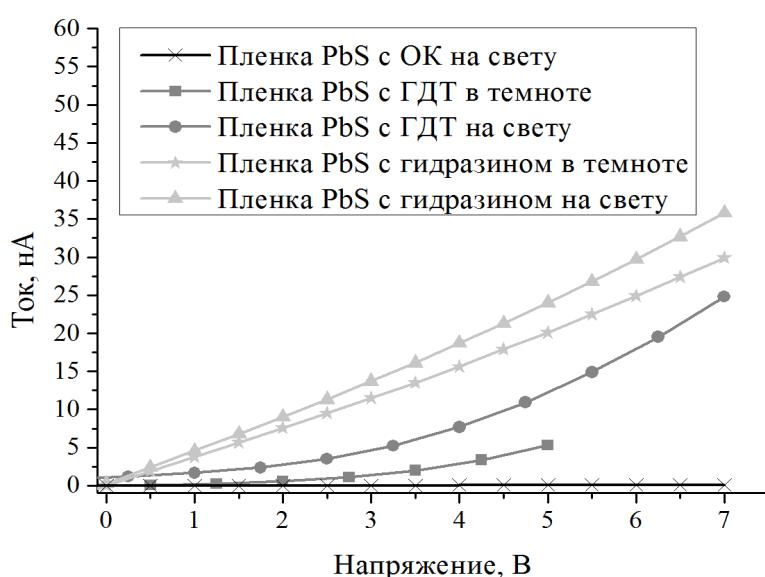


Рисунок 1. Вольт-амперные характеристики изготовленных структур на основе пленок КТ с различными лигандами на свету и в темноте.

Также факт замены подтверждают четырехзондовые измерения удельного сопротивления образцов тонких пленок. Как видно из Таблицы, с переходом на 1,6-гексантиол и гидразин удельное сопротивление образца уменьшается.

Таблица. Значение удельного сопротивления в образцах тонких пленок квантовых точек PbS.

Лиганд	Толщина, (нм)	Удельное сопротивление, ($10^4\text{Ом} \cdot \text{см}$)
Олеиновая кислота	48	20
1,6-гександитиол	40	7
Гидразин	50	8

Показано, что лиганды из относительно коротких молекул улучшают электрофизические свойства тонкой пленки КТ, что может позволит использовать слои конденсата КТ в тонкопленочных оптоэлектронных приборах.

Литература

1. *Y. Liu, M. Gibbs, J. Puthussery, S. Gaik, R. Ihly, H. W. Hillhouse, and M. Law*, “Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 1960–1969, 2010.
2. *J. M. Luther, M. C. B. Matt Law, Qing Song, Craig L. Perkins, and A. J. N. Nozik, and **, “Structural, optical, and electrical properties of self assembled films of PbSe nanocrystals treated with 1,2 ethanedithiol,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 2, pp. 271–280, 2008.
3. *M. H. Zarghami, Y. Liu, M. Gibbs, E. Gebremichael, C. Webster, and M. Law*, “P-type PbSe and PbS quantum dot solids prepared with short-chain acids and diacids,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 4, pp. 2475–2485, 2010.

УДК 544.015

РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ АМИННОГО ТИПА В ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЯХ

Ануфриенко Е.П., Чалых А.Е.

*Лаборатория структурно морфологических исследований ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский пр. 31, корп. 4
e-mail: korkers@bk.ru*

Проведено исследование растворимости и диффузии ингибиторов аминного типа в различных полимерных пленочных покрытиях. Рассчитаны концентрационные температурные зависимости трансляционных коэффициентов диффузии.

Среди функциональных добавок в пленочных полимерах, особое место занимают ингибиторы коррозии. В отличие от традиционных добавок модифицирующих механические свойства, улучшающие условия переработки, снижающие стоимость материала, ингибиторы коррозии выполняют роль носителя коррозии, присутствие которых в изолированном пространстве обеспечивает ингибирующий процесс коррозии изделия. Очевидно, что для ингибитора не принципиальный вопрос о термодинамической совместимости с полимером-носителем. Главное его способность к испарению, скорость которой связана с миграцией ингибитора в объем носителя.

Целью данной работы является изучение процессов диффузии и растворимости ингибиторов коррозии (ПЭПА, ДЭТА, ЭДА) в различных типах пленочного покрытия (ПЭ, СЭВА, ПЭТФ).

Растворимость и взаимодиффузию в системах исследовали методом оптической микроинтерферометрии. Измерения проводили на лазерном интерферометре ОДА-2 *in situ* в диапазоне температур от 20 до 280 °C. На рисунке 1 представлены типичные интерферограммы.

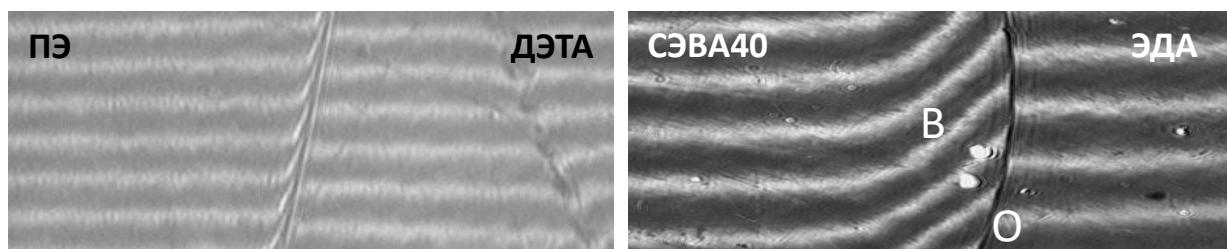


Рис.1 Интерферограммы зон взаимодиффузии исследуемых систем ПЭ – ДЭТА, СЭВА40 – ЭДА, при различных температурах. Где «О» – оптическая граница, «В» – зона взаимодиффузии.

Методика проведения экспериментов, обработки интерферограмм, построения концентрационных профилей и определения составов сосуществующих фаз не отличалась от традиционной (рис 2). Все эксперименты осуществляли в режиме ступенчатого нагревания и охлаждения, что позволяло получать воспроизводимую информацию о составах сосуществующих фаз.

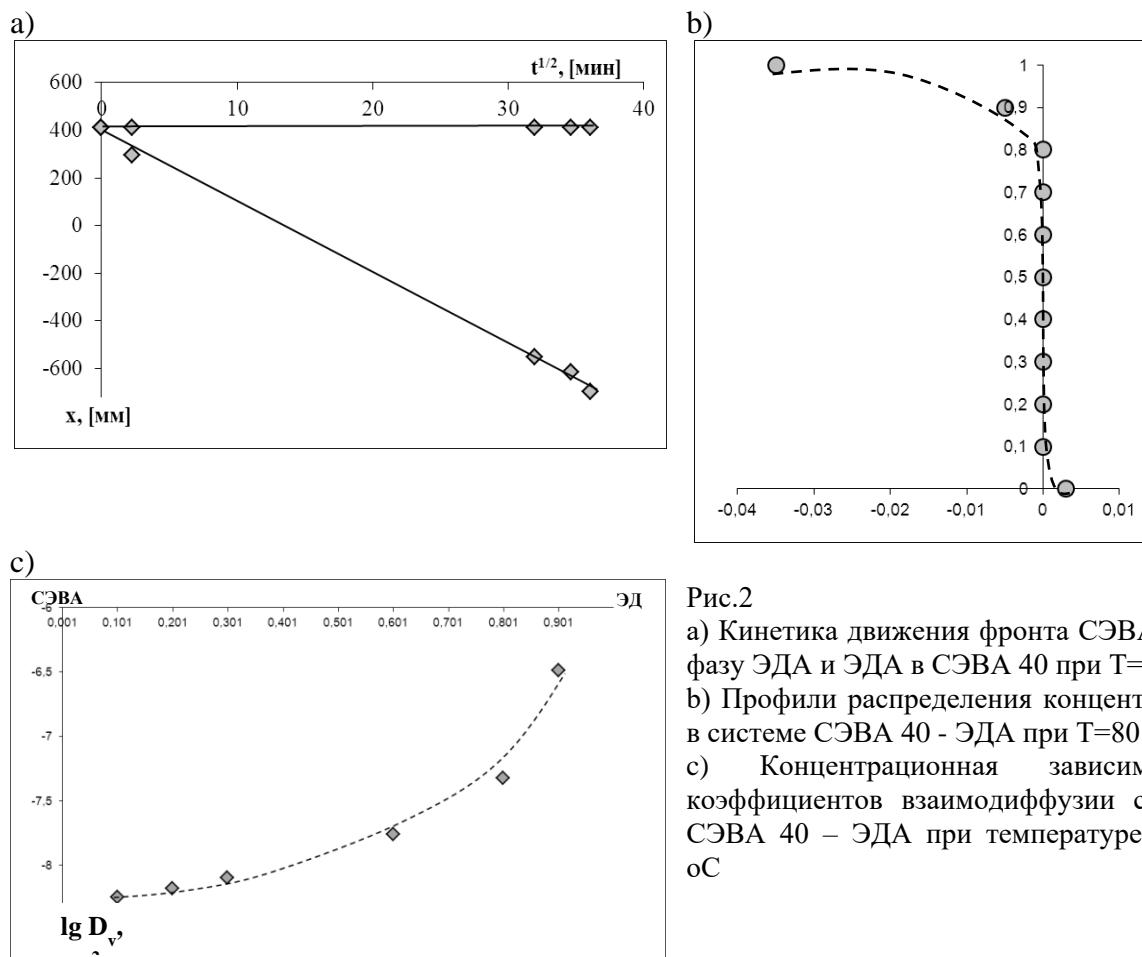


Рис.2

- а) Кинетика движения фронта СЭВА 40 в фазу ЭДА и ЭДА в СЭВА 40 при $T=80$ оС
 б) Профили распределения концентрации в системе СЭВА 40 - ЭДА при $T=80$ оС
 с) Концентрационная зависимостей коэффициентов взаимодиффузии систем СЭВА 40 – ЭДА при температуре $T=80$ оС

В работе были так же определены концентрационные, температурные зависимости трансляционных коэффициентов диффузии ингибиторов в полимерные матрицы, а также построены диаграммы фазовых состояний.

УДК 547.1

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЛИЗИРОВАННЫХ β - ИМИДАЗОЛИЛПОРФИРИНОВ¹

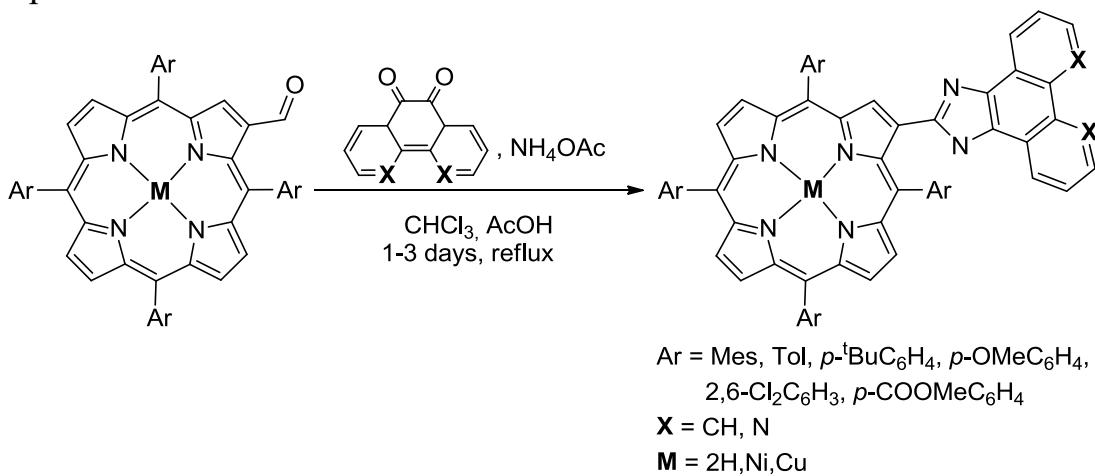
Воронова Т.В.,^{1,2} Бирин К.П.,¹ Горбунова Ю.Г.,¹ Цивадзе А.Ю¹.

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Ленинский просп, 31, корп 4; e-mail: kirill.birin@gmail.com

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Миусская пл, 9

Функционализированные порфирины к настоящему времени уже продемонстрировали свою перспективность в различных областях науки - от фотосенсибилизаторов до молекулярных устройств хранения информации. Модификация порфиринового макроцикла с введением периферийных полиароматических фрагментов различной природы позволяет управлять фотофизическими и электрохимическими свойствами получаемой молекулы порфирина. При этом одним из привлекательных методов функционализации порфиринов являются гетероциклические конденсации с участием легкодоступных предшественников. Актуальной задачей является разработка эффективных подходов к синтезу β -замещенных порфиринов, как моделей природных соединений.

В представленной работе нами изучена реакционная способность β -формил порфиринов в реакции гетероциклической конденсации Дебуса-Радзишевского на примере серии мезо-тетра-арилпорфиринов, содержащих заместители с различными электронными и стерическими характеристиками.



¹ Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-6536.2016.3).

В качестве карбонильных компонентов были использованы фенатрен- и фенантролин-дионы. Было показано, что реакционная способность формильной группы в β -положении порфиринового макроцикла аналогична реакционной способности типичных ароматических альдегидов. Показано, что в зависимости от природы заместителей и функциональных групп разработанный подход позволяет получать целевые β -имидаэозилпорфирины с выходами от 35% до 95%.

УДК 544

ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА

Дудочкина Д.П.¹, **Матвеев В.В.**¹, **Щербина А.А.**¹

¹ Лаборатория структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: sidorov@phyche.ac.ru

Основные измерения влияния плазменного травления на полимеры связаны с использованием гравиметрических методов, позволяющих получить информацию о скорости травления, которые традиционно используются для идентификации как механизма деструкции, так и формирования нанорельефа поверхности. Однако, предварительные исследования показали, что результаты плазмохимической модификации зависят от параметров плазмы ВЧ разряда, в частности энергетических характеристик плазмы.

Целью данной работы является исследование энергетических характеристик плазмы ВЧ-разряда и определение зависимости параметров плазмы от амплитуды ускоряющего напряжения (V, кВ).

Известны различные методики диагностики плазмы: оптические, спектроскопические, зондовые и т.д.[1]), однако в рамках данной работы использовался метод двойного зонда Ленгмюра.

Схема установки плазменного травления представлена на рис.1. Для создания плазмы был использован разряд Н-типа. В качестве источника разряда использовался ВЧ генератор мощностью 100Вт, частотой 10-12 МГц.

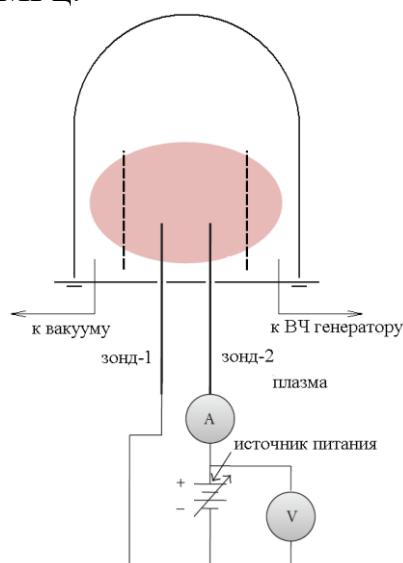


Рис. 1. Схема измерения параметров плазмы двойным зондом Ленгмюра

Электрическая схема измерений в разряде (рис.1) включает: двойной зонд, универсальный источник питания, микроамперметр и вольтметр. Зонды из молибденовой проволоки диаметром 0.8 мм и активной частью 6.9 мм располагались на расстоянии 10.5 мм друг от друга. При погружении в плазму вокруг зонда образуется двойной электрический слой (призондовый слой). Измерение давления осуществлялось терморезисторным вакуумметром ALCATEL ACR 1000. Амплитуда ускоряющего напряжения определялась с помощью осциллографа С1-73.

Получение вольт-амперной характеристики (ВАХ) зонда выполнялось при изменении потенциала зонда от -100 до 100 В

с шагом в 10 В. Для выявления зависимости ВАХ от значений амплитуды ускоряющего напряжения плазмы ВЧ разряда значения составляли от 800 до 480 В.

Типичная вольт-амперная характеристика представляет собой суперпозицию трех участков (рис.2).

Различия в наклонах участков ВАХ в области ионного тока (в области наибольших и наименьших значений напряжений)

следует соотнести с неэквивалентностью размеров зондов.

Полученные зависимости позволили определить температуру электронов T_e и концентрацию заряженных частиц n_e по ионному току насыщения. При этом предполагается максвелловская функция распределения электронов по энергиям.

Температура электронов T_e определялась методом эквивалентного сопротивления [1,2,3] согласно выражению:

$$T_e = -\frac{e}{k} \left[\frac{i_{i1} i_{i2}}{i_{i1} + i_{i2}} \frac{dU}{di_3} \right]_{i=0} \quad (1),$$

где e — заряд электрона, k — константа Больцмана, i_{i1} и i_{i2} — величины ионного тока насыщения, U — потенциал зонда относительно плазмы, i_3 — ток зонда.

При этом предполагалось, что наклон асимптот в области больших (по модулю) значений напряжений в первом приближении является линейным. Значения i_{i1} и i_{i2} определялись по пересечению асимптот соответствующих участков графика с осью ординат. Величина $\left. \frac{dU}{di_3} \right|_{i=0}$, называемая эквивалентным сопротивлением, определялась как наклон ВАХ при $i = 0$. Средняя энергия электронов Е рассчитывалась через полученные значения T_e . Для определения концентрации заряженных частиц (n_e) по ионному току насыщения использовалось усредненное по двум ветвям значение ионного тока:

$$I_{i0} = 0.61 n_e e A_z \sqrt{\frac{k T_e}{m_i}} \quad (2),$$

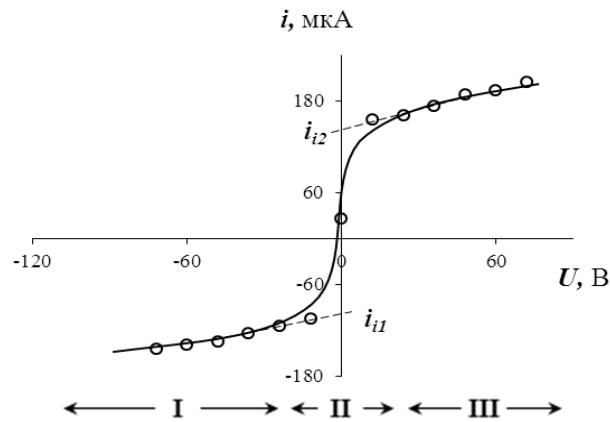


Рис. 2. Типичная ВАХ двойного зонда

где A_z — площадь поверхности зонда, m_i — масса ионов, n_e — концентрация электронов.

Полученные значения температуры электронов и концентрации заряженных частиц приведены в таб. 1. Можно видеть что, температура электронов и их концентрация в плазме возрастает с увеличением величины ускоряющего напряжения.

Табл.1. Параметры плазмы высокочастотного разряда

V, В	E, эВ	$n_e/10^{29}$, 1/м ³
800	8,3	2,42
640	8,2	1,31
480	6,3	1,03

Полученные данные будут использоваться в дальнейших исследованиях для выявления закономерностей влияния параметров ВЧ-плазмы на свойства модифицированных полимерных пленок.

Литература

1. Лебедев Ю. А., Электрические зонды в плазме пониженного давления // Институт нефтехимического синтеза им А. В. Топчиева РАН
2. Development of Simple Designs of Multitip Probe Diagnostic Systems for RF Plasma Characterization//The Scientific World Journal. 2014. 8 p
3. Sobolewski M. A. Measuring the ion current in high-density plasmas using radio-frequency current and voltage measurements. // Journal of Applied Physics. 2001 V. 90, N. 6, p. 2660–2671, 2001.

УДК 544.77

ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ И МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

**Ермакова Е.В.¹, Бессмертных-Лемён А.Г.², Гиляр Р.², Мейер М.²,
Райтман О.А.¹, Арсланов В.В.¹**

¹*Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем
ИФХЭ РАН, Москва, 119071, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

pcss_lab@mail.ru

²*Institut de Chimie Moleculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), CNRS, 21078
Dijon, Avenue Alain Savary – BP 47870, France*

В работе представлены сенсоры различных типов: от высокочувствительных до бытовых. Решаются задачи предорганизации дифильных модульных лигандов в монослоях на поверхности жидкости, переноса этих прекурсоров на твердые подложки и исследование функциональной активности рецепторных групп лигандов.

Решение проблем экологического и медицинского мониторинга требует создания сенсоров различных типов с высокими быстродействием и чувствительностью для определения токсикантов, которые, благодаря человеческой деятельности, широко распространены в различных объектах экосферы. Основная тенденция развития средств экологического контроля состоит в разработке «интеллектуальных» миниатюрных диагностических устройств, работающих в водных средах. Одним из перспективных направлений супрамолекулярной химии, позволяющим использовать лиганды с ограниченной растворимостью в воде, является создание информационных устройств на основе наноразмерных организованных систем.

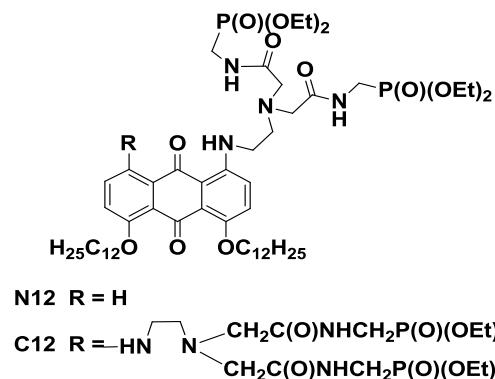


РИС. 1. СТРУКТУРА ЛИГАНДОВ С12 И Н12.

В данной работе представлены высокоэффективные сенсорные системы на основе организованных ультратонких пленок дифильных аминоантрахиноновых лигандов С12 и Н12 (Рис.1), функционализированных алcoxси группами – $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ и одной или двумя этоксифосфорильными группами на поверхности жидких и твердых подложек для обнаружения и количественного определения катионов ртути и меди в водных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-29-05272 и №17-53-16018) в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН.

растворах. Показано, что жидкостные и твердотельные тонкопленочные сенсоры, созданные с помощью техники монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджетт, способны селективно определять Hg^{2+} в водных растворах до 10^{-7} М [1].

На основе однослойной пленки Ленгмюра-Блоджетт, закрепленной на золотой поверхности ППР-чипа с помощью разреженного самоорганизованного монослоя октантиола, созданы высокочувствительные сенсоры с регистрацией сигнала методом поверхностного плазмонного резонанса (ППР) для селективного определения катионов Hg^{2+} и Cu^{2+} в водной среде с концентрацией до 10^{-11} М и 10^{-15} М, соответственно [2]. Для быстрого полуколичественного определения катионов ртути и меди на бытовом уровне разработаны полимерные пленки и тест-полоски [1].

Литература:

1. V. Arslanov, E. Ermakova, J. Michalak, A. Bessmertnykh-Lemeune, M. Meyer, O. Raitman, V. Vysotskij, R. Guilard, A. Tsivadze, Colloids and Surfaces A, 2015, 483, 193-203.
2. E. Ermakova, O. Raitman, A. Shokurov, M. Kalinina, S. Selector, A. Tsivadze, V. Arslanov, M. Meyer, A. Bessmertnykh-Lemeune, R. Guilard, Analyst, 2016, 141, 1912-1917.

УДК 541.18

ЭПОКСИАМИННЫЕ КОМПОЗИЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НИТРИДОМ ТИТАНА¹

Жаворонок Е.С.¹, Панов А.В.¹, Сенчихин И.Н.²

¹ Московский технологический университет (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), кафедра биотехнологии и промышленной фармации

119571, проспект Вернадского, д.86, Москва, Россия

² Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: isenchikhin.ras@gmail.com

Полимерные нанокомпозиты – материалы, обладающие комплексом уникальных свойств, выгодно отличающих их от систем с дисперсными наполнителями той же природы. В связи с этим разработка методов получения и исследования свойств таких систем является актуальным направлением, представляющим как научный, так и практический интерес.

В настоящей работе обсуждаются методы получения стабильных систем на основе наночастиц TiN (производство «Плазмотерм», 40-60 нм) и смесей эпоксидных олигомеров разной природы (дианового Epikote 828 с $M_n=375$ Да и алифатических Лапроксида 703 и 702 с $M_n=732$ и 961, соответственно) в широком диапазоне соотношений олигомеров. Деагломерацию и диспергирование наночастиц нитрида титана в смесях эпоксидных олигомеров осуществляли с использованием погружного диспергатора IKA N10. Размер частиц в полученном составе контролировали методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano (Malvern, Великобритания) при 23 °C, учитывая вязкость среды. Получены данные о стабильности получаемых нанодисперсий при различных значениях температуры. Обсуждаются методы введения в полученные композиции олигомерного диамина для последующего формирования пространственно-сшитого полимерного материала. Проанализирована эволюция температуры стеклования при формировании сшитого нанокомпозита для различных значений объемной доли наночастиц TiN в системе.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 15-08-02351_а.

Экспериментальная часть работы была выполнена на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

УДК 544.77

ПОЛУЧЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЕВ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ¹

Звягина А.И. ¹, **Аверин А.А.** ², **Тамеев А.Р.** ³, **Малов В.В.** ³,
Баранчиков А.Е. ⁴, **Ежов А.А.** ⁵, **Гришанов Д.А.** ⁴,
Ермакова Е.В. ¹, **Арсланов В.В.** ¹, **Калинина М.А.** ¹

¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: pcss_lab@mail.ru

² Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4,

³ Лаборатория электронных и фотонных процессов
в полимерных наноматериалах ИФХЭ РАН,

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4,

⁴ ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

⁵ Физический факультет МГУ, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

В работе предложен новый метод получения проводящих ультратонких покрытий, основанный на самосборке оксида графена на межфазной границе масло/вода с последующим переносом полученных слоев на твердые гидрофобные или гидрофильные подложки и восстановлением под действием микроволнового излучения.

Графен является двумерным углеродным материалом с исключительными физическими свойствами, которые могут лежать в основу многих прорывных технологий в самых различных областях современной науки и техники. В то же время практическое использование графена ограничено сложностью создания протяженных покрытий хорошего качества и большого размера (более 1 см²). Существующие на данный момент методы получения графеновых покрытий имеют ряд недостатков, в частности, низкую производительность, в случае механической эксфолиации, и необходимость использовать специфические субстраты (Cu, Au, Ni) при химическом осаждении из газовой фазы.

Альтернативной стратегией создания проводящих покрытий на основе графеновых материалов является получение ультратонких слоев и монослоев оксида графена (ОГ) с последующим их восстановлением. Несмотря на то, что при восстановлении кислород «уходит» в виде моно- или диоксида углерода, оставляя в структуре ОГ дефекты, уменьшающие электропроводность материала по сравнению с графеном, полученным методом эксфолиации, существенное удешевление процедуры нанесения и возможность использования широкого спектра материалов в качестве

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 16-13-10512.

подложек делает его перспективным для практического использования. Основная проблема, возникающая при создании таких пленок, состоит в сложности получения однородных покрытий, в которых, с одной стороны, листы ОГ должны быть расположены на достаточно близком расстоянии, чтобы обеспечить протекание тока, а с другой – не давать сильного перекрывания, увеличивающего сопротивление на стыках частиц. Формирование монослоев оксида графена на поверхности раздела фаз воздух/вода с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт позволяет получать однослойные покрытия высокого качества, однако, такой подход требует специального оборудования, больших экспериментальных усилий и его трудно масштабировать для практических приложений. Таким образом, разработка технологичного метода получения однородных покрытий ОГ является актуальной проблемой, затрагивающей целый ряд научных областей.

Не менее важной задачей является поиск методов восстановления ОГ. В настоящее время разработано два основных подхода к восстановлению ОГ: (1) термический, требующий длительной обработки при температуре $>800^{\circ}\text{C}$, и (2) химический, при котором возможно загрязнение образца продуктами реакции.

В свете описанных проблем, целью работы стала разработка экспериментально простой стратегии получения однородных ультратонких покрытий ОГ на подложках различной природы и поиск способа их быстрого восстановления.

Для получения однородных слоев ОГ на твердых подложках был использован подход, основанный на самосборке адсорбционных слоев ОГ

на межфазной границе между колloidным раствором ОГ и органическим растворителем с последующим переносом полученных пленок на твердые поверхности различной природы. Для переноса слоев ОГ на гидрофильные подложки (кремний, кварц) в качестве органической

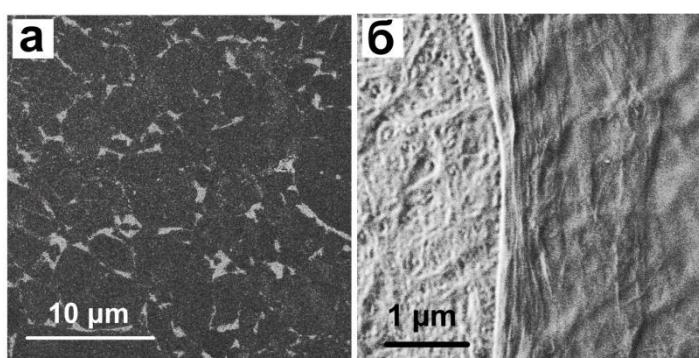


Рис. 1. а) монослой оксида графена на поверхности кремния, б) край полислойной пленки оксида графена на поверхности тефлона.

фазы использовали н-гексан. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии было установлено, что плотность упаковки и толщина слоя ОГ зависит от концентрации гидрозоля и времени формирования адсорбционного слоя. Оптимальное соотношение этих

параметров позволяет получать однослойные пленки ОГ с необходимой плотностью упаковки листов (Рисунок 1а).

Для формирования покрытий ОГ на гидрофобной поверхности, например, тефлоне, в качестве органической фазы использовали хлороформ. Исследование полученных пленок методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии показало, что при переносе на такие подложки оксид графена формирует полислойные пленки с закрученными, наподобие пергамента, краями (Рисунок 1б). Такая структура слоя позволяет минимизировать контакт гидрофильного ОГ с гидрофобной поверхностью тефлона.

Для восстановления ультратонких покрытий ОГ на твердых подложках было использовано микроволновое излучение, источником которого служила бытовая микроволновая печь Panasonic с выходной мощностью 1000 Вт. Это технически простой и химически чистый метод, позволяющий существенно сократить время восстановления слоев по сравнению с термической обработкой. Несмотря на то, что в литературе встречаются работы по восстановлению объемных образов ОГ с помощью микроволнового излучения, для ультратонких пленок этот подход используется впервые. Измерение электропроводности полученных пленок показало, что предложенный подход действительно позволяет получить восстановленный оксид графена, степень восстановления которого зависит от материала подложки и возрастает в ряду тефлон < кварц < кремний. По всей видимости, эффективность восстановления определяется способностью материала поглощать микроволновое излучение, которая также возрастает согласно приведенному выше ряду.

Таким образом, разработанная стратегия получения ультратонких пленок восстановленного оксида графена имеет ряд преимуществ по сравнению с существующими методами, поскольку позволяет получать однородные покрытия высокого качества и большой площади с помощью технически простой процедуры. Описанный подход может быть успешно применен для создания проводящих покрытий на твердых подложках различного назначения.

УДК 544

ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ДИФИЛЬНОГО СПИРООКСАЗИНА В РАСТВОРАХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Ивахненко А.А.¹, Волошин Н.А.², Арсланов В.В.³, Райтман О.А.³

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., 9

² НИИ ФОХ ЮФУ, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Ставки, 194/2

³ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, pcss_lab@mail.ru

В работе представлены результаты изучения физико-химических свойств нового дифильного спирооксазина в растворах и в двумерном конденсированном состоянии. Показано, что изучаемое соединение проявляет фотохромизм в монослоях на поверхности водных субфаз.

В настоящее время наблюдается прогрессирующее внимание исследователей к поиску новых фотохромных систем с одной стороны, а с другой - к детальному изучению природы фотохимических превращений соединений известных классов и, в частности, спироциклического типа. Спироциклические соединения представляют собой уникальные молекулярные системы, способные, благодаря своему строению, к резкому изменению физико-химических свойств в результате фотопреакции, что открывает широкие перспективы для их применения. В то же время, интенсивные исследования последних десятилетий в области организованных молекулярных ансамблей внесли существенный вклад в разработку принципов создания молекулярных устройств и функционализованных органических поверхностей. Важнейшим классом органических фотохромов являются спиропираны и их производные спиронафтосазины, обладающие высокой термической стабильностью, и узкой полосой поглощения и проявляющие фотохромные свойства в растворах, полимерных матрицах, самоорганизованных монослоях. Метод монослоев Ленгмюра является достаточно наглядным методом изучения строения мономолекулярных слоев на межфазной границе воздух-вода, а основой применения этого метода и техники Ленгмюра-Блоджетт является возможность сборки многослойных планарных структур с управляемыми толщиной пленки и ориентацией молекул в слоях. К преимуществам таких систем следует отнести устойчивость к механическим, термическим и химическим воздействиям, однако свойства спирооксазинов в монослоях и ПЛБ практически не изучены. В связи с этим, в настоящее время исследования монослоев Ленгмюра оптических фотохромов направлены на установление связи между строением этих систем и эффективностью фотохимических превращений в них.

В настоящей работе представлены результаты изучения фотохромных свойств растворов нового дифильного спирооксазина CHO 149, а также пленок этого соединения на границе раздела воздух/вода с помощью метода монослоев Ленгмюра и оптоволоконной спектрофотометрии. Проведены сравнительные исследования фотохромизма CHO149 в ацетонитриле, хлороформе и на поверхности водной субфазы. Выявлены кинетические закономерности фотопревращений этого соединения под действием УФ-облучения и темновой релаксации. Анализ изотерм сжатия показал, что при облучении монослоя CHO149 ультрафиолетовым светом ($\lambda=365\text{nm}$) площадь, занимаемая молекулой фотохрома на поверхности воды, увеличивается, что свидетельствует о сохранении спиронафтоксазином своих фотохромных свойств при переходе из растворов в двумерное конденсированное состояние. Данный факт свидетельствует о потенциальной возможности применения монослоев из спиронафтоксазинов в качестве рабочих элементов молекулярных механизмов.

УДК 544

МОНОСЛОИ НА ОСНОВЕ НОВОГО ДИФИЛЬНОГО СПИРОПИРАНА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА

**Ивахненко Д.А.¹, Любимов А.В.², Любимова Г.В.²,
Зайченко Н.Л.², Арсланов В.В.³, Райтман О.А.³**

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., 9

² ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

³ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, pcss_lab@mail.ru

В работе представлены результаты изучения фотохромных свойств нового дифильного спиропирана в растворах и на границе раздела воздух/вода. Показано, что изучаемое соединение сохраняет свою бистабильность при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние.

Синтез и исследование новых фотохромных материалов, способных обратимо менять спектр поглощения и другие физико-химические характеристики под действием активирующего электромагнитного излучения различного спектрального состава, представляют интерес для областей молекулярной электроники, поскольку подобные соединения могут быть использованы для создания элементов оптической памяти и молекулярных переключателей, трехмерных оптических устройств для хранения информации, фотоуправляемых магнетиков, а также могут найти применение в активных элементах молекулярных компьютеров. Спироциклические соединения являются одним из наиболее перспективных и широко изучаемых классов фотохромов, способных при действии на них активирующего излучения образовывать окрашенную открытую форму, от стабильности которой зависит фоточувствительность и другие рабочие характеристики системы. Спиропираны и их производные стоят первыми в ряду фотохромных и термохромных соединений, благодаря их высокой квантовой эффективности в реакции фотоизомеризации и высокому выходу фотоиндуцированной мероцианиновой формы.

Метод монослоев Ленгмюра и техника Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) обеспечивают возможность сборки многослойных планарных структур с управляемыми толщиной пленки и ориентацией молекул в слоях. Способность управлять свойствами пленок ЛБ с помощью внешних воздействий является одним из ключевых моментов при разработке молекулярных машин и механизмов, наноразмерных устройств, ультратонкой оптоэлектроники и т.д. В это контексте, благодаря активному развитию ультратонких оптоэлектронных устройств,

значительное внимание уделяется изучению свойств монослоев из фотохромных соединений. Так основные усилия в исследованиях монослоев из спиропиранов направлены на установление связи между структурной организацией таких систем и эффективностью фотохимических реакций в них. Спиропираны обладают узкой полосой поглощения, высокой термической стабильностью, и проявляют фотохромизм в растворах, и полимерных матрицах. Однако свойства данных соединений на поверхности раздела фаз практически не изучены.

В настоящей работе представлены результаты изучения фотохромных свойств мономолекулярных пленок 1'3'-дигидро-1'-гексадецил-3'3'-диметил-6-нитроспиро[2Н-бензопиран-2,2'-(2Н)индола] (SP1) на границе раздела фаз с помощью метода монослоев Ленгмюра и оптоволоконной спектрофотометрии. Проведены сравнительные исследования изменения свойств SP1 при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние. Установлено, что SP1 в спироформе не образует устойчивых монослоев на водной субфазе, в то время как мероцианиновая форма этого соединения полностью растекается по поверхности воды и формирует истинный моносвой. Кроме того, показано, что при переходе из растворенного состояния в планарное у изучаемого вещества резко возрастает склонность к агрегированию, что подтверждается появлением и ростом полосы поглощения в области 640 нм. Разбавление молекул SP1 цетиловым спиртом позволяет понизить степень агрегации этого соединения в монослое и добиться полного растекания спиропирана по поверхности воды с одновременным сохранением фотохромных свойств вещества в планарном состоянии.

Таким образом доказано, что при переходе в планарное состояние спиропиран сохраняет свои фотохромные свойства, что открывает широкие перспективы использования соединений данного класса в качестве рабочих элементов молекулярных механизмов.

УДК 544

КОМПЛЕКСЫ ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИФЕНА С СУЛЬФОКИСЛОТНЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ¹

Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Некрасов А.А.

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 199071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: KabanovaVar@gmail.com*

В работе показано влияние химической структуры и формы сульфокислотного полиэлектролита на кинетику электрохимической полимеризации 3,4-этилендиокситиофена, свойства и возможности применения в качестве анодных буферных слоев в органических солнечных элементах.

Методом электрохимической полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) в присутствии различных полимерных сульфокислот и их натриевых солей были получены пленки поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ). Синтез проводился в трех режимах: циклирования потенциалов, гальваностатическом и потенциостатическом.

Процесс синтеза сопровождался регистрацией электрохимических характеристик и оптических спектров поглощения формирующихся слоев. После окончания полимеризации, полученные пленки были исследованы методами УФ-, видимой и ближней ИК-спектроскопии и атомной силовой микроскопии.

Установлено, что полимеризация ЭДОТ в присутствии полимерных сульфоэлектролитов происходит с большей скоростью и при меньших потенциалах, чем в присутствии H_2SO_4 , благодаря предварительной ассоциации ЭДОТ с полиэлектролитами за счет гидрофобных взаимодействий. Синтез комплексов ПЭДОТ в присутствии солей поликислот проходит медленнее, чем в присутствии полимерных сульфокислот.

Полученные данные показали, что при синтезе ПЭДОТ в присутствии гибкоцепных полимерных сульфокислот и солей всех исследованных поликислот происходит образование цепей ПЭДОТ с высокой степенью делокализации заряда. Оптические и электрохимические свойства такого полимера характерны для ПЭДОТ, полученного в органических средах. В присутствии жесткоцепных полимерных сульфокислот происходит формирование цепей с высокой локализацией заряда, что подтверждается отсутствием полосы поглощения

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Научный проект № 15-13-00170).

биполярной окисленной формы ПЭДОТ (Рисунок). По-видимому, в этом случае формируется полимер, образованный короткими цепями. Причиной этого могут быть специфические внутри- и межмолекулярные взаимодействия в полиэлектролите, которые приводят к неполной компенсации заряда растущих цепей ПЭДОТ.

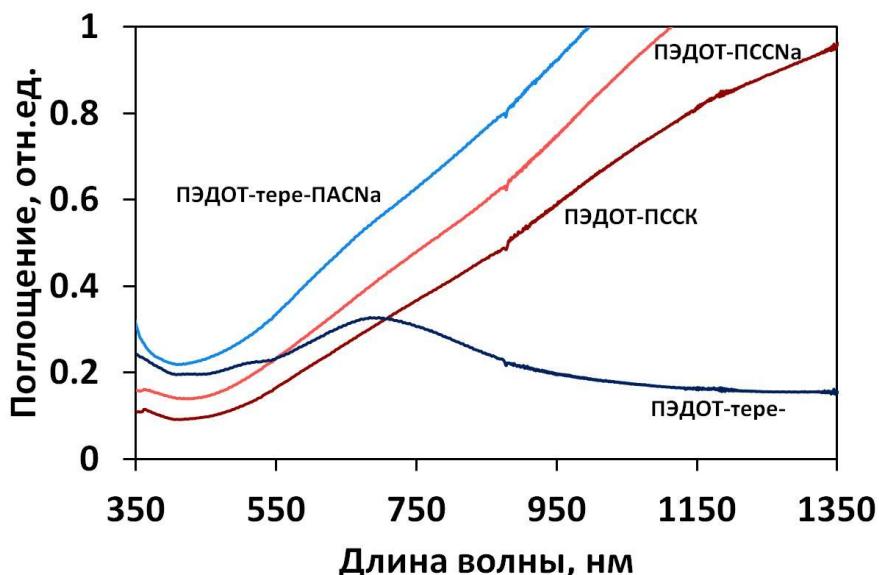


Рисунок. Спектры пленок комплексов ПЭДОТ с полимерными сульфоэлектролитами

При использовании полученных пленок ПЭДОТ в качестве анодных буферных слоев (АБС) в органических солнечных элементах (ОСЭ) обнаружено, что низкая степень делокализации заряда для ПЭДОТ, синтезированного в присутствии жесткоцепных поликислот, препятствует эффективной работе пленок в качестве анодных буферных слоев таких устройств. В то же время, пленки ПЭДОТ с высокой степенью делокализации заряда демонстрируют лучшие характеристики (Таблица), что позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для применения в качестве компонентов фотovoltaических устройств.

Таблица. Основные характеристики ОСЭ структуры ITO/АБС/P₃HT:PC_{7,1}BM/LiF/Al с АБС на основе комплексов ПЭДОТ-полиэлектролит.

АБС	J _{кз} , мА/см ²	U _{оп} , В	FF, %	КПД, %
ПЭДОТ-ПССК	7,1	0,52	51,1	1,89
ПЭДОТ-ПССНа	6,2	0,55	52,5	1,79
ПЭДОТ-ПАМПСК	6,1	0,50	43,8	1,63
ПЭДОТ-ПАМПСНа	7,1	0,52	51,7	1,93
ПЭДОТ-изо-ПАСК	6,3	0,28	27,6	0,49
ПЭДОТ-изо-ПАСНа	6,1	0,55	47,8	1,61
ПЭДОТ-тере-ПАСК	7,2	0,33	21,6	0,51
ПЭДОТ-тере-ПАСНа	6,7	0,51	31,6	1,07

УДК 547

Pd(II)-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ-МИЯУРА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ АРИЛВИНИЛХЛОРИНОВ¹

Кожемякин Г.Л., Беляев Е.С., Лонин И.С., Цивадзе А.Ю.

Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, 119071, Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: g.l.kozhemyakin@gmail.com

Благодаря своим уникальным спектральным и электрохимическим свойствам природные хлорины могут быть использованы в качестве фотосенсибилизаторов для медицинских целей, сенсоров различного назначения, а также как активные элементы солнечных батарей. Хлорофиллы обладают интенсивным поглощением в длинноволновой области видимого света (полоса Q_y). Её положение в спектре зависит от дипольного момента переходного состояния вдоль оси у тетрапиррольного макроцикла, поэтому модификация С3-положения позволяет настраивать оптические свойства молекулы.

В настоящей работе предложен новый подход к синтезу производных природных хлоринов, содержащих ароматические заместители в С3-положении с использованием реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура. Ключевым соединением является эфир бороновой кислоты (**3**), который был получен исходя из бромида пирофеофорбиида *a* (**1**) [1,2]. Однако наибольшего выхода продукта реакции борилирования удалось добиться при использовании Zn(II)-комплекса (**2**) и $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ в качестве катализатора (рисунок 1).

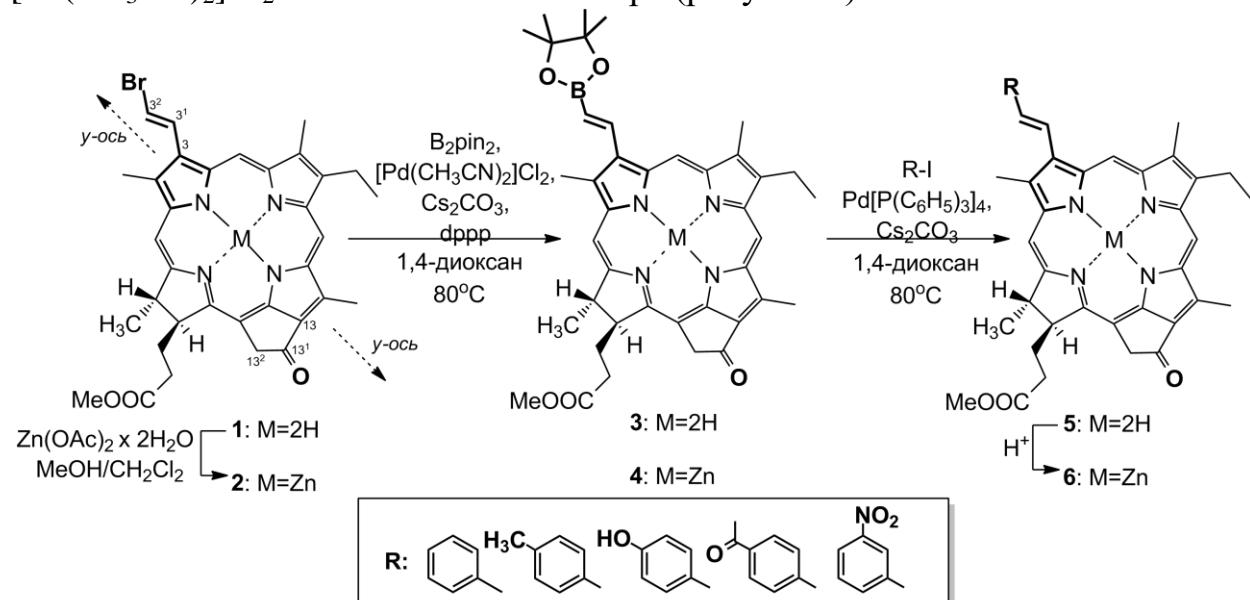


Рис 1. Схема синтеза Zn(II)-комплекса метилового эфира (*E*)-3²-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан-2-ил)пирофеофорбиида *a* и его реакционная способность в Pd(II)-катализируемой реакции Сузуки.

Предложенный подход значительно расширил возможности введения винильной группы по сравнению с ранее известными методами, основанными на реакциях конденсации труднодоступных производных хлорофилла *d*.

Строение всех полученных соединений было подтверждено методами масс-спектрометрии, ЭСП и ЯМР спектроскопии.

Литература

1. *Lonin I.S.; Kuzovlev A.S.; Belyaev E.S.; Ponomarev G.V.; Koifman O.I. and Tsivadze A.Yu.* // J. Porphyrins Phthalocyanines, **2014**, 18, 123-128.
2. *Lonin I.S.; Belyaev E.S.; Tafeenko V.A.; Chernyshev V.V.; Savinkina E.V.; Ponomarev G.V.; Koifman O.I. and Tsivadze A.Yu.* // Macroheterocycles, **2015**, 8, 4, 366-370.

УДК 544.72

**РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРАУН-ЗАМЕЩЕННОГО
БИС-ФТАЛОЦИАНИНА ЕВРОПИЯ В МОНОСЛОЯХ
ЛЕНГМЮРА НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНОЙ СУБФАЗЫ**

**Кудинова Д.С.^{1,2}, Шокуров А.В.¹, Мартынов А.Г.¹,
Горбунова Ю.Г.^{1,3}, Арсланов В.В.¹, Селектор С.Л.¹**

¹Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: pcss_lab@mail.ru

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл, д. 9

³ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Ленинский проспект, д. 31

Выявлен процесс редокс-изомеризации бис-краун-фталоцианината европия при переходе от объема раствора на границу раздела вода/воздух, такой обратимый переход может быть также реализован при сжатии и расширении монослоя.

Явление редокс-изомеризации представляет большой практический интерес для использования в молекулярных переключающих устройствах. Одним из классов соединений, способных к реализации такого переключения, являются сэндвичевые фталоцианинаты лантанидов переменной валентности.

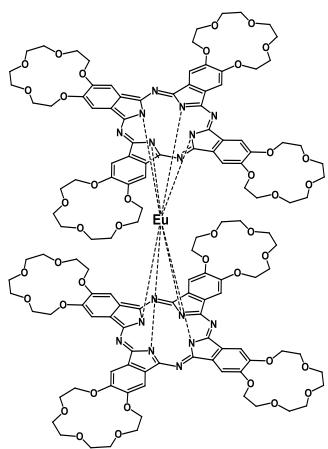


Рис. 1.Структурная схема бис-тетра-15-краун-5-фталоцианината европия(III)

двуихвалентное состояние Eu^{2+} в молекулярной орбитали фталоцианинового лиганда. Установлено, что при циклическом сжатии и расширении монослоя происходит обратимый переход $\text{Eu}^{2+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$. Существование двух редокс-изомеров $\text{Eu}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$ в монослоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт подтверждено результатами спектральных и электрохимических исследований. По-видимому, возможность реализации описанных превращений определяется

Данная работа посвящена исследованию явления редокс-изомерии в ленгмюровском монослое бис-тетра-15-краун-5-фталоцианината европия - $(\text{Eu}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}])_2$. Впервые обнаружен внутримолекулярный перенос электрона с фталоцианиновой палубы на 4f-орбиталь европиевого металлоцентра при растекании раствора данного комплекса в хлороформе на границе раздела воздух-вода. В ходе этого процесса трехвалентный ион европия Eu^{3+} , стабильный в растворе, переходит в монослое, получая электрон с

в воздухе. Установлено, что при циклическом сжатии и расширении монослоя происходит обратимый переход $\text{Eu}^{2+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$. Существование двух редокс-изомеров $\text{Eu}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$ в монослоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт подтверждено результатами спектральных и электрохимических исследований. По-видимому, возможность реализации описанных превращений определяется

фталоцианиновым окружением катиона европия и ориентацией молекул комплекса на поверхности водной субфазы. Запланированные дальнейшие исследования монослоев данного соединения с использованием таких методов анализа как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, малоугловая рентгеновская рефлектометрия и дифракция, а также метод стоячих рентгеновских волн позволяют раскрыть природу и механизм данных превращений. Выявление способов управления ими и знание свойств самих редокс-изомеров откроет новые возможности применения ультратонких плёнок на основе этих соединений при создании наноразмерных информационных устройств.

УДК 537.9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ СОБСТВЕННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТОНКОЙ ПЛЁНКЕ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТА¹

Малов В.В.¹, **Саранин Д.С.**², **Тамеев А.Р.**¹

¹ Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: vladimir.vl.malov@gmail.com

² НИТУ «МИСиС», 119049, г.Москва, Ленинский проспект, д. 4

Исследование особенностей транспорта носителей заряда в новых полупроводниковых материалах является актуальной задачей как для углубления понимания процессов переноса носителей заряда, так и поиска материалов, перспективных в разработках электронных устройств (транзисторы, светодиоды, солнечные элементы и т.д.). Одним из важнейших параметров органического полупроводника, который можно определить из эксперимента, служит подвижность носителей заряда. Эффективность работы устройств органической электроники во многом зависит от соотношения значений подвижности электронов и дырок. В докладе будет представлен метод и результаты измерений подвижности дырок в слоях фотоактивного перовскита MAPbI_3 , где МА - метиламмоний.

Измерения подвижности носителей заряда были выполнены с помощью метода CELIV (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage), который заключается в регистрации переходного тока в образце при линейном изменении напряжения, приложенного на электроды. Данный метод позволяет избежать резкого всплеска тока смещения, который, в частности, затрудняет анализ сигнала в известном времяпролётном методе. Важно отметить, что ток в методе CELIV обусловлен преимущественно транспортом собственных тепловых носителей заряда, а не инжектированных, как в режимах измерений тока, ограниченного пространственным зарядом, переходного тока в времяпролётном методе и тока в полевом транзисторе. В работе была применена модификация режима CELIV (фото-CELIV) для образцов, используемых в другой модификации метода - MIS-CELIV (MIS – metal/insulator/semiconductor).

Слой перовскита готовили поливом раствора прекурсоров МА-иодид и PbI_3 в смеси диметилформамида и γ -бутилалктона (по объему 1:1) на стеклянную подложку с прозрачным проводящим слоем ITO и диэлектрическим слоем SiO_2 . Слой формировался в процессе центрифугирования подложки (spin-coating) в перчаточном боксе с сухим

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-06423 офи-м).

аргоном. Толщина полученного таким способом слоя перовскита составляет около 450 нм.

Слой SiO_2 толщиной 70 нм поверх слоя ITO в образцах, использованных в методе MIS-CELIV, блокировал инжекцию дырок из электрода ITO, поэтому носители заряда из внешней цепи не могли искажить получаемый сигнал переходного тока. Непосредственно перед подачей линейно возрастающего напряжения образец облучали монохроматическим светом с длиной в полосе умеренного поглощения MAPbI_3 для генерации носителей заряда однородно во всём объёме слоя. Измеренная при комнатной температуре подвижность дырок составила $3,2 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$, что хорошо согласуется с представленными в литературе данными [1]. В докладе будут представлены также результаты исследования вольт-амперной характеристики образцов структуры ITO/ПАНИ/ $\text{MAPbI}_3/\text{C}_{60}/\text{Al}$, которые проявили фотовольтаический эффект и перспективны для разработок солнечных элементов.

Литература

1. *Yani Chen, Jiajun Peng, Diqing Su, Xiaoqing Chen, and Ziqi Liang // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. 7 (8). pp 4471–4475.*

УДК 547.1

**НОВЫЙ ТИП КРЕМНЕЗЕМНЫХ ЧАСТИЦ-КОНТЕЙНЕРОВ:
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НА ТЕМПЛАТЕ ИЗ ВЕЗИКУЛ
ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ДЕКАМЕТОКСИНА И
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЕГО ДЕСОРБЦИИ**

К.А. Наумова^{1, 2}

¹*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН*

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

²*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова*

119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3

e-mail: helium4002@gmail.com

Создание наноконтейнеров, служащих для капсулирования различных лекарственных препаратов, а также обеспечения их направленной доставки и контролируемого высвобождения, является весьма актуальной задачей, привлекающей широкое внимание исследователей. Один из перспективных подходов к решению такой задачи – использование в качестве носителей мезоструктурированных частиц-контейнеров из диоксида кремния (SiO_2 -МЧК).

Классическим способом создания таких частиц является золь–гель синтез на темплатах из ассоциатов инертных поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые по окончании процесса удаляют путем химической или термической обработки частиц. Загрузку полученных SiO_2 -МЧК лекарственным препаратом проводят его сорбцией из раствора.

Подчеркнем, что в качестве темплата можно использовать ассоциаты не инертного ПАВ, а дифильного функционального вещества, в том числе, целевого лекарственного препарата. Эта возможность была успешно продемонстрирована нами на примере ряда бактерицидных соединений [1–3]. Обнаружено, что такой подход позволяет совмещать стадии синтеза и загрузки SiO_2 -МЧК, а также способствует увеличению емкости контейнеров по целевому веществу.

При создании частиц-контейнеров для лекарственных препаратов принципиально важной задачей является получение подробной информации о скорости выхода этих препаратов из SiO_2 -МЧК в окружающую среду. Кроме того, необходимо иметь возможность управлять этим процессом.

Целью данной работы явилось изучение кинетики десорбции бактерицидного гемини-ПАВ декаметоксина из SiO_2 -МЧК, полученных нами ранее на темплате из везикул этого препарата [3].

В экспериментах использованы частицы-контейнеры диаметром 210–240 нм, имеющие структуру капсул.

Для достижения указанной цели была разработана методика количественного определения декаметоксина, основанная на его комплексообразовании с сульфированным индикатором бромфеноловым синим [4].

С ее помощью установлено, что на стадии золь–гель синтеза в SiO_2 -МЧК встраивается $33.3 \pm 0.1\%$ декаметоксина от общего количества препарата, введенного в систему. Этот результат хорошо согласуется с данными термогравиметрического анализа.

Исследование кинетики десорбции декаметоксина из SiO_2 -МЧК в водную дисперсионную среду показало, что этот процесс протекает достаточно медленно. Увеличению скорости выхода препарата способствует понижение pH дисперсионной среды. Это указывает на возможность управления процессом десорбции за счет изменения pH среды. Полученный результат представляет существенный интерес с точки зрения создания на основе синтезированных SiO_2 -МЧК новых лекарственных форм декаметоксина (например, стоматологических материалов или антимикотических пластырей), поскольку, согласно многочисленным исследованиям, ткани организмов, подверженные воспалительному процессу, имеют более низкое значение pH среды по сравнению со здоровыми тканями [5, 6].

Литература

1. Дементьева О.В., Сенчихин И.Н., Седых Э.М., Громяк И.Н., Огарев В.А., Рудой В.М. Мезоструктурированные SiO_2 -наноконтейнеры, синтезированные на функциональном темплате: емкость и скорость разгрузки // Колloid. журн. 2016. Т. 78. С. 35.
2. Дементьева О.В., Сенчихин И.Н., Карцева М.Е., Огарев В.А., Зайцева А.В., Матушкина Н.Н., Рудой В.М. Новый способ загрузки лекарственных препаратов в мезопористые наночастицы кремнезема: золь–гель синтез с использованием их мицелл в качестве темплата // Колloid. журн. 2016. Т. 78. С. 539.
3. Дементьева О.В., Наумова К.А., Сенчихин И.Н., Румянцева Т.Б., Рудой В.М. Золь–гель синтез мезоструктурированных SiO_2 -контейнеров на темплате из везикул гидролизующегося биологически активного гемини-ПАВ // Колloid. журн. 2017. Т. 79. С. 402.
4. Auerbach M.E. Colorimetric Assay of Quaternary Ammonium Salts // Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1944. V. 16. P. 739.
5. Tang F., Li L., Chen D. Mesoporous Silica Nanoparticles: Synthesis, Biocompatibility and Drug Delivery // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 1504.
6. Gao W., Chan J.M., Farokhzad O.C. pH-Responsive Nanoparticles for Drug Delivery // Mol. Pharm. 2010. V. 7. P. 1913.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00118).

УДК 544.72

**ФОТОРАЗРУШЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ БИСЛОЕВ
СФИНГОМИЕЛИНА, СОДЕРЖАЩИХ
ДИПРОПОКСИБАКТЕРИОПУРПУРИНИД¹**

**Новак Д.Н.^{1,2}, Шокуров А.В.¹, Грин М.А.²,
Арсланов В.В.¹, Селектор С.Л.¹**

¹Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем, ИФХЭ РАН

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31 корп.4; e-mail: sofs@list.ru

²Московский Технологический Университет, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86

Разработан метод формирования модельных липидных мембран, содержащих фотосенсибилизатор. Показано разрушение этих систем активными формами кислорода, генерируемыми фотосенсибилизатором при фотовозбуждении.

На сегодняшний день фотодинамическая терапия (ФДТ) с использованием фотосенсибилизаторов (ФС), поглощающих свет в ближней ИК-области спектра, представляется наиболее перспективной для клинического применения благодаря возможности лечения

глубокозалегающих и пигментированных опухолей и очагов инфекций. Однако, механизм действия ФС на процесс разрушения клеточных мембран остается недостаточно ясным, что определяет актуальность исследований на модельных системах. В данной работе, в качестве исследуемого ФС был выбран дипропоксибактериопурпуринимид (DP5), имеющий полосы поглощения в ближней ИК-области спектра

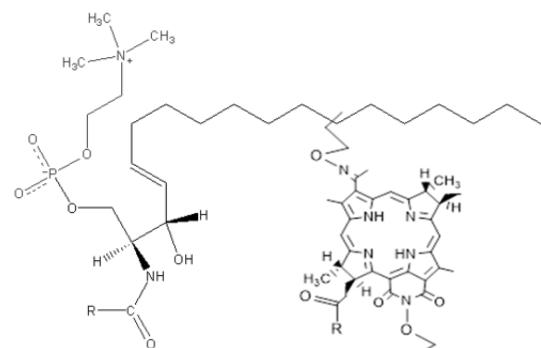


Рис. 1. Структурные формулы SPH (а) и DP5 (б).

ид (DP5), имеющий полосы поглощения в ближней ИК-области спектра (около 807 нм), а липидный бислой, в который вводился ФС, формировался на основе сфингомиелина (SPH) – распространённого в живой природе структурного липида (Рис.1).

С помощью *in situ* оптоволоконной спектроскопии показано, что в смешанном монослое DP5:SPH фотосенсибилизатор находится в неагрегированном состоянии. Исходя из полученных изотерм сжатия, спектров поглощения смешанных монослоев и данных о совместимости компонентов определено оптимальное соотношение

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (16-53-150006 НЦНИ_а).

липид:фотосенсибилизатор. Разработана методика формирования как индивидуальных липидных бислоев SPH так и бислойных мембраны, содержащих ФС, на твердых подложках методом Ленгмюра-Блоджетт-Шеффера для дальнейшего исследования их фотодеградации под действием ИК-излучения. Методами измерения краевых углов смачивания, поверхностного плазмонного резонанса и электрохимического импеданса проведены сравнительные исследования индивидуального липидного бислоя SPH и такого же бислоя, содержащего ФС. Показано, что целостность липидного бислоя без ФС сохраняется под действием ИК-облучения на продолжительном отрезке времени, тогда как бислой, содержащий DP5 в мольном соотношении 1:10 разрушается уже при небольших временах экспозиции образцов.

УДК 544.773.32

**ЭМУЛЬСИОННЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА
ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОРФИРИНОВОГО
МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА¹**

Нугманова А.Г.¹, Мешков И.Н.², Калинина М.А.³

¹ Лаборатория супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: alsu12375@gmail.com

² Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: yanmeshkov@gmail.com

³ Лаборатория супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: kalinina@phyche.ac.ru

Разработка и синтез пористых металлоганических каркасных структур (МОК) является одной из наиболее активно и динамично развивающихся областей современной химии. Такие структуры находят всё большее применение в качестве материалов для гетерогенного катализа, топливных элементов, хранения газов, сенсоров и т.д.

В данной работе методом эмульсионного синтеза в системе из двух несмешивающихся фаз (вода/хлороформ) были впервые получены гибридные материалы на основе оксида графена и металлоорганического каркаса (МОК), собранного из производного порфирина и органического металлокластера. Оксид графена в такой системе выступает в роли неорганического стабилизатора эмульсии Пикеринга [1] за счет специфической «двумерной» дифильности частиц, на каждой из сторон которых присутствуют как гидрофильные группы (карбоксильные, эпоксидные и гидроксильные), так и гидрофобные участки неокисленного графена. Кроме того, частицы оксида графена обладают планарной геометрией, способствующей росту каркаса и стабилизирующей упорядоченную структуру МОК. В качестве линкера был использован цинковый комплекс мезо-тетрапиридилпорфирина, синтезированный по адаптированной методике [2]. Ацетат цинка, использованный как связующий металлокластер, посредством координационных взаимодействий связывает мезо-пиридильные группы порфириновых молекул в упорядоченную структуру, а также обеспечивает связь между частицами оксида графена и МОК. Формирование гибридной структуры МОК/оксид графена было подтверждено данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) и рентгеновской порошковой дифракции.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 16-13-10512).

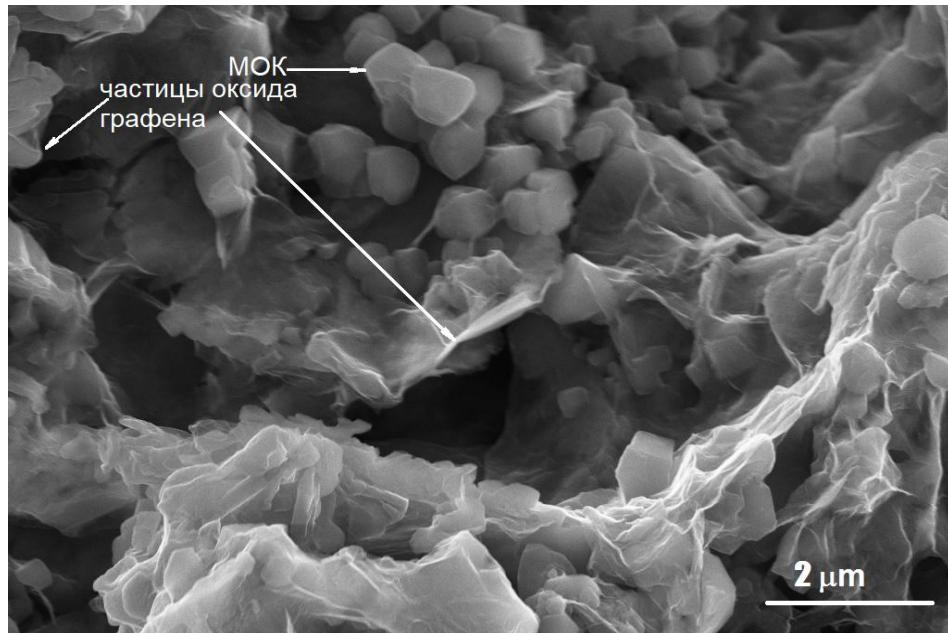


Рис. 1. Микрофотография сформированного композита, полученная методом сканирующей электронной микроскопии. Стрелками показаны элементы структуры МОК и частицы оксида графена.

Литература

1. *J. Kim, L. J. Cote, F. Kim, J. Huang. Graphene oxide sheets at interfaces // J. Am. Chem. Soc. 2010. № 132. P. 8180–8186.*
2. *M. Boccalon, E. Iengoand, P. Tecilla. Metal–Organic Transmembrane Nanopores // J. Am. Chem. Soc. 2012. P. 20310-20313.*

УДК 544.773.32

ПОРФИРИНЫ, АННЕЛИРОВАННЫЕ С 5- И 6-ЧЛЕННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

Поддубная А.И.^{1,2}, Бирин К.П.¹, Горбунова Ю.Г.¹, Цивадзе А.Ю.¹

¹ Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,

Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4; e-mail: kirill.birin@gmail.com;

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Миусская пл., 9

β-функционализированные порфирины с расширенной ароматической системой обладают уникальными физико-химическими свойствами, что может быть использовано при разработке хемосенсоров, биомаркеров, преобразователей солнечной энергии, катализаторов. Эти молекулярные системы перспективны для создания материалов с заданными фото- и электрохимическими свойствами благодаря сочетанию в одной молекуле нескольких функциональных центров. В связи с этим актуальной задачей является разработка методов пост-модификации порфиринов, что позволит управлять электронной структурой и симметрией граничных орбиталей получаемых соединений.

В данной работе продемонстрирована возможность использования диаминопорфиринов в качестве универсальных предшественников гетероциклических производных различных типов (*Схема 1*).

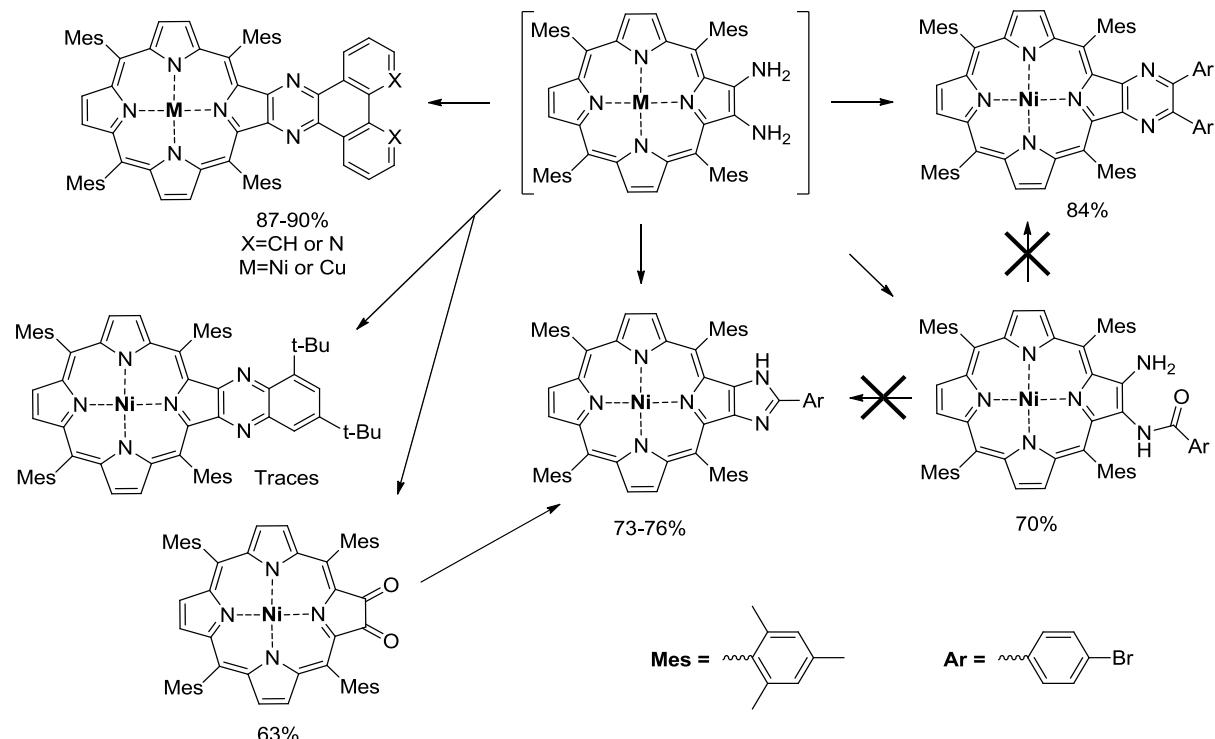


Схема 1. Трансформации 2,3-диаминопорфирина.

В свою очередь, 2,3-диаминопорфирины могут быть получены путем нитрования и последующего α -аминирования металлокомплексов доступных тетра-*мезо*-арилпорфиринов. Изученные трансформации позволяют получать замещенные имидазо- и пиразин-аннелированные производные, в том числе содержащие дополнительные периферические функциональные фрагменты. Варьирование соотношения 2,3-диаминопорфирина и ароматического альдегида, а также условий проведения синтеза позволило выявить закономерности в направлении протекания реакций. Были подобраны условия для селективного получения всех типов образующихся гетероцикл-аннелированных производных с высокими выходами.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-6536.2016.3).

УДК 544.773.32

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕЗО-ИМИДАЗОЛИЛПОРФИРИНОВ¹

Пупкова А.Д. ^{1,2}, **Бирин К.П.** ¹, **Горбунова Ю.Г.** ¹, **Цивадзе А.Ю.** ¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина,

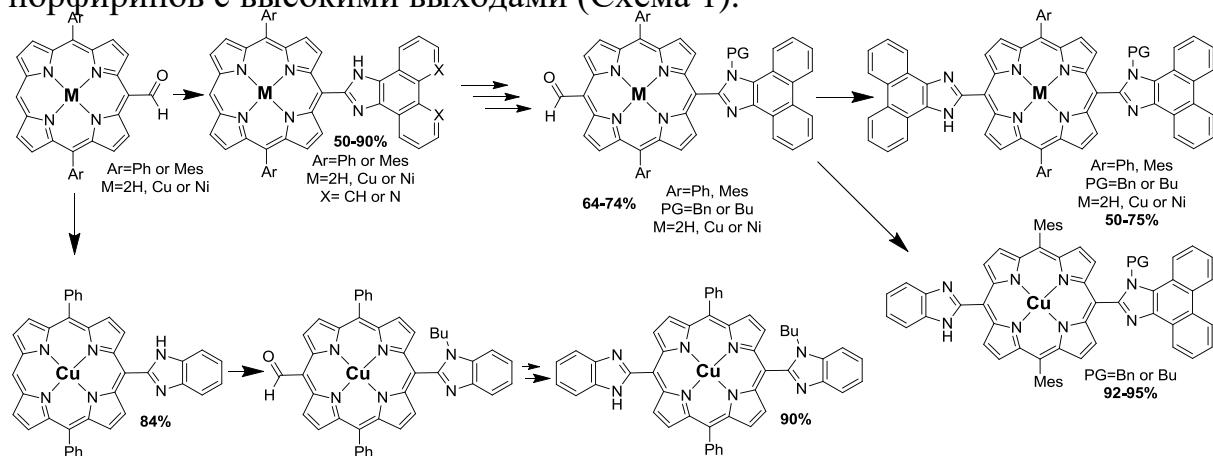
Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4; E-mail: kirill.birin@gmail.com

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Миусская пл., 9.

Порфирины – высокосимметричные исходные соединения, модификация которых позволяет получать молекулы различной топологии. Разработка новых методов пост-функционализации порфиринов является безусловно актуальной задачей, т.к. позволяет направленно получать полизамещенные производные заданного строения.

Реакции гетероциклической конденсации, позволяющие вводить в молекулу порфирина различные функциональные фрагменты, являются удобным синтетическим инструментом. Ранее в нашей лаборатории было показано, что взаимодействие мезо-формилпорфиринов с различными ароматическими дикетонами приводит к образованию соответствующих мезо-имидазолилпорфиринов с высокими выходами, несмотря на пониженную реакционную способность карбонильной группы [1].

В представленной работе мы продолжили изучение реакций гетероциклической конденсации, а также рассмотрели возможности дальнейшей модификации моно-имидазолилпорфиринов. Показано, что формилирование моно-мезо-имидазолилпорфиринатов металлов с незащищенным NH-фрагментом приводит к деструкции порфирина. В тоже время алкилирование имидазольного NH-фрагмента позволяет ввести формильную группу в свободное мезо-положение порфирина. Дальнейшее вовлечение полученных формил-производных в реакции конденсации привело к образованию соответствующих диимидазолил-замещенных порфиринов с высокими выходами (Схема 1).



Литература

1. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. // RSC Adv., 2015, 5, 67242-67246.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-6536.2016.3).

УДК 544

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ БЕЗЗАТРАВОЧНОГО СИНТЕЗА ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ¹

Салаватов Н.А.^{1,2}

¹Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН

119071 Москва, Ленинский проспект, 31; e-mail: gop--nick@yandex.ru

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047 Москва, Миусская площадь, 9

Золотые наностержни (ЗНСт) относятся к числу наиболее интересных объектов наноплазмоники [1]. Это связано с зависимостью положения продольного локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) наностержней от их осевого отношения. Наиболее распространенный способ синтеза ЗНСт включает две стадии – получение ультрамалых затравочных частиц Au и их доращивание в «мягких темплатах» – мицеллах цетилtrimетиламмония бромида (ЦТАБ) в присутствии нитрата серебра [2]. Отметим, однако, что этот способ очень чувствителен к чистоте используемых реагентов (в первую очередь – ЦТАБ) [3].

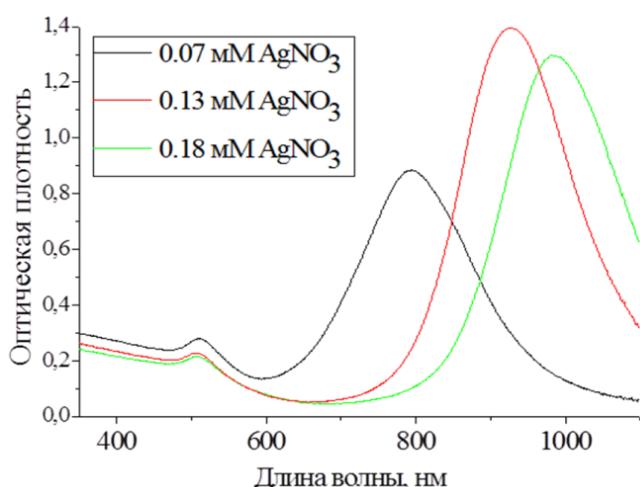


Рис. 1. Спектры ЗНСт, полученных при варьировании содержания AgNO_3 .

Кроме того, выход ЗНСт сильно зависит от pH среды, «возраста» затравочных частиц и других условий синтеза.

В последнее время набирает популярность более практичный подход – так называемый беззатравочный синтез ЗНСт, основанный на том, что нуклеация затравочных наночастиц происходит непосредственно в ростовом растворе [4].

Целью данной работы являлось систематическое исследование процесса беззатравочного синтеза ЗНСт в мицеллах ЦТАБ с использованием двух восстановителей: NaBH_4 и гидрохинона (ГХ).

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 1.8П).

Проанализировано влияние содержания AgNO_3 , ГХ, NaBH_4 в реакционной системе на величину выхода ЗНСт и их плазмонные характеристики.

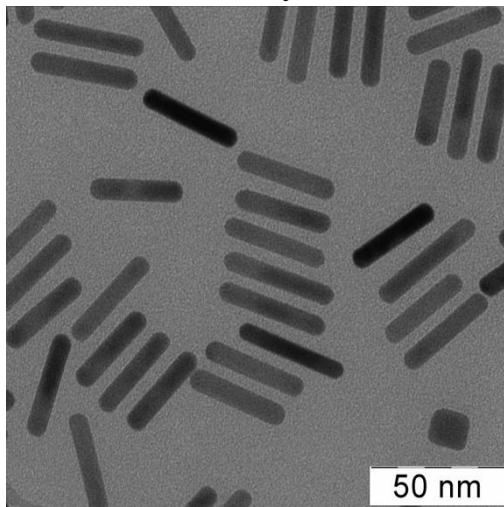


Рис. 2. ПЭМ-изображение ЗНСт, полученных при содержании AgNO_3 , равном 0.13 мМ.

На основе массива экспериментальных данных получена зависимость положения максимума продольного ЛППР наностержней от их осевого отношения (т.е. положение их продольного ЛППР), распределение по размерам и выход ЗНСт являются концентрация и степень чистоты AgNO_3 . Так, при оптимальном содержании AgNO_3 в системе массовый выход ЗНСт составляет около 92% (рис. 2).

Показано, что изменение содержания указанных реагентов позволяет регулировать положение ЛППР в широком диапазоне длин волн (рис. 1).

При этом ключевыми факторами, влияющими на осевое отношение ЗНСт (т.е. положение их продольного ЛППР), распределение по размерам и выход ЗНСт являются концентрация и степень чистоты AgNO_3 . Так, при оптимальном содержании AgNO_3 в системе массовый выход ЗНСт составляет около 92% (рис. 2).

На основе массива

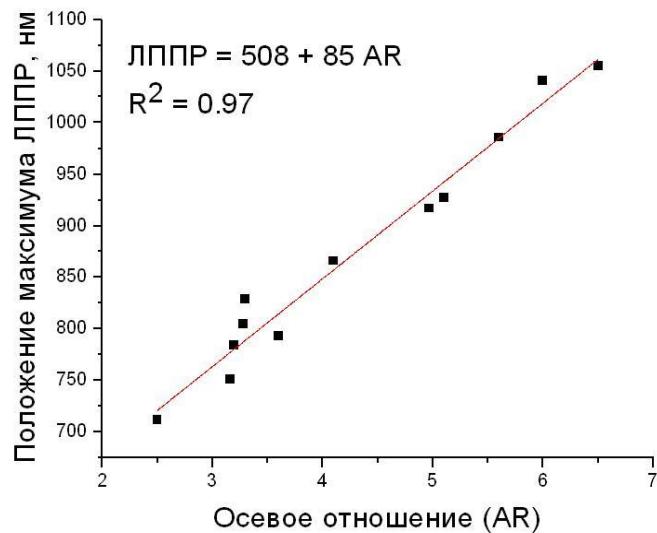


Рис. 3. Линейная аппроксимация положения максимума продольного ЛППР от осевого отношения (AR).

Разработана методика формирования на поверхности синтезированных ЗНСт SiO_2 -оболочки заданной толщины с использованием нетрадиционного прекурсора – γ -меркаптопропилtrimетоксисилана. Типичное ПЭМ-изображение таких композитных наночастиц приведено на рис. 4.

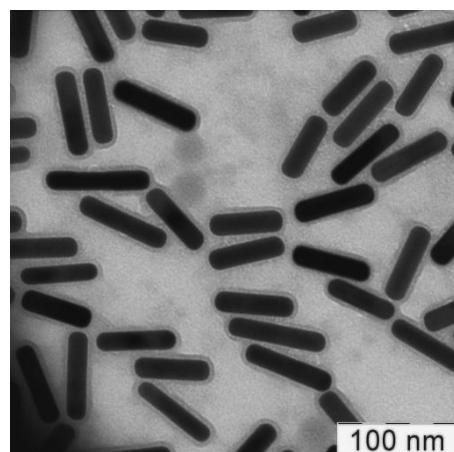


Рис. 4. ПЭМ-изображения ЗНСт с SiO_2 -оболочкой.

Литература

1. Active Plasmonics and Tuneable Plasmonic Metamaterials / Ed. by Zayats A.V., Maier S., Hoboken, Wiley and Science Wise Publ., 2013.
2. S.E. Lohse, C.J. Murphy // Chem. Mater., 2013, vol. 25, p. 1250.
3. D.K. Smith, B.A. Korgel // Langmuir, 2008, vol. 24, p. 644.
4. L. Zhang, K. Xia, Z. Lu, G. Li, J. Chen, Y. Deng, S. Li, F. Zhou, N. He // Chem. Mater., 2014, vol. 26, p. 1794.
5. C. F. Bohren, D. R. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, John Wiley & Sons, New York, USA, 1983.

УДК 691.175

**ПАЛЬМИТАТ ОЛИГОГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА – НОВЫЙ
МОДИФИКАТР ЭПОКСИНЫХ ОЛИГОМЕРОВ¹**

**Сенчихин И.Н.¹, Жаворонок Е.С.², Матвеев А.В.²,
Урюпина О.Я.¹, Ролдугин В.И.¹**

¹ Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: isenchikhin.ras@gmail.com

² Московский технологический университет (МИТХТ им. М.В. Ломоносова),

кафедра биотехнологии и промышленной фармации

119571, проспект Вернадского, д.86, Москва, Россия

Олигогексаметиленгуанидины – полимерные биоциды широкого спектра действия, проявляющие активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, а также эффективные против образования биопленок. Как правило, они используются в виде хорошо растворимых в воде солей – таких, как гидрохлориды, гидрокарбонаты и фосфаты, которые могут быть введены в водные дезинфекционные составы и водоразбавляемые материалы для покрытий. Кроме того, разработка с их участием органоразбавляемых полимерных композиций (в том числе эпоксидных) с улучшенными биоцидными свойствами является не менее актуальным материаловедческим направлением. Однако низкая растворимость гидрофильных солей ОГМГ в неводных средах препятствует получению таких материалов. Гидрохлорид ОГМГ плохо растворим в эпоксидных олигомерах (ЭО) и олигооксипропилендиаминах. Одним из путей улучшения его растворимости в подобных системах является получение их более гидрофобных солей с длинноцепочечными органическими кислотами. В связи с этим, целью настоящей работы являлся синтез пальмитата ОГМГ для модификации им эпоксиаминных систем.

В результате был синтезирован и охарактеризован пальмитат олигогексаметиленгуанидина, который, по сравнению с ОГМГ, показал более выраженную растворимость в эпоксидных олигомерах – глицидиловых эфирах дифенилолпропана Epikote 828 и олигооксипропиленполиола Лапроксида 703. Установлен факт наличия между ЭО и ОГМГ химического взаимодействия, которое приводит к образованию аддуктов ЭО с ОГМГ, полностью совместимых с исходным ЭО. Для введения ОГМГ в эпоксиаминные сетки предложено предварительное получение аддуктов ЭО – ОГМГ.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 15-38-70052 мол_а_мос.

Экспериментальная часть работы была выполнена на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

УДК 544.77

**НОВЫЙ ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ
МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА ПОРФИРИНА ЦИНКА
И СЛОИСТОГО ГИДРОКСОХЛОРИДА ЕВРОПИЯ: СИНТЕЗ,
СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹**

**Соколов М.Р.¹, Звягина А.И.¹, Ширяев А.А.², Аверин А.А.²,
Япринцев А.Д.³, Баранчиков А.Е.³, Калинина М.А.¹**

¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: kalinina@phyche.ac.ru

² Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4,

³ ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 31

В работе предложен подход к созданию супергибридных материалов на основе гидроксохлоридов редкоземельных элементов и металлоорганических каркасов порфиринатов цинка и продемонстрирована каталитическая активность таких материалов в реакции разложения бис-нитрофенилфосфата.

Металлорганические каркасы (МОК) на основе производных порфиринов образуют новый класс перспективных пористых материалов, потенциальных селективных катализаторов для различных реакций благодаря широкой вариативности свойств порфириновых линкеров за счет изменения их функциональных заместителей и центрального катиона металла. Для интеграции таких МОК на твердой поверхности могут использоваться частицы-темплаты, инициирующие рост металлорганического каркаса. Темплат с сформировавшимся на его поверхности МОК образует гибридный материал, в котором возможно проявление синергетического эффекта за счет комбинации свойств компонентов различной природы. В данной работе эта идея была реализована за счет использования гидроксосоединений редкоземельных элементов в качестве таких темплатов. Эти соединения образуют положительно заряженные слои гидроксидов редкоземельных элементов, связанные между собой отрицательно заряженными ионами в межслоевом пространстве. Благодаря своему строению гидроксогалогениды иттрия, европия и других элементов имеют планарную геометрию слоев и обладают анионообменными свойствами. В гибридном материале на основе такого темплата его анионобменные, электрохимические и оптические свойства могут сочетаться с каталитическими и сорбционными

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00499_A).

свойствами МОК, что открывает перспективы для его применения в качестве полифункционального сорбента. Цель данной работы состояла в создании нового супергибридного материала, в котором слоистый гидроксохлорид европия (EuСГХ) выступает в качестве темплата для роста МОК на основе тетра-карбоксифенил-порфирина цинка и ацетата цинка, и изучении его катализической активности.

Для получения гибридного материала был разработан подход, основанный на самопроизвольной сборке металлоганического каркаса в межслоевом пространстве темплата в результате соосаждения компонентов каркаса в водно-метанольном коллоидном растворе неорганических частиц. С помощью методов рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была изучена структура и морфология полученного гибридного материала. По данным рентгеновской дифракции, в структуре гибрида одновременно присутствуют как кристаллическая фаза МОК, так и фаза EuСГХ, что подтверждает образование МОК на внутренней поверхности темплата. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния указывают на изменение в электронной оболочке атомов европия, что также свидетельствует о связывании металлоганического каркаса с темплатом. При этом на микроснимках, полученных с помощью СЭМ, наблюдаются характерные для EuСГХ планарные гексагональные кристаллы, но отсутствуют квадратные и кубические кристаллические формы, характерные для МОК, что в сочетании со спектральными данными свидетельствует об образовании МОК в межслоевом пространстве темплата.

Катализическая активность гибридного материала была изучена на примере модельной реакции разложения бис-нитрофенилфосфата (БНФФ).

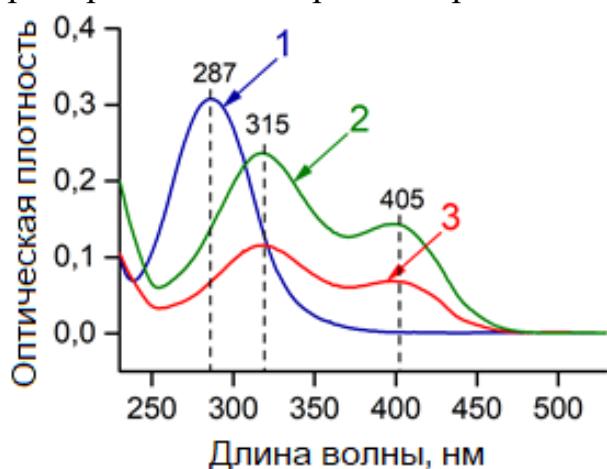


Рис. 1. Спектры фотопоглощения исходного раствора БНФФ (1) и растворов, содержащих продукты гидролиза БНФФ, полученных в присутствии гибридного материала (2) и в присутствии чистого темплата EuСГХ(3).

За протеканием реакции следили с помощью электронной спектроскопии поглощения, наблюдая за появлением в спектре анализируемого раствора полос поглощения продуктов реакции: монофенилфосфата и нитрофенола, поглощающих в области 310 и 405 нм соответственно. Было установлено, что, разложение БНФФ происходит как в системе, содержащей гибридный материал, так и в контрольной системе на основе

чистого EuСГХ, однако, в присутствии гибридного катализатора процесс протекает более эффективно.

Полученные данные открывают перспективу для использования изученного гибридного материала в качестве эффективного катализатора и элемента химических сенсоров для ряда задач, связанных с определением и конверсией органических соединений фосфора.

УДК 547.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ
НОВОГО ТЕТРАФОСФОРИЛИРОВАННОГО ЦИКЛЕНА ПО
ОТНОШЕНИЮ К БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫМ ПЕРЕХОДНЫМ
МЕТАЛЛАМ¹**

**Цебрикова Г.С. ¹, Баулин В.Е. ^{1,2}, Иванова И.С. ^{1,3},
Соловьев В.П. ¹, Пятова Е.Н. ^{1,3}, Цивадзе А.Ю. ¹**

¹ *Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: tsebrikova@yandex.ru*
² *ИФАВ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд, д.1*
³ *ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31*

Изучены особенности комплексообразования нового фосфорилированного циклена DOTMPPh₂, с перхлоратами кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II) и роданидом кобальта(II). Состав и строение комплексов определены совокупностью физико-химических методов, включая РСА. Получены константы устойчивости комплексов.

Методы радионуклидной диагностики, основанные на визуализации распределения введенного в организм тропного к костной ткани радиофармацевтического препарата (РФП) до настоящего времени не имеют альтернатив для раннего выявления костных метастазов. Как правило, современные РФП представляют собой комплексные (хелатные) соединения иона радиоизотопа с органическим лигандом, последний связывает радионуклид и должен обеспечивать его адресную доставку к исследуемым тканям. Фундаментальное изучение строения комплексов радионуклидов совокупностью физико-химических методов на сегодняшний день уже стало важной частью дизайна лигандов – перспективных компонентов радиофармпрепараторов.

Многие переходные металлы имеют изотопы, применяемые в ядерной медицине, например, ⁶²Cu, ⁶⁴Cu, ⁶⁷Cu, ⁶⁰Co, ⁶³Zn. Для эффективного связывания катионов этих металлов большой интерес представляют азамакроциклические лиганды, способные образовывать стабильные комплексы. 1,4,7,10-тетраазациклогодекан (циклен) традиционно используется в химическом дизайне органических лигандов – компонентов радиофармпрепараторов. Повысить комплексообразующую способность цикленсодержащих лигандов можно за счет введения фосфорильных групп.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-03-02995.

Ранее нами был синтезирован ряд цикленсодержащих фосфоновых кислот и обнаружена остеотропность радиофармпрепараторов ^{68}Ga на их основе [1]. Однако о строении этих комплексов судили лишь на основании косвенных методов, например, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P [2]. В настоящей работе для исследования особенностей координации фосфорилированных цикленсодержащих лигандов с катионами d-металлов синтезирован новый лиганд – 1,4,7,10-тетракис(дифенилфосфорилметил)-1,4,7,10-тетраазациклогодекан, DOTMPPh₂, изучены особенности его комплексообразования с перхлоратами кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II) и роданидом кобальта(II).

По данным РСА в изоструктурных кристаллах комплексов перхлоратов цинка(II) и кобальта(II) с DOTMPPh₂ лиганд проявляет максимальную дентатность, в координационную сферу атомов M²⁺ входят четыре атома N циклена и четыре атома O фосфорильных групп. Эти соединения являются первыми примерами октакоординированных комплексов Zn²⁺ и Co²⁺ с цикленовыми молекулами. Координационный полиздр представляет собой искаженную тетрагональную антипризму, что малохарактерно для 3d переходных металлов. Согласно данным РСА в комплексе [Cu(DOTMPPh₂)](ClO₄)₂ в координационную сферу металла входят четыре атома N циклена и атом O одной фосфорильной группы, который достраивает окружение атома Cu до тетрагональной пирамиды. Первоначально выводы об октаэдрической структуре комплекса перхлората никеля(II) с DOTMPPh₂ были сделаны на основании данных ИК спектров и значения магнитного момента. Впоследствии полученные данные РСА полностью подтвердили наши предположения – в координационную сферу атома Ni входят четыре атома N циклена и атомы O двух фосфорильных группы. На основании данных ЭСП было установлено, что строение комплексов Cu²⁺, Ni²⁺ и Co²⁺ в растворе аналогично строению кристаллических комплексов. Методом спектрофотометрического титрования были определены константы устойчивости комплексов перхлоратов меди(II), никеля(II), и кобальта(II) с DOTMPPh₂ в этаноле и ацетонитриле (см. табл. 1).

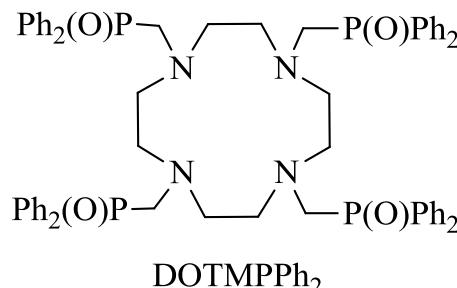
В ацетонитриле вместе с комплексом Cu²⁺L образуется комплекс Cu²⁺₂L. Значения log K для реакции M²⁺ + L = M²⁺L в ацетонитриле и этаноле увеличиваются в ряду Co²⁺L < Ni²⁺L < Cu²⁺L, что согласуется с рядом устойчивости комплексов этих металлов в воде. Интересно отметить, что координационное число металла в обсуждаемых комплексах в ряду Co²⁺L - Ni²⁺L - Cu²⁺L уменьшается. По-видимому, наличие большого количества удлиненных и, соответственно, ослабленных координационных связей в комплексе кобальта(II) приводит к уменьшению константы устойчивости.

На примере взаимодействия роданида кобальта(II) с DOTMPPh₂ изучено влияние аниона на строение комплексов. Методом

спектрофотометрического титрования установлено, что в растворе ацетонитрила образуются комплексы состава $\text{Co: DOTMPPh}_2 = 1:1$ и $2:1$, аналогично комплексам перхлората меди(II) с DOTMPPh_2 . Константы устойчивости равны $\log \beta_1 = 4.85 \pm 0.09$ ($\text{M}^{2+} + \text{L} = \text{M}^{2+}\text{L}$), $\log \beta_2 = 8.16 \pm 0.30$ ($2\text{M}^{2+} + \text{L} = \text{M}_2^{2+}\text{L}$).

реакция	раство- ритель	$\log \beta$
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} = \text{Cu}^{2+}\text{L}$	EtOH	5.01 ± 0.10
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} = \text{Cu}^{2+}\text{L}$	MeCN	5.85 ± 0.69
$2\text{Cu}^{2+} + \text{L} = \text{Cu}^{2+}_2\text{L}$		9.41 ± 0.93
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} = \text{Ni}^{2+}\text{L}$	EtOH	4.73 ± 0.19
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} = \text{Ni}^{2+}\text{L}$	MeCN	5.10 ± 0.12
$\text{Co}^{2+} + \text{L} = \text{Co}^{2+}\text{L}$	EtOH	^a
$\text{Co}^{2+} + \text{L} = \text{Co}^{2+}\text{L}$	MeCN	4.56 ± 0.04

Табл. 1. Константы устойчивости комплексов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} с DOTMPPh_2 (L) в этаноле и ацетонитриле при 298 ± 1 К. ^a Константа устойчивости не была определена, т.к. комплекс выпадает в осадок.



Согласно данным РСА кристаллы, полученные из растворов ацетонитрила и этанола, имеют состав $[\text{Co}(\text{DOTMPPh}_2)[\text{Co}(\text{NCS})_4]]2\text{CH}_3\text{CN}$ и $[\text{Co}(\text{DOTMPPh}_2)[\text{Co}(\text{NCS})_4]]2\text{EtOH}\cdot2\text{H}_2\text{O}$. Растворитель не влияет на координационную сферу кобальта. В комплексном катионе $[\text{Co}(\text{DOTMPPh}_2)]^{2+}$ полиэдр атома кобальта представляет собой искаженную тригональную призму, образованную четырьмя атомами N циклена и атомами O двух фосфорильных групп. В комплексном анионе $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ атом кобальта тетраэдрически координирован четырьмя атомами азота NCS^- анионов.

Установленные закономерности комплексообразования синтезированного лиганда DOTMPPh_2 с переходными металлами представляют интерес для дальнейшего дизайна фосфорилированных производных циклена в качестве потенциальных компонентов радиофармпрепаратов. Полученные структурные данные для меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) могут быть полезны для создания радиофармпрепаратов на основе галлия(III), который имеет близкий ионный радиус и зачастую октаэдрическую координацию, аналогично некоторым исследованным комплексам.

Литература

- Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Рагулин В.В., Завельский В.О., Марук А.Я., Лунёв А.С., Клементьев О.Е., Кодина Г.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖОХ. 2015. 85. 9. С. 1490-1498.
- Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Рагулин В.В., Завельский В.О., Кодина Г.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖОХ. 2016. 86. 3. С. 499-504.

УДК 678:743.22:661.183

СЛОИ АКТИВНОГО УГЛЯ С ПРИВИТЫМИ ПОЛИМЕРАМИ ИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭТАНОЛАМИНОВ НА ПЛЕНКЕ ИЗ ПВХ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТКАНЯХ

Шабанов М.П.

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Разработан метод синтеза слоев из активного угля с ПВХ с привитыми к поверхности эфирными, амино- и спиртовыми группами, закрепленных на подложке. Такие слои перспективны в отношении создания люминесцентных, электронопроводящих и адсорбционно активных материалов. До настоящего времени они практически не описывались.

Синтез нового материала включает следующие стадии: приготовление суспензии, нанесение этой суспензии на подложку, испарение растворителя с образованием геля, термическая обработка, нанесение азотсодержащего компонента, повторная термическая обработка.

Суспензию готовили следующим образом. Готовился раствор из бензилового спирта и ПВХ с добавлением триэтаноламина, к нему добавляли пластифицированный ПВХ, проводили его измельчение и растворение. Далее добавляли активированный уголь марки БАУ-А. Затем производилось интенсивное измельчение-диспергирование в растворе. Добавлялся ТГФ до фиксированного объема и суспензия повторно перемешивалась.

Далее определенный объем суспензии с известным составом наносится на подложку – пленку из ПВХ с известной площадью. Образец выдерживается для испарения ТГФ, в результате формировался гель. При прогревании удалялся бензиловый спирт и оставшийся ТГФ, при этом происходит взаимодействие спиртовых групп угля на поверхности с атомами хлора ПВХ, в результате чего появляются эфирные группы, являющиеся связкой между активированным углем и ПВХ. Это было подтверждено методом Фурье-спектроскопии.

Затем образец подвергался действию моноэтаноламина или других соединений, содержащих аминогруппы. При нагревании происходила реакция связывания азота моноэтаноламина с углеродной цепью ПВХ при участии атома хлора, что привело к образованию циклических аминов на поверхности пленки. Прохождение такой реакции подтверждалось люминесцентным анализом и очевидным изменением физических свойств образца.

Для данных образцов производилось измерение сопротивления. Было показано, что при увеличении содержания угля в суспензии происходит закономерное снижение сопротивления. Причем это снижение идет не пропорционально концентрации, а более резко, близко к экспоненциальной зависимости. Это объясняется тем, что при увеличении количества угля в слое проводимость растет не только из-за роста его концентрации, но и за счет уменьшения изолирующего действия ПВХ, находящегося между гранулами угля.

Изучалась сорбционная емкость образцов в бензоле и гексане в жидкой и газовой фазах. Получено закономерное увеличение сорбционной емкости для образцов при увеличении содержания угля. Причем при первичном увеличении содержания угля сорбционная емкость растет более значительно, а после определенного значения концентрации угля в слое рост уменьшается. Это говорит о том, что гранулы угля в первую очередь концентрируются на поверхности материала, и после достижения определенного значения содержание угля в образце влияет на сорбционную активность незначительно.

Люминесцентный анализ образцов до обработки образцов моноэтаноламином и после показывает, что после действия моноэтаноламина при нагревании у образцов появляется люминесцентная активность, которой не было до обработки. Это говорит о том, что у материала появляются атомы азота, связанные со структурой угля, в которой есть кратные связи. Таким образом можно утверждать, что образуются цикламные соединения.

Полученный материал также был исследован методом оптической микроскопии. Было обнаружено, что частицы угля формируют ассоциаты, состоящие из нескольких визуально различимых частиц. Частицы угля (как ассоциаты, так и индивидуальные) относительно равномерно распределены в слое. Часть из этих частиц встроена в поверхность пленки.

Проведенные исследования показали, что разработанный метод синтеза слоев из угля и ПВХ перспективен в плане создания люминесцентных, электронопроводящих и адсорбционно активных материалов. С помощью суспензии активированного угля с адсорбированным ПВХ возможно формировать слои на подложках материалов из ПВХ, а также из целлюлозы, асбеста и других материалов. Варьированием природы амина, используемого для модификации ПВХ, а также изменением массы угля можно получать материалы с заданными люминесцентными характеристиками, электронной проводимостью и адсорбционной способностью.

УДК 544

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИТРАТА СЕРЕБРАДЛЯ
СИНТЕЗА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ¹**

Шабатин А.В.¹, Шабатин В.П.², Сенчихин И.Н.¹

¹ *Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: 5dr.on5@mail.ru*

² *МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.*

Найдены условия синтеза ультрадисперсного порошка нитрата серебра. Проведен ряд исследований его физико-химических свойств. Обнаружено, что порошок представляет собой новую полиморфную кристаллическую модификацию, которая обладает рядом свойств, представляющих существенный научный интерес для дальнейших исследований.

Область применения наночастиц (НЧ) серебра очень широка и включает в себя получение материалов, используемых в микроэлектронике, оптике, катализе, медицине и легкой промышленности. Известно, что чем меньше частица, тем большая часть составляющих ее атомов находится на поверхности, при этом от ее размеров существенно меняются различные химические и физические свойства, например, оптические, транспортные и бактерицидные. Именно поэтому тщательно подобранные условия синтеза наночастиц, а также контроль свойств получаемых материалов имеют важное значение. НЧ серебра из нитрата получают в различных средах. В частности, в [1] был предложен способ непосредственного (без использования восстановителей) их синтеза в эпоксидной полимерной матрице, позволяющий получать новые нанокомпозиты, при этом подчеркивается, что важнейшее значение при создании такого сорта материалов имеет равномерное распределение частиц наполнителя в полимере. Поэтому уменьшение размера частиц нитрата серебра (при прочих равных условиях) будет способствовать лучшему распределению металлического серебра в объеме композита.

В настоящей работе была проведена оценка возможности получения ультрадисперсного нитрата серебра. В качестве исходного вещества использовали нитрат серебра (ч.д.а., Merck). В результате проведенных исследований были найдены условия синтеза, при котором получается

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-08-00630 _а.

Часть экспериментов была выполнена на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

легкий порошок белого цвета. Полученный образец обладает насыпной массой $\approx 0.045 \text{ г}/\text{см}^3$. В ходе последующего синтеза наночастиц серебра этот факт позволяет прекурсору гораздо равномернее распределяться по объему композита. Кроме того, предварительные эксперименты показали, что синтезированный нитрат серебра обладает большей химической активностью. Это проявляется и в ходе синтеза наночастиц серебра в эпоксидных олигомерных матрицах, и в ходе хранения синтезированного порошка.

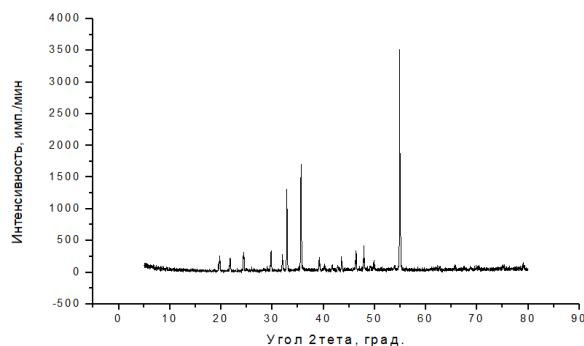


Рис. 1. Дифрактограмма исходного образца AgNO_3 .

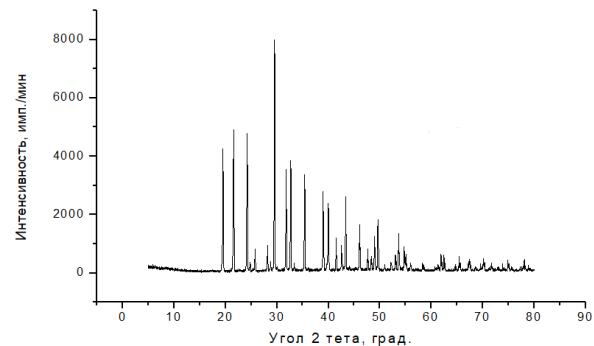


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного образца AgNO_3

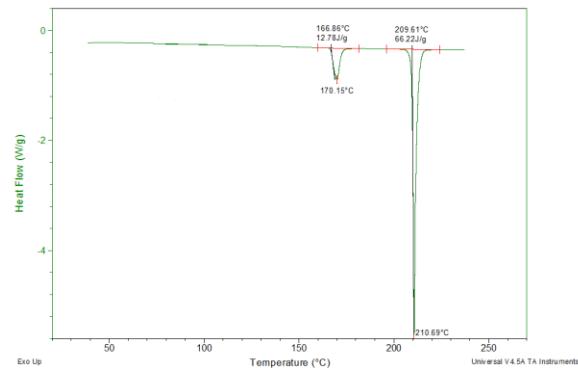


Рис. 3. Термограмма дс κ синтезированного образца AgNO_3 .

При исследовании исходного и синтезированного AgNO_3 методом рентгенофазового анализа было выявлено значительное отличие рентгенограмм исходного (рис. 1) и синтезированного (рис. 2) вещества. Данний результат свидетельствует о том, что в ходе синтеза была получена новая полиморфная модификация нитрата серебра.

Оба образца также были исследованы с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГА). ДСК синтезированного нитрата серебра показывает симметричный мономодальный пик плавления при $210 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3), тогда как пик плавления исходного нитрата имеет несколько максимумов. ТГА показал незначительные изменения массы при нагреве до $180 \text{ }^\circ\text{C}$; 0.6 масс. % в интервале от 180 до 220 $^\circ\text{C}$; 1.6 масс. % в интервале от 220 до $320 \text{ }^\circ\text{C}$ и термическое разложение образца в температурном интервале от 320 до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ с потерей 34 масс. %. При этом в ходе ТГ-исследования в атмосфере аргона была обнаружена летучесть синтезированного образца, не наблюдающаяся у исходного соединения.

Полученные результаты будут нами использованы в дальнейших исследованиях формирования металлполимерных нанокомпозитов на основе эпокси-аминных матриц.

Литература

1. Сенчихин И.Н., Урюпина О.Я., Жаворонок Е.С., Высоцкий В.В., Ролдугин В.И. // Коллоидный журнал. 2016. Том 78. С. 479-483.

УДК 544.72

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В ПОЛИСЛОЙНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИМИДА И ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА¹

**Шепелева И.И.^{1,2}, Шокуров А.В.¹, Коновалова Н.В.²,
Арсланов В.В.¹, Селектор С.Л.¹**

¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем, ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: pcss_lab@mail.ru

² Московский Технологический Университет, иТХТ

Продемонстрирована возможность реализации процесса безызлучательного переноса энергии в планарных системах на основе хромофоров различной природы. Показано, что в системах с пространственным разделением донорно-акцепторной пары, зависимость эффективности переноса энергии от расстояния имеет максимум.

Использование резонансного переноса энергии электронного возбуждения позволяет существенно расширить области рабочих длин волн фотовольтаических и фотокаталитических систем. Однако,

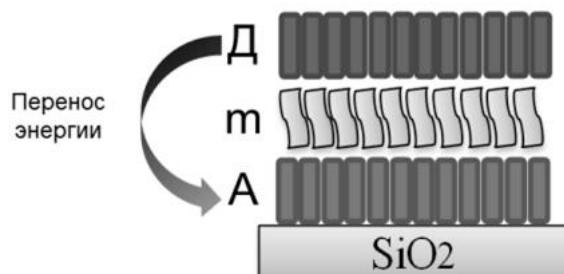


Рис. 1. Схема многослойной плёнки, в которой донор (D) и акцептор энергии (A) разделены слоем, состоящим из m монослоёв спейсера.

условия реализации этого процесса в ультратонких пленках недостаточно изучены. Поэтому, основной задачей данной работы было исследование переноса энергии фотовозбуждения между структурно-различными хромофорами в организованных ультратонких пленках и оптимизация на этой основе условий для эффективной передачи энергии в таких системах. В работе

продемонстрирована реализация процесса безызлучательного переноса энергии в смешанных монослоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт производного тетрафенилпорфирина, выступающего в качестве акцептора энергии, и нафталимида, выполняющего роль донора. В случае смешанных монослоев показано, что при планарном сжатии системы, которое приводит к уменьшению расстояния между донорным и акцепторным компонентами, наблюдается постепенное увеличение эффективности переноса энергии, что указывает на Ферстеровскую природу данного процесса. Установлено, что перенос энергии в полислойных смешанных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 16-03-00538_а 13-03-12473-офи.

пленках на основе данных соединений согласуется с теорией о безызлучательном переносе энергии. В случае многослойных систем, в которых монослои донора и акцептора разделены инертным спейсерным слоем из стеариновой кислоты (рис. 1), было обнаружено наличие максимума на зависимости эффективности процесса переноса энергии от расстояния между донором и акцептором, что не соответствует классическим представлениям о Ферстеровском переносе энергии в объемных системах с точечными источниками и приёмниками возбуждения. Наиболее эффективный перенос наблюдался при толщине разделяющего слоя около 5 нм (2 слоя стеариновой кислоты).

УДК 546.26;544.174.3

**ФИЗИКОХИМИЯ НАНОАЛМАЗА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ
КАК НОСИТЕЛЯ В СИСТЕМАХ ДОСТАВКИ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ¹**

Яковлев Р.Ю.^{1,2}

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, 119991, г.

Москва, ул. Косыгина, 19; e-mail:yarules@yandex.ru

² Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П.Павлова,
390026, г. Рязань, ул. Высоковольтная, д. 9

Работа посвящена изучению физико-химических свойств наноалмаза и разработке на его основе высокоэффективных систем доставки лекарственных веществ. Разработана методика унификации наноалмаза, его поверхности, методы функционализации и прививки различных веществ, методы визуализации *ex vivo*, исследованы фармакологические свойства полученных систем.

Интерес к наноалмазу (НА) в медицине и биологии обусловлен уникальным набором его свойств: размер первичных частиц 5 нм, развитая удельная поверхность, высокая сорбционная емкость, химическая устойчивость, биосовместимость, нетоксичность и наличие на поверхности функциональных групп. Последние можно модифицировать или использовать в качестве якорных групп для создания привитого молекулярного слоя на поверхности частиц НА, что обеспечивает направленное изменение их физико-химических и биологических свойств.

Целью работы являлась разработка научных подходов получения и диагностики современными физико-химическими методами конъюгатов наноалмаза (НА) с лекарственными веществами (ЛВ) и установление роли химических, физико-химических и биофармацевтических факторов при применении НА в качестве носителя для систем доставки ЛВ.

Комплексом физико-химических методов исследования ПЭМ, ДРС, ДСК, ИКС, РФЭС ИСП-МС и ГАА и методом измерения бактериальной люминесценции выявлена примесная (химическая), физико-химическая и биологическая неэквивалентность промышленных образцов НА разных марок. Разработан способ унификации и стандартизации поверхности НА путем его высокотемпературного гидрирования. Разработаны способы кислотно-щелочной очистки НА от примесей железа, серы, нитрат-анионов.

Разработан способ дезагрегации (до 10-15 нм) и получения стабильных (свыше 1 года) гидрозолей НА с помощью комплексного

¹ Работа поддержана грантом РФФИ № 16-08-01156.

подхода, включающего химическое модифицирование, ультразвуковое воздействие и центрифugирование до 11000 g. Разработаны способы определения концентрации НА в гидрозолях с помощью методов спектрофотометрии и флуориметрии в диапазонах 4-1000 и 0,5-117 мкг/мл, соответственно.

Оптимизированы методики химического модифицирования поверхности НА (гидрирования, хлорирования, окисления НА) для повышения эффективности иммобилизации лекарственных и/или биологически активных веществ и синтезированы конъюгаты НА с лекарственными и биологически активными веществами: аминокислотами глицином и цистеином, антибиотиком амикацином, интермедиатом цикла Кребса янтарной кислотой, а также с ферментами (трипсин, химотрипсин, папаин, неорганическая пироfosфатаза). В определенных диапазонах pH и температуры обнаружено повышение стабильности ферментов при их иммобилизации на НА.

Разработан способ визуализации *ex vivo* НА с йодной меткой (трийодбензиловый спирт) на основе метода ИСП-МС анализа. Получен НА с тритиевой меткой и применен для визуализации частиц НА *ex vivo* с помощью метода жидкостной сцинтиляционной спектрометрии.

Изучена диффузия частиц НА через модельную (целлофан) и биомембрану (вывернутую кишку крысы), определены коэффициенты диффузии для НА с размерами 50 и 100 нм. Показан симбатный характер прохождения частиц НА через модельную и биомембрану (вывернутая кишка крысы).

Показано, что динамика проникновения НА в клетки зависит от типа иммобилизованного на нем ЛВ. Установлено, что НА проникают в клетки уже через 15 мин инкубации, накапливаются в клетках в виде цепочечных агрегатов, находятся в цитозоле не окруженные мембраной и не оказывают токсического действия на структурные элементы клетки.

Изучено биораспределение НА с использованием нескольких методов визуализации на 3 видах экспериментальных животных (мыши, крысы, кролики) при разных путях введения в течение от 15 мин до 6 мес. Установлено, что НА способны преодолевать гематоэнцефалический барьер, максимально накапливаются в легких и постепенно выводятся из организма. Определены значения LD₅₀ НА и конъюгата НА-глицин (мыши, внутрибрюшинное введение), составляющие 3,4 и 2,7 г/кг, соответственно, что позволяет отнести данные вещества к IV классу опасности (малотоксичные вещества).

На штаммах *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas putida*, *Proteus mirabilis*, *Enterobacter aerogenes*, *Klebsiella pneumoniae* показано снижение минимальной бактерицидной концентрации конъюгата НА с амикацином в 2-4 раза по сравнению с амикацином. Показано, что НА в дозе 20-100 мг/мл обладает дозозависимой антирадикальной активностью. Конъюгат

НА-глицин в диапазоне концентраций 20-100 мкг/мл обладает отчетливой антирадикальной активностью, ингибируя хемилюминесценцию в системе 3-оксипиридин-пероксидаза-пероксид водорода (до 25,75 раза) и превосходит по этому показателю глицин и препарат сравнения мексидол. На модели геморрагического инсульта при введении полученного конъюгата НА-глицин смертность крыс снизилась с 70 до 40%, а количество животных с тяжелыми нарушениями с 83 до 17%.

СЕКЦИЯ

**«ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОЛЛОИДНО-
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ,
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА
И АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ»**

*Председатель секции –
академик РАН Л.Б. Бойнович*

*Ученый секретарь –
Д.А. Попов*

УДК 544.72.05, 544.722.14

**ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НА
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СВОЙСТВА МОНОСЛОЯ
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe¹**

**Аль-Алвани А.Ж.^{1,2}, Чумаков А.С.¹, Шинкаренко О.А.¹,
Беглецова Н.Н.¹, Вениг С.Б.¹, Глуховской Е.Г.¹**

¹ Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени
Н. Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, д.83

² Вавилонский университет, Вавилон, Ирак; e-mail: Ammarhamlet2013@yahoo.com

В данной работе изучается влияние жидкокристаллических лигандов на устойчивость растворов квантовых точек, а также их влияние на морфологическую структуру и оптические свойства квантовых точек. Исследование проводилось с использованием технологии Ленгмюра-Блоджетт.

Работа посвящена изучению поведения смеси, состоящей из полупроводниковых квантовых точек (КТ) и жидких кристаллов (ЖК). Жидкие кристаллы представляют собой мягкие материалы, имеющие оптические и структурные свойства, находящиеся между изотропной жидкостью и кристаллическим твердым телом [1]. Фазовые переходы ЖК приводят к определенной ориентации и расположению связей [2]. Состав, свойства фазы и переходы между ними часто сильно зависят от внешних эффектов и/или добавок, таких как наночастицы и т.д. В последние годы было проведено много исследований для того, чтобы понять, как влияют эмиссионные свойства квантовых точек, когда они растворяются в анизотропных средах, таких как ЖК [2]. Такие внутренние свойства могут быть полезны для использования в различных устройствах, таких как термометры, датчики и цветовые фильтры, а также в биологическом применении [3].

В данной работе мы изучаем влияние обмена лигандами на свойства квантовых точек. Для этого исследования использовались КТ CdSe, покрытые триоктилфосфин оксидом (ТОРО). Идея об обмене лигандами ТОРО за счет 4'-октил-4-бифенилкарбонитрила (ЖК) связана с одним из свойств ЖК (например, ЖК могут совершить фазовый переход при изменении температуры). Таким образом, КТ, стабилизированные ЖК-лигандами, могут проявить свойства, необходимые для дальнейших применений в различных приборах и устройствах.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-07-00093 и № 16-07-00185.

Центрифугированием раствора КТ при 7000 об/мин в течение 10 минут были удалены лиганды ТОРО. После этого осадок промывали добавлением этанольного раствора и затем снова суспендировали в 2 мл хлороформа с концентрацией около 10^{-6} М. Смесь КТ:ЖК получали в другом соотношении 1:1 и 1:2. Раствор КТ:ЖК обрабатывали ультразвуком при нагреве до температуры 45 °C в течение 4 часов для получения дисперсии CdSe КТ в среде ЖК. Затем смесь КТ:ЖК отбирали из нагретой смеси и оставляли охлаждаться в воздушной атмосфере. Оптические свойства растворов изучались с использованием флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse (Agilent Technologies). Формирование монослоя на границе раздела фаз воздух-вода проводили с помощью ванны Ленгмюра-Блоджетт (KSV Nima LB trough KN 1003, Финляндия).

На рисунке 1, а показаны изотермы сжатия монослоя КТ и ЖК в соотношениях 1:1 и 1:2, соответственно и изотерма сжатия монослоя CdSe. Изотерма сжатия КТ показывает небольшую площадь 140.2 см², занимаемую данным монослоем. Поверхностное давление КТ составляет 24.7 мН/м. Поверхностное давление при 9 мН/м соответствует точке, при которой происходит коллапс. После этого образующееся плато указывает на существование двухслойного расположения КТ. Показано, что изотермы сжатия CdSe:ЖК (1:1) и (1:2) занимают площадь 163 см² и 178 см², соответственно. Изотерма сжатия CdSe:ЖК (1:2) до точки коллапса при поверхностном давлении 11.9 мН/м показывает превращение жидкой фазы в конденсированную фазу за счет увеличения концентрации жидкокристаллических лигандов.

На рисунке 1, б показаны спектры излучения растворов CdSe и CdSe:ЖК.

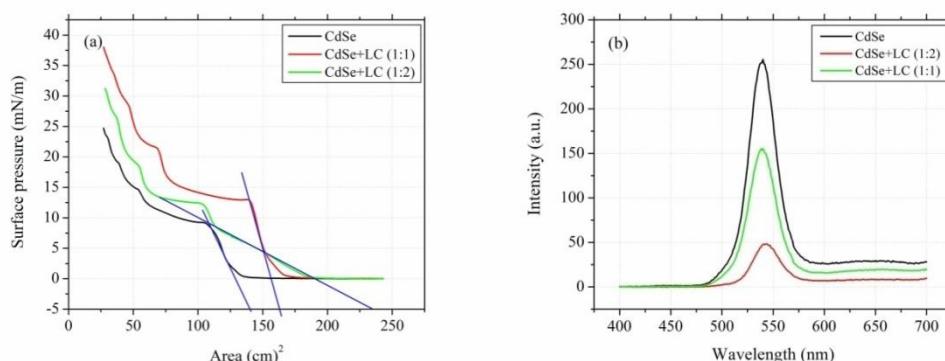


Рис. 1. (а) Изотермы Ленгмюра-Блоджетт и (б) спектры излучения CdSe и раствора ЖК.

Результаты исследований показывают, что более высокая интенсивность излучения наблюдалась у КТ CdSe, покрытых олеиновой кислотой. Однако КТ с жидкокристаллическими лигандами имеют более низкую интенсивность излучения, и с увеличением концентрации ЖК уменьшается интенсивность спектров излучения. Эти результаты показывают возможность изменения свойств образующегося монослоя и оптических

68 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА И АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

свойств с использованием жидкокристаллических лигандов в качестве стабилизатора для раствора КТ. Наблюдаемые свойства могут быть полезны для различных применений, например, для композитных материалов, в оптических устройствах и т.д.

Литература

1. *Pan S., Boon N., Olvera de la Cruz M.* Liquid Crystal Phase Transition in Epitaxial Monolayers of DNA-Functionalized Nanoparticle Superlattices // ACS Nano. 2016. Vol. 10. No. 11. pp. 9948-9956.
2. *Kumar S.* Liquid Crystals: Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions // Molecules. 2001. Vol. 6. pp. 1055-1056.
3. *Lowe A.M., Abbott N.L.* Liquid Crystalline Materials for Biological Applications // Chemistry of Materials. 2012. Vol. 24. No. 5. pp. 746-758.

УДК 544

**РАСЧЁТ АДСОРБЦИИ И ПЛОТНОСТИ МЕТАНА В УГЛЕРОДНЫХ
ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ДИНАМИКИ**

Анучин Н.М., Фомкин А.А., Анучин К.М.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; e-mail fomkinaa@phyche.ac.ru*

Метан составляет основную часть природного газа, поэтому он является дешевым и доступным источником энергии. В настоящее время существует потребность создания систем хранения метана для использования в качестве автомобильного топлива. Использование микропористых углеродных адсорбентов позволяет аккумулировать метан в необходимых объемах при относительно низких давлениях.

В данной работе методом молекулярной динамики в программе NAMD 2.12 с использованием универсального атом-атомного потенциала OPLS-AA рассчитана адсорбция и средняя плотность метана в модельной углеродной щелевидной поре различного диаметра.

Моделирование адсорбции в щелевидной поре проводилось по следующему протоколу: в ячейку моделирования с периодическими граничными условиями были помещены две пластиинки графена размером 5×5 нм и 10000 молекул метана, расстояние между пластиинками варьировалось от 0,9 нм до 1.3 нм с шагом в 2 Å (расстояние мерялось между центрами атомов углерода). Расчёты проводили при температуре 303 К, 373 К и давлениях 2, 5, 10, 20 и 50 бар. Постоянство температуры и давления поддерживалось с помощью термостата и баростата Ланжевена. Были получены молекулярно-динамические траектории длиной от 2 до 5 нс с шагом интегрирования 1 фс. В дальнейшем вычислялось среднее по траектории количество адсорбированных молекул метана в модельной поре.

Полученные результаты показали зависимость адсорбции метана не только от интенсивных параметров (температуры и давления), но и от размеров щелевидной поры.

**ФОРМИРОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ МОНОСЛОЕВ
ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В МИЦЕЛЛАХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА¹**

**Беглецова Н.Н.^{1,2}, Селифонова Е.И.², Аль-Алвани А.Ж.К.³,
Ермаков А.В.^{1,2}, Чумаков А.С.², Кузнецов Н.О.¹, Гавриков М.В.¹,
Чернова Р.К.^{2,4}, Глуховской Е.Г.^{1,2}**

¹ Факультет нано- и биомедицинских технологий, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, д.83; e-mail: nadya-beg98@yandex.ru

² Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, д.83

³ Вавилонский университет, Вавилон, Ирак

⁴ Институт химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, д.83

Работа посвящена формированию и исследованию поведения монослоя наночастиц меди, стабилизированных поверхностно-активным веществом на границе раздела фаз газ-жидкость. Исследования показали, что на поверхности водной субфазы наночастицы меди образуют однородный механически прочный монослой Ленгмюра.

В последнее время с развитием микро- и наноэлектроники связано активное изучение взаимосвязи между свойствами тонких пленок различных веществ и процессами на границе раздела фаз газ-жидкость. Широко распространенным способом формирования плотноупакованных монослоев (МС) на поверхности водной субфазы является технология Ленгмюра-Блоджетт [1]. Данный метод позволяет осуществлять контролирование процесса формирования и послойного переноса МС различных веществ на подложки, не предъявляя высокие требования к данной технологии.

Благодаря таким свойствам, как высокая тепло- и электропроводность одним из перспективных материалов для создания многослойных микро- и наноструктур являются наночастицы меди (НЧ) [2]. Важной особенностью данного материала является изменение его свойств с проводящих (Cu) на полупроводниковые (CuO р-тип) в результате процесса окисления поверхности НЧ, что является очень актуальным при создании многослойных структур для микро- и наноэлектроники.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-07-00093 и № 16-07-00185.

НЧ меди были получены в сильнощелочной среде ($\text{pH} = 11,1$) реакцией восстановления амиакатов меди в 0,01 М водном растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ) додецилсульфата натрия (ДДС) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$.

Методом спектрофотометрического анализа на спектрофотометре SHIMADZU UV-2550 в области длин волн 190-800 нм была проведена идентификация НЧ меди в мицеллярном растворе ПАВ. Полоса поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наблюдалась при длине волны 568 нм, что согласно литературным данным [2] подтверждает образование в водном растворе ПАВ НЧ меди. На установке Zetasizer Nano ZS от Malvern были определены размеры полученных НЧ меди, которые находятся в диапазоне от 6,5 до 18,2 нм. Полученная суспензия НЧ меди была использована для формирования МС на поверхности воды.

Формирование и исследования МС НЧ меди на границах раздела фаз газ-жидкость проводили в ванне Ленгмюра-Блоджетт KSV Nima LB Trough Medium KN 2002. В качестве субфазы использовалась деионизованная вода Thermo Scientific Barnstead Smart2Pure с удельным сопротивлением 18 МОм·см. Температура водной субфазы была постоянной (25 °C). На поверхность воды вносили 350 мкл синтезированной суспензии. После внесения указанного объема, спустя 5 минут начинали сжатие МС подвижными барьерами со скоростью 15 мм/мин. Одновременно с этим автоматически осуществлялись запись поверхностного давления и измерение поверхностного потенциала от площади занимаемой МС. Поверхностное давление измерялось с точностью до 0,1 мН/м методом взвешивания пластины Вильгельми, а поверхностный потенциал — сенсором KSV NIMA Surface Potential Sensor.

Анализ полученных изотерм сжатия (рисунок 1) МС НЧ меди в мицеллах ПАВ ДДС на поверхности водной субфазы выявил следующую особенность его формирования: на изотермах состояние коллапса твердой фазы не достигалось, что может свидетельствовать о частичном растворении ПАВ и ухода его молекул с границы раздела фаз газ-жидкость в объем. Этот процесс приводит к потере молекул входящих в состав стабилизирующей оболочки НЧ меди и частичному их осаждению на дно ванны

Ленгмюра-Блоджетт.

Измерение поверхностного потенциала пленок НЧ меди на поверхности водной субфазы позволяет определить механизм распределения и перестройки частиц. Результаты исследования показывают, что на участке графика от 175 до 200 см² наблюдается скачкообразное поведение поверхностного потенциала (рисунок 1), что так же может подтверждать факт вытеснения НЧ с большими размерами из состава МС в объем водной субфазы. В результате, МС становится механически более прочным и стабильным.

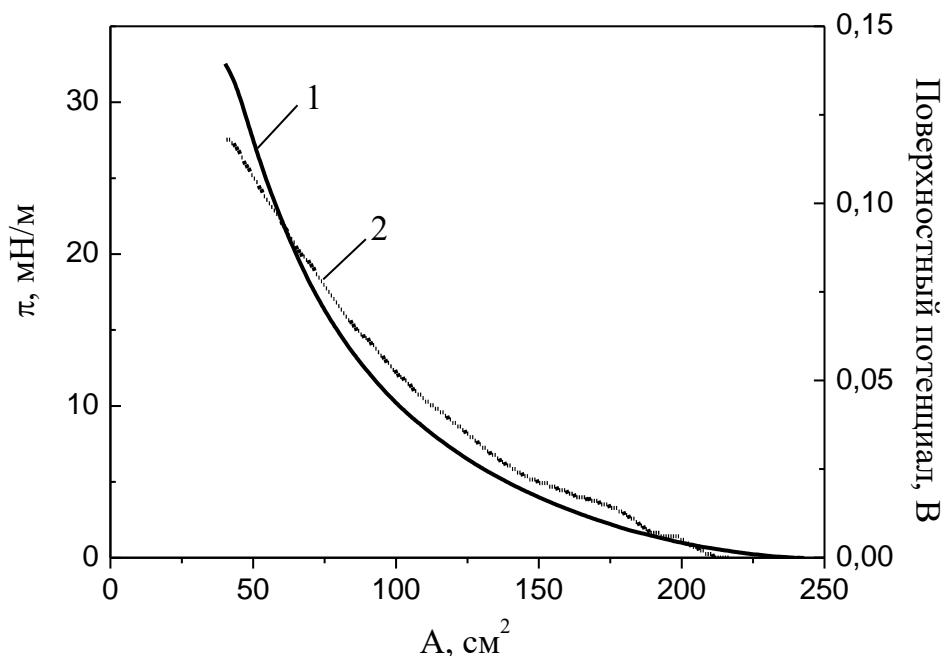


Рис. 1. (1) изотерма сжатия и (2) поверхностный потенциал НЧ меди.

После протекания в начале сжатия процессов, стабилизирующих МС, поверхностный потенциал растет практически линейно, что может свидетельствовать о гомогенности МС (о равномерности распределения НЧ меди по поверхности воды и о постепенном их уплотнении без перестроек в пространственные многослойные структуры).

Таким образом, экспериментально показано, что при малом разбросе по размеру металлических НЧ в исходном растворе возможно формирование однородного механически прочного МС НЧ на границе раздела фаз газ-жидкость.

Литература

1. Gorbachev I.A., Shtykov S.N., Brezesinski G. et al. Studying of quantum dots Langmuir monolayers stability at the different subphase temperature // BioNanoSci. 2017. pp. 1-6. DOI: 10.1007/s12668-017-0404-4.
2. Begletsova N.N., Shinkarenko O.A., Selifonova E.I., et al. Synthesis of copper nanoparticles stabilized with cetylpyridinium chloride micelles // Advanced Materials Letters. 2017. Vol. 8. No. 4. pp. 404-409. DOI: 10.5185/amlett.2017.1423.

УДК 544

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe
МЕТОДОМ АНАЛИЗА ТУННЕЛЬНЫХ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ВАХ¹**

Гавриков М.В., Кабанов В.Ф., Шмырев А.А., Глуховской Е.Г.

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, Саратовский национальный
исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского; e-mail:
maks.gavrikov.96@gmail.com

Методом сканирующей туннельной микроскопии были исследованы квантовые точки состава *CdSe*, сформированные в монослой методом Ленгмюра-Блоджетт. Для оценки размера квантово-размерных объектов был предложен метод анализа дифференциальных нормированных туннельных ВАХ.

Применение методов СЭМ и оптической спектроскопии для изучения свойств квантово-размерных объектов (например, квантовых точек (КТ)), электронные и оптические свойства которых зависят от их размеров, не всегда может обеспечить однозначную интерпретацию экспериментальных данных в случаях, когда квантовая частица не является однородной по структуре или несколько частиц образуют конгломерат. В связи с этим, для более полного анализа особенностей их электрофизических свойств, в данной работе был использован метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

К числу наиболее перспективных и интересных с практической точки зрения полупроводниковых материалов, применяемых для создания КТ, относятся полупроводники из групп A²B⁶. Поэтому целью настоящей работы являлась оценка размеров полупроводниковых квантовых точек соединения *CdSe* методом СТМ.

Раствор квантовых точек состава *CdSe* в стабилизаторе триоктилфосфиноксид (ТОРО) был перенесен на твердую подложку с проводящим слоем индий-оловянного оксида (ITO) по технологии Ленгмюра-Блоджетт. Полученные образцы были исследованы методами СТМ при помощи сканирующего зондового микроскопа СЗМ НАНОЭДЬЮКАТОР-2.

Для анализа экспериментальных туннельных ВАХ использовалась зависимость $(dI/dV)/(I/V)$ от напряжения *V*. В ходе исследований рассматривались и анализировались нормированные дифференциальные туннельные ВАХ при отрицательном потенциале смещения на подложке относительно зонда (рисунок 1-а). В этом случае происходит

¹ Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-07-00093 и № 16-07-00185.

туннелирование электронов из электрода ИТО через дискретные уровни КТ в зонд туннельного микроскопа. Дискретный спектр энергии электронов проводимости квантово-размерного объекта обуславливает пики или максимумы на нормированных дифференциальных ВАХ.

В расчетах использовалась модель КТ шаровой формы с радиусом a в приближении одноэлектронного спектра в параболической яме:

$$\mathcal{E}_i = \frac{(\pi \hbar)^2}{2 m^*} \cdot \frac{1}{a^2} \cdot (4n + 2l + 3), \quad (1)$$

где n – радиальное квантовое число ($n = 0, 1, 2, \dots$)

l – орбитальное квантовое число ($l = 0, 1, 2, \dots$)

В соответствии с (1) были получены расчетные значения энергии электрона проводимости для первых трех разрешенных уровней КТ CdSe (рисунок 1-б).

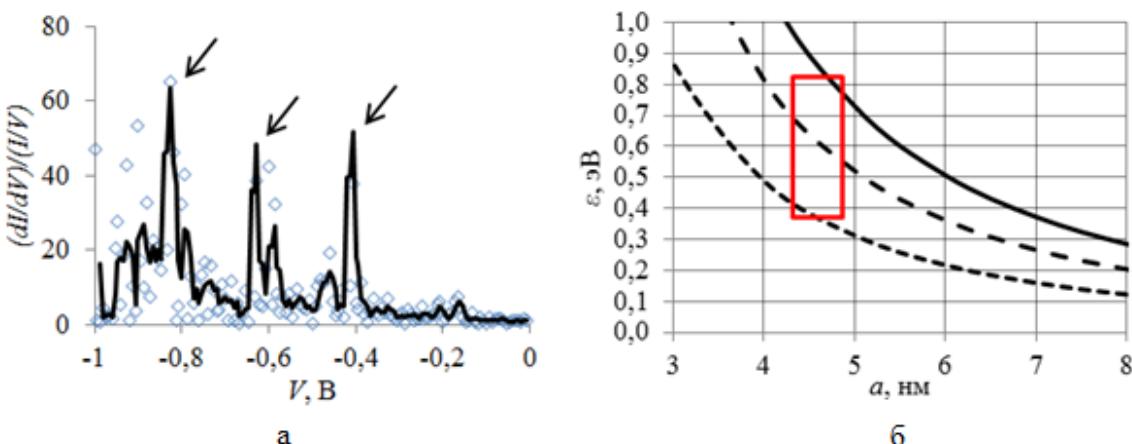


Рис. 1. А – Зависимость $(DI/DV)/(I/V)$ от напряжения V для КТ CDSE,
Б – соответствие размера кт пикам на нормированных дифференциальных ВАХ

Анализ экспериментальных данных по положению пиков на дифференциальных нормированных туннельных ВАХ позволил провести оценку величины линейных размеров квантового объекта, которая оказалась в диапазоне значений 4,3 – 4,8 нм (при погрешности измерений не более 2кТ).

Для выяснения справедливости данного подхода была проведена оценка размеров КТ на основании анализа спектральной характеристики исследуемых образцов (рисунок 2). Оценка размеров показала результат 4,9 нм.

Исследования растворов КТ CdSe с помощью лазерного анализатора размера частиц Malvern Zetasizer Nano представлены на рисунке 3. Полученные результаты исследований с учетом толщины оболочки КТ порядка 1 нм показали величину характерных размеров КТ 4,9 нм.

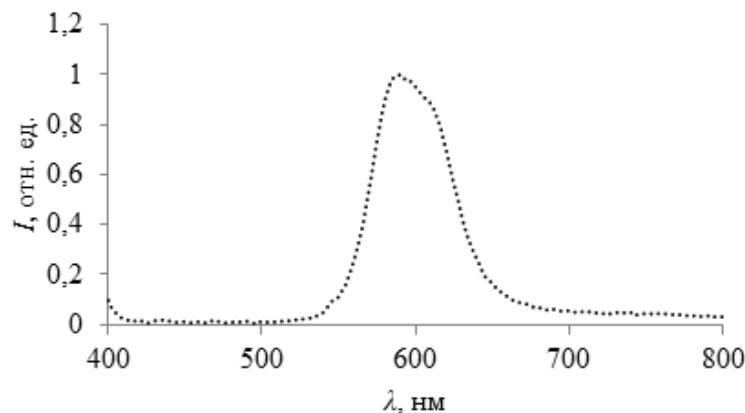


Рис. 2. Спектральная характеристика КТ CDSE

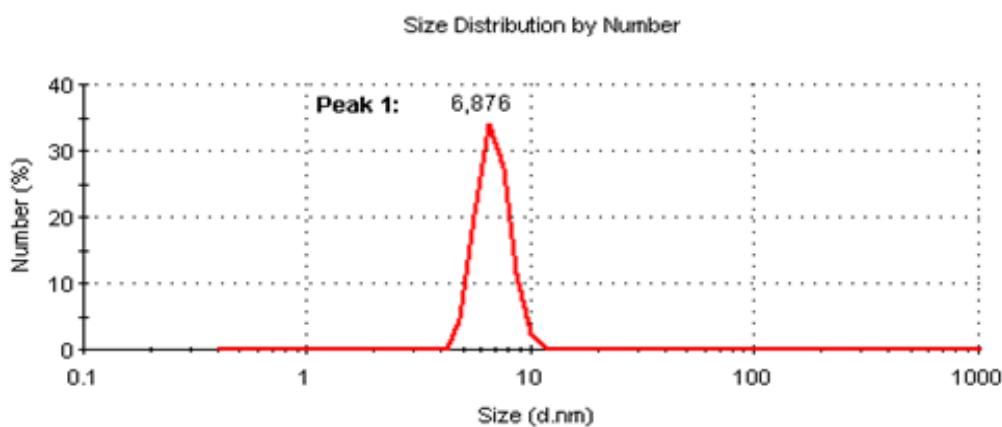


Рис. 3. Оценка размеров КТ CDSE с помощью лазерного анализатора размера частиц

На основании анализа оценок размеров исследуемых образцов КТ *CdSe* можно сделать следующий вывод. При использовании различных прямых (с помощью лазерного анализатора размера частиц) и косвенных (по анализу спектральных характеристик и дифференциальных нормированных туннельных ВАХ) методов оценки размеров КТ получены согласованные результаты с погрешностью не более 10%. Это позволяет считать, что метод анализа туннельных дифференциальных ВАХ является вполне эффективным методом экспресс-анализа оценки размера квантово-размерного объекта.

УДК 544.72.02

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА
СПЕЦИФИКУ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЕНГМЮРОВСКИХ
МОНОСЛОЕВ АРАХИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Qassime M.M.K.¹, Горячева В.А.², Al-Alwani A.J.K.^{2,3},
Луговицкая Т.Н.², Шиповская А.Б.², Глуховской Е.Г.²**

¹ Университет Аль-Мустансирия, Багдад, Ирак

² Саратовский государственный университет, Саратов, Россия

³ Университет Вавилона, Вавилон, Ирак

E-mail: goryacheva_viktoria@mail.ru

Представлены результаты исследования монослоев арахиновой кислоты на поверхности водных растворов аскорбиновой кислоты *L*- и *D*-изомерных форм при $C = 10^{-2}$ и 10^{-3} моль/л и $T = 37$ и 41°C . Обнаружено влияние молекул аскорбиновой кислоты на параметры монослоя арахиновой кислоты, в частности, увеличение площади, занимаемой одной молекулой на поверхности воды, при увеличении концентрации аскорбиновой кислоты в монослое арахиновой кислоты жидкоконденсированной фазы.

Метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет формировать и исследовать монослои амфифильных веществ на границах раздела «газ-жидкость». Зависимости поверхностного натяжения от площади, приходящейся на единичную молекулу ПАВ (π -*A* изотермы), очень чувствительны к состоянию монослоя, к процессам, происходящим с участием молекул монослоя и компонентов водной субфазы и других внешних условий. Взаимодействие между молекулами монослоя и водной субфазы выражается в изменении фазовых состояний монослоя и его параметров (изменение жесткости монослоя, удельной площади *A*, давления коллапса).

Исследуя специфику формирования монослоев жирных кислот и фосфолипидов на поверхности растворов солей, ДНК, белков, полисахаридов, можно изучать процессы межмолекулярного взаимодействия в реальных клеточных структурах живого организма как на физических моделях. В этой связи представляется интересным изучение взаимодействия молекул аскорбиновой кислоты разных изомерных форм (*L* и *D*) с монослоем арахиновой кислоты в качестве модели клеточной мембранны, что и являлось целью нашего исследования.

Данное исследование состояло в формировании на установке KSV Nima LB Trough монослоев арахиновой кислоты (ApK) при разных температурах водной субфазы, в качестве которой использовался раствор аскорбиновой кислоты (АК) разных изомерных форм (*L*-АК и *D*-АК) и концентраций ($C = 10^{-2}$ и 10^{-3} моль/л). Изотермы записывали при

температурах 37 и 41 °С.

При записи изотерм сжатия скорость движения барьеров составляла 15 мм/мин, температура водной субфазы поддерживалась с помощью термостата с точностью до 1 °С. На поверхность субфазы по каплям наносили раствор АрК в хлороформе ($C = 10^{-3}$ моль/л, $V = 70$ мкл), после чего, спустя 5 минут (необходимых для испарения растворителя) начинали процесс сжатия.

Полученные изотермы сжатия представлены на рис. 1.

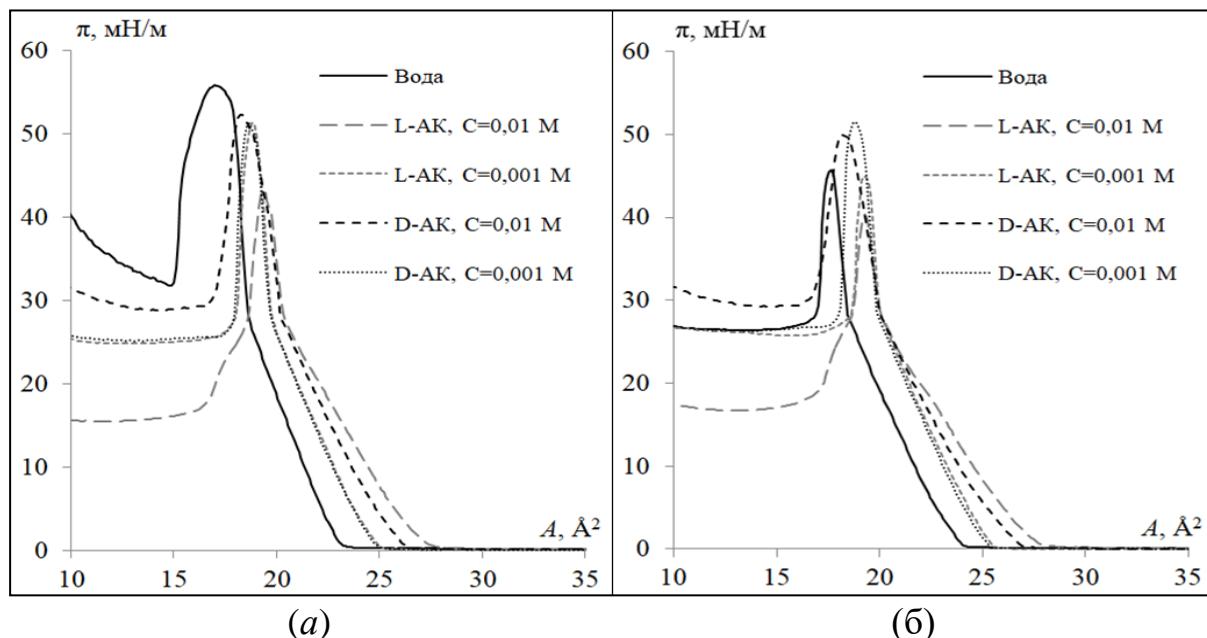


Рис. 1. Вид изотерм сжатия монослоя АрК в зависимости от формы и концентрации АК в водной субфазе при температурах 37 (а) и 41°С (б)

Как видно из рисунка, при добавлении АК происходит сдвиг изотерм сжатия с сторону больших значений A , что объясняется повышением кислотности субфазы и увеличением силы взаимодействия между полярными частями молекул ПАВ. Также можно отметить, что при возрастании концентрации АК изотермы сдвигаются на большую величину.

При повышении температуры субфазы наблюдаются следующие закономерности: давление коллапса снижается, монослой становится менее жестким и значения удельных площадей в жидкоконденсированном состоянии увеличиваются.

На данном этапе исследований можно однозначно сделать вывод о наличии влияния молекул АК на параметры монослоя АрК, однако степень межмолекулярного взаимодействия требует дополнительного изучения. Интерес представляют эксперименты с монослоями ПАВ в более широких диапазонах концентраций АК и температур. Для проведения детального анализа необходимы данные о поведении монослоя, в состав которых входят молекулы фосфолипидов, витамина В и др., а также данные о влиянии различных ионов и радикалов, растворенных в водной субфазе.

УДК 544

**РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В СМАЧИВАЮЩИХ ПЛЕНКАХ УГЛЕВОДОРОДОВ И АНАЛИЗ
ВЛИЯНИЯ РАСТВОРЕННОЙ ВОДЫ НА ИЗБЫТОЧНУЮ
ЭНЕРГИЮ ПЛЕНОК¹**

Емельяненко К.А.

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: emelyanenko.kirill@gmail.com*

Развитие методов моделирования поверхностных сил в наноразмерных системах является одним из ключевых направлений в коллоидной химии и нанотехнологиях. Это связано с тем, что подходы, дающие точные количественные оценки явлений в тонких и ультратонких пленках, позволяют существенно продвинуться в вопросе создания наноматериалов с желаемыми свойствами. Широко используемый в литературе подход по моделированию ван-дер-ваальсовых сил в наноразмерных системах на основе макроскопических приближений не может учесть влияние дискретности строения вещества, а также изменение диэлектрических свойств в тонких прослойках за счет самого ван-дер-ваальса взаимодействия. В то же время, микроскопический подход на основе попарного суммирования взаимодействий отдельных молекул также не точен, поскольку не учитывает поправки на многотельные взаимодействия, которые могут быть весьма значительными.

В нашей работе мы использовали метод связанных осцилирующих диполей (CFDM), предложенный Рене и Нижбуром, и модифицированный Лукасом, для расчета ван-дер-ваальсовых сил в системах наноразмерных смачивающих и свободных пленок углеводородов, а также пленок с растворенными в них молекулами воды. Особенностью этого метода является возможность, с одной стороны, рассчитать из молекулярных параметров энергию взаимодействия разделенных флюидной прослойкой конденсированных тел, а с другой стороны, учесть поправки на многотельные взаимодействия. Такой подход позволил нам изучить изменение свойств свободных и смачивающих пленок алканов, а также законов взаимодействия ограничивающих пленку фаз с изменением толщины пленки. Таким образом была проанализирована применимость закона обратных квадратов для энергии пленок толщиной в несколько

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН I.39.

монослоев и получены константы Гамакера на основе молекулярных параметров.

Метод связанных осциллирующих диполей также позволяет анализировать многокомпонентные системы, в том числе растворы. Так, нами было исследовано влияние растворенной воды на избыточную ван-дер-ваальсову энергию в смачивающих пленках гомологических рядов углеводородов. На примере бесконечно разбавленных растворов было изучено влияние перекрытия приповерхностных слоев на энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий молекул растворенного вещества с ограничивающими фазами. В то же время, учет многотельных взаимодействий, включающих взаимодействие между молекулами растворенного вещества, позволил проанализировать отклонение от модели бесконечно разбавленных растворов при значительных концентрациях растворенной воды.

УДК 544

К ТЕРМОХИМИИ НАНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА**Спицын Б.В., Жевненко С.Н.**

*Лаборатория поверхностных явлений при низкоэнергетических воздействиях
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: zhevnenko@gmail.com*

В связи с неуклонно растущей и расширяющейся активностью в исследованиях и применении наноразмерных иnanoструктурированных материалов особый теоретический и практический интерес представляет нанодисперсное состояние алмаза. Одна из главных причин – простая кристаллическая структура материала, образованная атомами одного элемента-углерода. Весьма существенным также является сочетание у алмаза непревзойденных механических, физических и химических свойств, которые в значительной мере могут сохраняться и в наноразмерном состоянии. Наконец, на поверхности алмаза исключено образование фазового состояния соединения углерода с иными атомами, а могут быть лишь различные по химическому составу функциональные группы. Этим поверхность алмаза, в том числе находящегося в наноразмерном состоянии, будет отличаться от многих других наносистем.

Проблеме термодинамической устойчивости нанокристаллов алмаза посвящено немалое число работ [1-6], но лишь в немногих учитывается особое энергетическое и химическое состояние поверхностных атомов углерода нанокристаллов алмаза.

Неоднократно отмеченная повышенная термодинамическая стабильность наночастиц алмаза, по-видимому, отсутствует при высоких температурах, поскольку по экспериментальным данным, температура начала графитизации наноалмаза (обычно через образование “луковичного” углерода) находится на уровне 1000 °С, в то время как объемный алмаз в средах, не содержащих кислорода и его соединений, устойчив к графитизации вплоть до 1600 °С. Поэтому представляется актуальным рассмотреть термохимию нанокристалла алмаза, с учетом вида функционализации его поверхности. Одним из наиболее простых подходов является рассмотрение термохимии нанооктаэдров и нанокубов алмаза с размером ребра от 3 до 100 нм с различными состояниями их поверхности.

Термохимия нанооктаэдров алмаза. Объем и поверхность правильного октаэдра при длине ребра a составляют $V=a^3 \cdot 2^{1/2}/3=0.4714 \cdot a^3$ и $S=2a^23^{1/2}=3.464 \cdot a^2$, соответственно. Плотность атомов углерода в

единице объема алмаза равна $1.762 \cdot 10^{23}$ см⁻³. Плотность атомов углерода на поверхности (111) алмаза составляет $1.8 \cdot 10^{15}$ см⁻².

В приближении величины энергии разрыва и образования химических связей (для связей C-C, H-H, C-H, F-F и C-F составляющих 356, 436, 404, 155 и 485 кДж/моль, соответственно) проводится оценка энергии числа Авогадро (N_A) атомов углерода, расположенных на грани (111) алмаза при различных видах терминации:

- идеальная нерелаксированная, нереконструированная (111) поверхность, где каждый атом имеет одну нескомпенсированную валентность;
- релаксированная поверхность (111);
- реконструированная по Пандья (2*1) поверхность (111);
- нереконструированная поверхность (111), покрытая монослоем C-H связей (моногидрид);
- нереконструированная поверхность (111), покрытая монослоем C-F связей (монофторид).

Этим состояниям поверхности соответствуют поверхностные энергии [7], приведенные в таблице. Поверхностная энергия пересчитана на моль объемных атомов, и она зависит от размера октаэдра: с увеличением размера вклад поверхностной энергии уменьшается.

Таблица. Избыточная поверхностная энергия, пересчитанная на все атомы октаэдра с длиной ребра.

Длина ребра a , нм	3	10	30	100
$\Delta H_{\text{нерелакс}}^0$, кДж/моль	68,0	20,4	6,8	2,0
$\Delta H_{\text{релакс}}^0$, кДж/моль	53,8	16,2	5,4	1,6
$\Delta H_{\text{рекон } 2*1}^0$, кДж/моль	34,0	10,2	3,4	1,0
$\Delta H_{\text{гидрир}}^0$, кДж/моль	-68,6	-20,6	-6,9	-2,1
$\Delta H_{\text{фторир}}^0$, кДж/моль	-82,3	-24,7	-8,2	-2,5

В предположении, что нанокристаллы находятся в контакте с молекулярным водородом или фтором, молекулы которых должны разрушиться (затраты энергии) и образовать связи (выигрыш в энергии), можно оценить энергетику термохимически. Этапы расчета для получения величин стандартной энталпии образования нанооктаэдров алмаза относительно макроскопического алмаза могут быть следующими: образование поверхности, т.е. разрыв C-C связей + образование атомарного водорода или фтора + образование C-H или C-F связей на поверхности. Так как соотношение объемных и поверхностных атомов будет меняться, то суммарная избыточная энергия будет зависеть от размера (рис. 1)

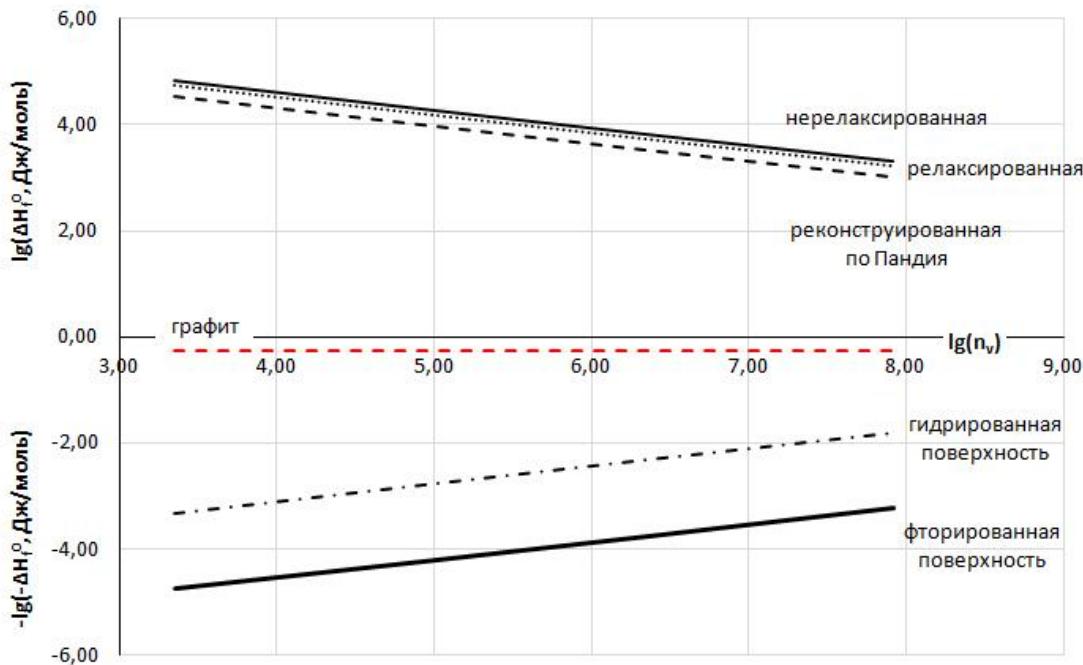


Рис. 1. Зависимость избыточной энергии образования нанооктаэдров алмаза различного размера в двойных логарифмических координатах. n_v – число атомов нанокристалле. При построении графика для отрицательных значений энталпии использовали отрицательный логарифм

Полученные данные по избыточной поверхностной энергии, и ее вклад в энталпию образования малых кристаллов алмаза указывают на критическую роль функционализации поверхности: монослойное гидрирование и фторирование приводит к стабилизации нанокристаллов.

Литература

1. Chaikovskii E. F., Rozenberg G. Kh. // Sov. Phys.-Doklady. 1984. v. 29. p. 1043.
2. Nuth J.A. // Nature. 1987. v. 329. p. 589.
3. Badzigg P., Verwoerd W.S., Ellis W.I., Greiner M.R. // Nature. 1990. v. 242. p. 244.
4. Zhang C. Y., Wang C. X., Yang Y. H., Yang G. W. // J. Phys. Chem. B. 2004. v. 108. p. 2589.
5. Winter N.W., Ree F. H. // Journal of Computer-Aided Materials Design. 1998. v. 5. p. 279.
6. Machlin E.S. // J. Mat. Research. 1988. v. 3. № 5. p. 958.
7. Stekolnikov A.A., Furthmueller J., Bechstedt F. // Physical Review B. 2002. v. 65. p. 115318.

УДК 544

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА В МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

**Князева М.К.¹, Цивадзе А.Ю.², Соловцова О.В.¹, Фомкин А.А.¹,
Прибылов А.А.¹, Школин А.В.¹, Пулин А.Л.¹, Меньщиков И.Е.¹**

¹ Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН,

² Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4;

e-mail: batrakovamk@mail.ru

На синтезированном образце *Al-BTC* с удельной площадью поверхности $S_{БЭТ} = 1422 \text{ м}^2/\text{г}$, исследована адсорбция природного газа метана при давлениях до 40 МПа и температурах 303-333 К. Максимальная адсорбция метана при температуре 303К и давлении 40 МПа на *Al-BTC* достигает и 10.36 ммоль/г; начальная теплота адсорбции $\sim 14 \text{ кДж/моль}$. В наиболее востребованной области давлений аккумулирования метана 3.5-10.0 МПа, количество аккумулированного метана в системе с *Al-BTC* достигает 120-130 $\text{м}^3(\text{н.т.д.})/\text{м}^3$.

Основной проблемой при использовании природного газа в различных энергетических установках является разработка систем его хранения в концентрированном состоянии. Наиболее перспективным среди альтернативных способов хранения и транспортировки природного газа может быть адсорбционный (АПГ). Метод АПГ позволяет, при использовании специальных микропористых адсорбентов, существенно увеличить плотность метана, вплоть до плотности близкой к плотности жидкости за счет физической адсорбции. Поэтому основная задача работы - разработать адсорбент, который обладал бы структурно-энергетическими характеристиками пригодными для аккумулирования природного газа (метана).

В работе, на основе оригинальной методики, разработанной с учетом литературных данных [1], был синтезирован образец *Al-BTC*, а также проведены исследования пористой структуры полученного образца на специализированном анализаторе Quantachrome *iQ*.

Структурно-энергетические характеристики образца MOF *Al-BTC* определяли по изотермам стандартного пара азота при 77 К, при использовании Теории объемного заполнения микропор, полученные данные представлены в табл. 1.

Наличие значительного объема микропор $W_0 = 0.59 \text{ см}^3/\text{г}$ при величине удельной поверхности $S_{БЭТ} = 1421.9 \text{ м}^2/\text{г}$ создает хорошие перспективы использования этого образца *Al-BTC* для адсорбционного аккумулирования метана.

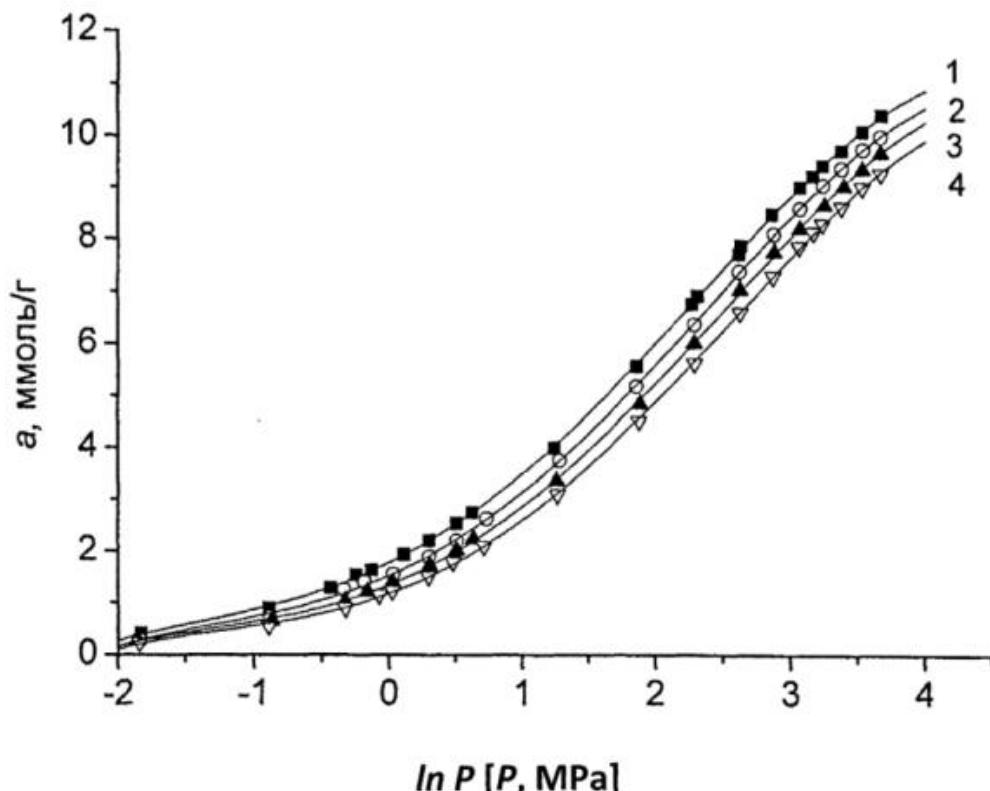
Таблица1. Структурно-энергетические характеристики полученного образца.

Характеристика, размерность	Значение
Удельная площадь поверхности, $S_{БЭТ}$, $\text{м}^2/\text{г}$	1422
Удельный объём микропор, W_0 , $\text{см}^3/\text{г}$	0.59
Эффективный радиус микропор по Дубинину, x_0 , нм	0.82
Предельная величина адсорбции в микропорах, a_0 , ммоль/г	17.00
Характеристическая энергия адсорбции азота, E , кДж/моль	4.83
Характеристическая энергия адсорбции бензола, E_0 , кДж/моль	14.6
Суммарный объем пор, W_s , $\text{см}^3/\text{г}$	1.17
Объем мезопор, W_{me} , $\text{см}^3/\text{г}$	0.58
Поверхность мезопор, S_{me} , $\text{м}^2/\text{г}$	436

Адсорбцию метана на Al-BTC измеряли объемно-весовым методом на оригинальной установке ИФХЭ РАН [2] при температурах 303-333К и давлениях от 0.1 МПа до 40 МПа. Погрешности измерений по давлению и температуре составили ± 0.015 МПа и ± 0.3 К соответственно, по адсорбции $\pm 4 \cdot 10^{-4}$ г. Результаты полученных величин адсорбции на образце Al-BTC представлены в табл. 2

Таблица 2. Зависимость адсорбции метана (ммоль/г) от давления при 303К на структуре Al-BTC.

Адсорбент	Адсорбция метана, ммоль/г			
	Давление, МПа	3.5	7.0	20
Al-BTC	4.3	6.5	8.7	10.4

Рис.1. Изотермы полного содержания адсорбции CH_4 на Al-BTC при

температурах, К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

Из рис.1 следует, что адсорбция метана во всем интервале измеренных давлений растет вплоть до давлений 40 МПа. Максимальная адсорбция метана 10.36 ммоль/г достигается при температуре 303К. В таблице 2 представлены величины адсорбции метана при 303К и характерных давлениях, используемых для сравнения в литературе, для оценки эффективности адсорбционного аккумулирования метана.

Начальная теплота адсорбции метана на *Al-BTC* ~ 14 кДж/моль. В наиболее востребованной области давлений аккумулирования метана 3.5–10.0 МПа, количество аккумулированного метана в системе с *Al-BTC*

может достигать 120-130 м³(н.т.д.)/м³. Для

адсорбционного аккумулирования метана на *Al-BTC* наиболее эффективен интервал давлений 3.5 – 6 МПа.

Абсолютная эффективность адсорбционного аккумулирования метана растет с понижением температуры. Как следует из рис.2 удельная объемная емкость аккумулирования метана на образце *Al-BTC* при температурах 303-333 К и давлении 40 МПа составляет 250-270 м³(н.т.д.)/м³.

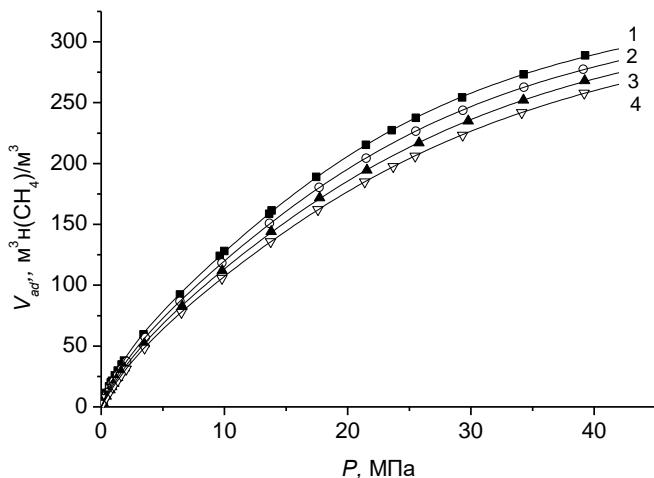


Рис.2 Изотермы адсорбции CH₄ на MOF-структуре *AL-BTC* при температурах, К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

при температурах 303-333 К и давлении 40 МПа составляет 250-270 м³(н.т.д.)/м³.

Литература

1. H.R. Abid, Z.H. Rada, J. Shang, S. Wang// Synthesis, Characterization, and CO₂ Adsorption of three Metal-Organic Frameworks (MOFs): MIL-53, MIL-96, and Amino-MIL-53, Polyhedron (2016).
2. Прибылов А.А., Калашников С.М., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1990. №6 с.1233-1238

УДК 544.032.2

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО
МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ
СМОЛЫ И ШУНГИТОВОЙ МАТРИЦЫ****Кулькова Т.А., Петухова Г.А., Буряк А.К.**

¹ Лаборатория синтеза и исследования сорбентов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: takulkova@gmail.com

Рассмотрен метод получения композитного материала для решения проблемы снижения эмиссии свободного формальдегида из материала на основе древесины, клея и активного сорбирующего наполнителя. Введение наполнителя обеспечивает также повышенные эксплуатационные характеристики, такие как износостойкость, влагостойкость, эластичность и прочность.

Шунгит – природный фуллеренсодержащий углеродный минерал с различными примесями оксидов металлов, обладающий исключительными физико-химическими свойствами: сорбционными, каталитическими, восстановительными, бактерицидными, электропроводными, а также высокой экологичностью, невысокой стоимостью и обширными отечественными месторождениями. Существующие на данный момент методы обработки углеродсодержащих материалов, позволяют получить нано- и микроразмерный сорбционный наполнитель на основе шунгита, удовлетворяющий технологическим требованиям для его использования в качестве наполнителя композитного материала при получении фанеры. Поиск новых методов обработки с целью развития удельной поверхности и формирования активных центров на поверхности шунгита является не менее важной задачей. Механохимический способ модифицирования позволяет достичь устойчиво стабильных размеров мелкодисперсного материала и обеспечить измельчение до размеров его частиц в интервале 90 нм ÷ 40 мкм, а также увеличить удельную поверхность образцов в 3-5 раз. Введение модифицированного шунгита позволяет снизить эмиссию свободного формальдегида в полученном древесно-клеевом композитном материале в 2.5 раза, что объясняется сорбционными и каталитическими свойствами шунгита и способностью каталитически окислять сорбируемые на его поверхности органические вещества. Введение шунгитового наполнителя снижает остаточные напряжения в клеевом слое за счет адгезионной связи и способности шунгита смешиваться практически со всеми органическими и неорганическими веществами и приводит к повышению прочности полученного древесно-клеевого композитного материала почти в 3 раза.

УДК 544.23.022.51

ОПИСАНИЕ СПЕКТРА ВРЕМЕН β_k -ПРОЦЕССА РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИЭТИЛЕНАХ РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Мазурина С.А., Ломовской В.А.

*Лаборатория структурообразование в дисперсных системах ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: svetlanka.mazurina@mail.ru*

Исследования спектров внутреннего трения в полиэтиленах (ПЭ) разной молекулярной массы (ММ), проведенные в интервале температур от -150 °C до +150 °C методом свободнозатухающих крутильных колебаний показали, что на этих спектрах наблюдается три диссипативных процесса.

Эти процессы проявляются на спектрах внутреннего трения в виде пиков потерь части энергии внешнего деформирующего воздействия. Наблюдаемые пики диссипативных потерь располагаются в разных температурных интервалах. Два из этих пиков потерь имеют относительно высокую интенсивность и расположены: первый - в области температур -100 °C и второй - в области +50 °C. Третий пик потерь имеет очень малую интенсивность и наблюдается в области температур -10 °C. Соответственно полученному спектру внутреннего трения было получено в этом же режиме исследования температурное изменение частоты свободнозатухающих крутильных колебаний. Учитывая неизменность геометрических характеристик исследуемого образца, температурное изменение частоты может быть единственным образом пересчитано в температурное изменение модуля упругости ПЭ. Сопоставление температурного положения пиков диссипативных потерь на спектре внутреннего трения с температурным положением изменения модуля показало, что в интервалах температур выявленных пиков потерь модуль имеет другую скорость изменения своего температурного значения. Это проявляется в виде скачка температурного изменения и определяется как дефект модуля исследуемой системы ПЭ. Структурная интерпретация полученных диссипативных процессов позволяет отнести низкотемпературный пик потерь (область -100 °C) к размораживанию структурной подвижности CH₂-звеньев макромолекулы ПЭ в аморфных областях. Второй, наиболее интенсивный пик потерь (область температур +50 °C) представляется как процесс размораживания структурной подвижности CH₂-звеньев в кристаллических ламеллярных образованиях и является локальным диссипативным процессом, не приводящим к разрушению структурной упорядоченности в кристаллическом

ламеллярном образовании. Это β_k - процесс. Наличие характерных дефектов модуля для этих двух процессов β - и β_k - позволяет отнести их механизм диссипации к релаксационному. В этом случае представляется интересным определить вид функции релаксации, с помощью которой может быть теоретически описан непрерывный спектр времен релаксации. В данной работе проведен теоретический анализ применения дробно-экспоненциальной функции Колърауша для описания непрерывного спектра времен релаксации β_k -процесса. Показано, что параметр дробности данной функции может быть принят в качестве оценочной характеристики релаксационной структурной микронеоднородности CH_2 -звеньев в кристаллическом ламеллярном образовании. Проведено сравнение дискретного и непрерывного спектров времен релаксации.

Исходя из гипотезы, которая предполагает, что площадь пика потерь может качественно характеризовать непрерывный спектр времен релаксации структурных элементов, участвующих в данном диссипативном процессе, было проведено сравнение площадей под пиками β_k -потерь для установления взаимосвязи «ширина непрерывного спектра времен релаксации – ММ полиэтилена». Из этого сравнения (рис. 1) следует, что ПЭ марки PE4PP-25B (Ставролен) имеет максимальную площадь диссирированной энергии.

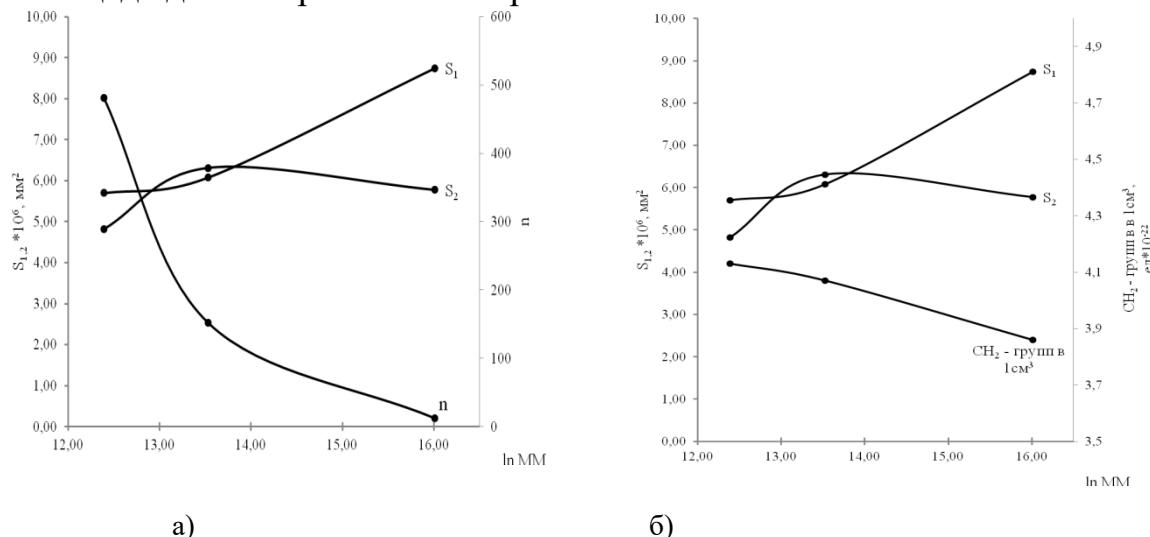


Рис. 1. Зависимость площади под β - и β_k -пиком – S_1 и S_2 соответственно от: а) числа концов молекул в 1cm^3 , б) числа CH_2 -групп в 1cm^3 .

Это может быть вызвано тем, что в структуру данного полимера введен наполнитель – Технический Углерод (ТУ) (тип распределения – II). По всей видимости, это привело к расширению β_k -пика потерь в области высоких температур. Полученный сложный пик потерь на спектре внутреннего трения позволяет провести математическую операцию качественного разделения двух процессов потерь, каждый из которых характеризуется своим пиком. В данном случае эти пики потерь накладываются друг на друга. На рис. 2(а) представлено это разделение.

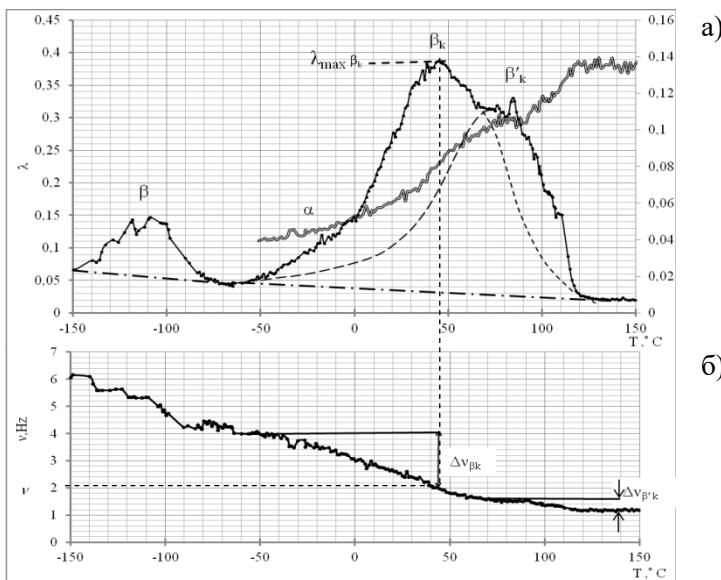


Рис. 2. Спектры внутреннего трения (а) и частоты затухающего колебательного процесса (б) как функции температуры для ПЭ марки РЕ4РР-25В (Ставролен).

То, что это два раздельных процесса, наложившихся др. на др., определяется на температурно-частотной зависимости (рис. 2б), где для более низкотемпературного β_k – процесса имеется свой дефект модуля, а для высокотемпературного – свой. Определение функции, описывающей дефект модуля, связанного с непрерывным спектром времен релаксации β_k – процесса, проведено на базе феноменологической модели стандартного линейного тела:

$$\lambda_{i\beta_k} = 2\lambda_{\max \beta_k} \frac{\omega \tau_i \beta_k}{1 + \omega^2 \tau_i^2 \beta_k^2} \quad (1)$$

Из соотношения (1) определяются приведенные значения $\lambda_{i\beta_k} / \lambda_{\max \beta_k}$ и сопоставляются с теоретическими кривыми, рассчитанными на базе функции релаксации соответствующей дробно-экспоненциально функции Кольрауша, вида:

$$\nu(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^b \right] \quad (2)$$

УДК 544

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТАХ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ

Матюшин Д.Д. ¹, **Милюшкин А.Л.** ¹, **Буряк А.К.** ¹

¹ Лаборатория ФХОХиХМС ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: dm.matiushin@mail.ru

Было выполнено моделирование адсорбции на поверхности модельного углеродного сорбента различными методами молекулярной механики: классическими и полуэмпирическими квантовыми. Были изучены перспективы применения таких расчетов для предсказания времен удерживания в условиях газовой и жидкостной хроматографии.

Теоретическое моделирование адсорбции на хроматографических сорбентах может быть использовано для предсказания времен удерживания и порядка элюирования изомеров. Это, в свою очередь, может быть использовано для отнесения пиков на хроматограммах и подтверждения структуры веществ, путем сравнения рассчитанных и экспериментально наблюдаемых характеристик.

Наиболее развит подобный подход для графитированной термической сажи (ГТС) в качестве сорбента и условий газовой хроматографии. Моделирование (расчет константы адсорбции) выполняется в классическом приближении с помощью молекулярно-статистического метода (аналитическое вычисление конфигурационных интегралов). Недавно был разработан вариант молекулярно-статистического метода для конформационно нежестких молекул [1]. При этом используется алгоритм Метрополиса.

Однако молекулярно-статистические методы с учетом внутреннего вращения по-прежнему не позволяют правильно предсказывать параметры удерживания для всех систем. Для молекул с полярными функциональными группами (азотсодержащими и кислородсодержащими) наблюдается значительная разница между предсказанным и наблюдаемым удерживанием. Кроме того, было показано, что для систем, содержащих несколько бензойных колец молекулярно-статистический метод с учетом внутреннего вращения не дает верных результатов.

В рамках данной работы были исследованы возможные причины различия между экспериментальными и теоретически предсказанными константами Генри адсорбции на ГТС и созданы методы расчета, пригодные для дифенильных систем. Для производных дифенила и таких соединений как полифенилалканы важно правильно оценивать внутреннюю энергию невыгодных (в газовой фазе) конформаций, так как

поверхность графита стабилизирует в адсорбированном состоянии конформации с меньшим углом между бензойными кольцами. Были рассмотрены различные классические формулы для оценки внутренней энергии и квантовые полуземпирические методы. Было показано что использование молекулярно-статистического метода с учетом внутреннего вращения и метода AM1 для оценки внутренней энергии сорбата позволяет весьма точно предсказывать время удерживания для полихлорбифенилов (ПХБ) и полиметилбифенилов на ГТС.

Помимо применения в газовой хроматографии углеродные сорбенты находят широкое применение и в жидкостной хроматографии. В данной работе была показана возможность предсказания времен удерживания ПХБ и хлорсодержащих пестицидов на пористом графитированном углероде (ПГУ).

Для полярных органических веществ молекулярно-статистический метод не позволяет надежно предсказать удерживание на ПГУ в условиях обращено-фазовой жидкостной хроматографии. Однако было показано, что константа Генри адсорбции на однородной поверхности может служить в качестве молекулярного дескриптора – параметра, характеризующего молекулу. Могут быть найдены эмпирические формулы для предсказания удерживания органических веществ исходя из различных их характеристик (молекулярных дескрипторов), таких как фактор липофильности, дипольный момент и других.

Такой подход был протестирован на нескольких классах органических веществ, было показано, что именно константа Генри адсорбции на однородной поверхности, рассчитанная молекулярно статистическим методом, является удачным молекулярным дескриптором при предсказании удерживания на ПГУ.

Литература

1. Матюшин Д.Д., Буряк А.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. Вып. 2. С. 204-211.

УДК 544

ХРОМАТОГРАФИЯ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В ИДЕНТИФИКАЦИИ ПЕПТИДОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИНА И ЛЕЙЦИНА

Милюшкин А.Л., Матюшин Д.Д., Буряк А.К.

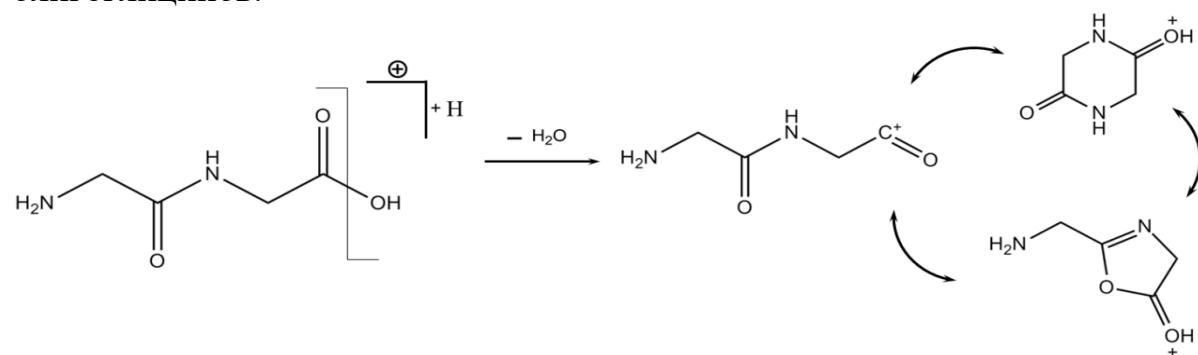
*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: lex-miles@yandex.ru*

Высокоэффективная жидкостная хроматография является одним из основных методов анализа и разделения. А в сочетании с масс-спектрометрией – один из наиболее информативных, быстрых и надёжных методов идентификации органических соединений. Пептиды, обладая высокой физиологической активностью, являются важным объектом исследований. Для качественного разделения смесей веществ, в частности пептидов, необходимо изучение характерных особенностей их структуры и адсорбционных свойств. Важным методом оценки хроматографического поведения веществ является молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции (TXA).

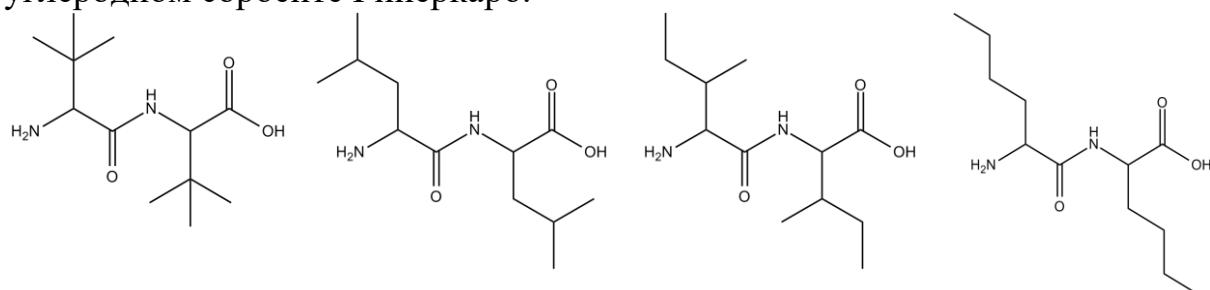
I. Проведен синтез олигоглицинов, заключающийся в нагревании глицина в среде водного аммиака при 140°C в течение 24 часов. При анализе смеси методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением были обнаружены ионы, которые возможно идентифицировать как протонированные молекулы линейных ($n = 2-6$) и циклических ($n = 2-4$) олигоглицинов. Однако некоторые ионы могут быть также отнесены к фрагментным ионам, образующимся при распаде ионов линейных пептидов. Для того чтобы установить природу обнаруженных ионов, определяли характеристики хроматографического удерживания при различных режимах элюирования. Если на хроматограммах, зарегистрированных в режиме детектирования выбранных ионов, для пары пиков соотношение коэффициентов удерживания меняется при варировании режима элюирования – то рассматриваемые ионы относятся к различным соединениям. В обратном случае ионы являются родительским и фрагментным. Известно, что удерживание пептидов с защищёнными функциональными группами не зависит от концентрации ТФУ в элюенте. Это позволяет получить дополнительное подтверждение наличия циклических пептидов.

Подтверждено наличие пяти линейных олигоглицинов, а также циклодиглицина в исследуемой смеси. Показано, что регистрируемые ионы с m/z 172 и 229 являются не протонированными индивидуальными соединениями, а фрагментными ионами линейных олигоглицинов.

Показали, что ион с m/z 115 может быть как протонированным ионом циклодиглицина, так и ионом, образующимся в процессе распада линейных олигоглицинов. Приведены схемы фрагментации, иллюстрирующие обнаруженные закономерности фрагментации линейных олигоглицинов до ионов с брутто-формулами и строением аналогичными брутто-формулам и строению протонированных циклических олигоглицинов.



II. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии проведен анализ удерживания димеров изомеров аминокислоты лейцин на углеродном сорбенте Гиперкарб.



Элюирование проводилось при различных режимах в обращенно-фазовом варианте с подвижной фазой ацетонитрил/вода. Исследованы их адсорбционные свойства и особенности фрагментации при ионизации электрораспылением. Молекулярно-статистическим методом рассчитаны ТХА для изомерных дипептидов, состоящих только из изомеров лейцина. Проведен сравнительный анализ ТХА, рассчитанных молекулярно-статистическим методом и коэффициентов удерживания пептидов, определённых экспериментально. Наблюдается удовлетворительная корреляция экспериментальных данных с теоретически рассчитанными значениями термодинамических характеристик адсорбции. Выявлено, что наибольшая корреляция достигается при учете фактора липофильности исследуемых молекул.

Показано, что характеристики удерживания пептидов на углеродном сорбенте Гиперкарб в варианте ОФ ВЭЖХ могут быть представлены на основе термодинамических характеристик адсорбции этих веществ, рассчитанных молекулярно-статистическим методом.

УДК 666.233+662.23

ФАЗОВАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ДЕТОНАЦИОННОЙ АЛМАЗСОДЕРЖАЩЕЙ ШИХТЫ

Овчинников-Лазарев М.А.¹, Спицын Б.В.²

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. д.9, e-mail: 13max94@gmail.com;*

²*Лаборатория поверхностных явлений при низкоэнергетических воздействиях,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, стр. 4, Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина (РАН)*

Перспективным решением проблемы утилизации взрывчатых веществ боеприпасов является получение детонационной шихты, содержащей в качестве компонента наноалмаз. В работе приведены термодинамические расчеты процесса очистки алмазсодержащей детонационной шихты и полученные экспериментальные результаты.

Ключевые слова: *утилизация взрывчатых веществ, очистка детонационной шихты, термодинамический расчет химических реакций, получение детонационного наноалмаза, очистка наноалмаза, выход целевого продукта.*

В настоящее время в арсеналах хранится большое количество боеприпасов с истекшим гарантийным сроком хранения и их использование по прямому назначению связано с большим риском возможных незапланированных взрывов, что обуславливает необходимость их обезвреживания.

Области реализованного и потенциального применения ДНА весьма обширны (рис.1).



Рис.1. Области применения ДНА

В процессе синтеза детонационного наноалмаза (ДНА) в его состав входит углерод из состава молекул взрывчатых веществ (ВВ). В качестве мощных ВВ используется смесь тротила с гексогеном. При их подрыве на

фронте детонационной волны, при $P=22\text{-}25\text{ ГПа}$ и $T > 3000\text{ К}$ за время $< 1\text{ мкс}$ образуется детонационная шихта (ДШ). В промышленности ДШ с помощью специальной жидкостной обработки при P до 100атм превращается в ДНА.

В нашу задачу входила разработка газофазного метода фазовой и химической очистки ДШ при 1атм и 400 - 800 °C.

Согласно теоретическому анализу оценка возможности газофазной очистки ДШ от зольных примесей (соединения Fe, Cu, Zn и др.) была проведена термодинамическим расчетом образования летучих хлоридов этих элементов, подлежащих дальнейшему удалению сублимацией.

Получение хлоридов указанных элементов проводилось нагревом ДШ при 400 °C в парах CCl_4 в Ar ОСЧ, с последующей сублимацией хлоридов при 800 °C. Удаление всех форм неалмазного углерода из ДШ их избирательным окислением в перегретых парах HNO_3 при 300-350° C. После обработки образец охлаждался непосредственно в реакторе в протоке воздуха и взвешивался.

Результаты серии экспериментов следующие: процентное содержание ультрадисперсного наноалмаза различно по отношению к массе ДШ (таблица 1), а также по результатам опытов были получены образцы исходного и целевого продукта (рис.2).

Таблица 1. Процентное содержание ДНА по отношению к исходной массе ДШ

	опыт №1	опыт №2	опыт №3	опыт №4	опыт №5
$m(\text{начальная})$	4г 470мг	4г 579мг	20г 778мг	22г 692мг	10г 893мг
$m(\text{конечная})$	4г 407мг	4г 458мг	20г 463мг	22г 364мг	10г 621мг
ДНА (% мас.)	55,5	48,5	48,0	48,6	52,1
ДНА (сред. % мас.)			50,53		

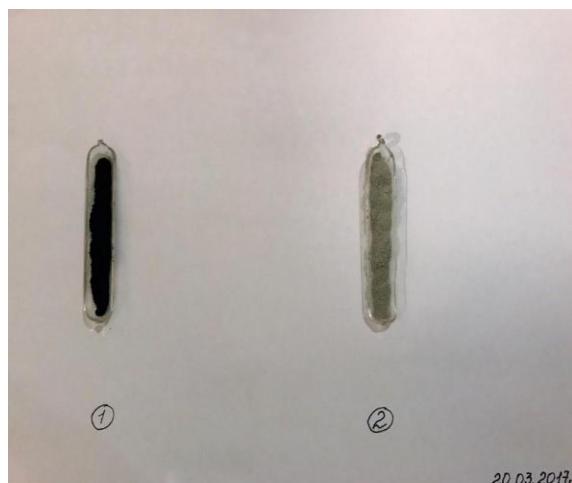


Рис. 2. Образец детонационной шихты марки «ША-А»: 1 - до обработки в HNO_3 ; 2 - полученный ДНА после обработки

Проведены изучения фазовой очистки детонационной шихты от неалмазной фазы (графит и аморфный углерод) с помощью перегретых паров HNO_3 . В результате выход наноалмаза составил не менее 50%.

Двухстадийный процесс превращения основных неуглеродных примесей посредством мягкого хлорирования в летучие соединения, с последующей сублимацией летучих хлоридов обеспечивает очистку ДНК от металлических примесей.

Литература

1. *Денисов С.А., Спицын Б.В.* Газофазный метод очистки продуктов детонационного синтеза наноалмаза от неалмазных форм углерода и не углеродных примесей // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. 23, №9 (102). – С. 71-76.
2. *Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И.* Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, №3. – С. 123-125.
3. *Верецагин А.Л., Петрова Л.А., Петров Е.А., Новоселов В.В. и др.* Свойства углерода продуктов детонации взрывчатых веществ // X Симпозиум по горению и взрыву «Детонация»: тезисы докладов. – Черноголовка: ОИХФ, 1992. С. 119-120.
4. *Ларионова И.С., Верецагин А.Л.* Влияние природы окислителя и температуры на окисление ультрадисперсных фаз углерода // Мат. конф. «Наука и технологии: реконструкция и конверсия предприятий». – Бийск: БТИ, 2000. – С. 59-61.

УДК 544

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА

Попов Д.А.

*Лаборатория физико-химической механики и механохимии ИФХЭ РАН
119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31 корп. 4*

Исследована зависимость теплоемкости и характеристик дефектной структуры порошкообразного вольфрама в зависимости от времени механоактивации в шаровой мельнице. Установлено, что изменение теплоемкости имеет немонотонный характер. Максимум теплоемкости имеет место при продолжительности обработки, отвечающей стабилизации основных параметров структуры.

Механоактивация порошка проводилась на планетарной мельнице-активаторе типа АГО-2У в условиях охлаждения барабанов мельницы проточной водой. Тепловые эффекты исследовались методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе DSC Q100 фирмы Intertech Corporation (USA) в аргоне при скорости нагрева 5 град/мин на навесках массой 15—50 мг. Исследования структуры порошков были проведены методом порошковых дифракционных измерений в рентгеновской камере Гинье-Хубера на дифрактометре Stoe Huber G 670 ($\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение, длина волны 0,15406 нм) в области углов 3...105,5°.

В табл. 1 приведены значения низкотемпературной теплоемкости порошка вольфрама в зависимости от продолжительности механоактивации.

Таблица 1 – Влияние продолжительности механоактивации на удельную теплоемкость порошка вольфрама при температурах 40 и 100 С

Время активации, мин.	C_p , Дж/°град	
	40 С	100 С
0	0,28	0,30
5	0,30	0,33
10	0,43	0,35
15	0,37	0,45
20	0,37	0,39
50	0,31	0,35
после отжига	0,13	0,15

Как видно из приведенных данных, величина теплоемкости порошка с увеличением продолжительности обработки сначала возрастает, а затем,

достигнув максимума при 10...15-минутной обработке, уменьшается, оставаясь, однако, выше чем у исходного порошка. Сильное и немонотонное изменение теплоемкости связано, очевидно, с эволюцией дефектной структуры в процессе механоактивации.

Фрагменты дифрактограмм механоактивированных порошков представлены на рис. 1.

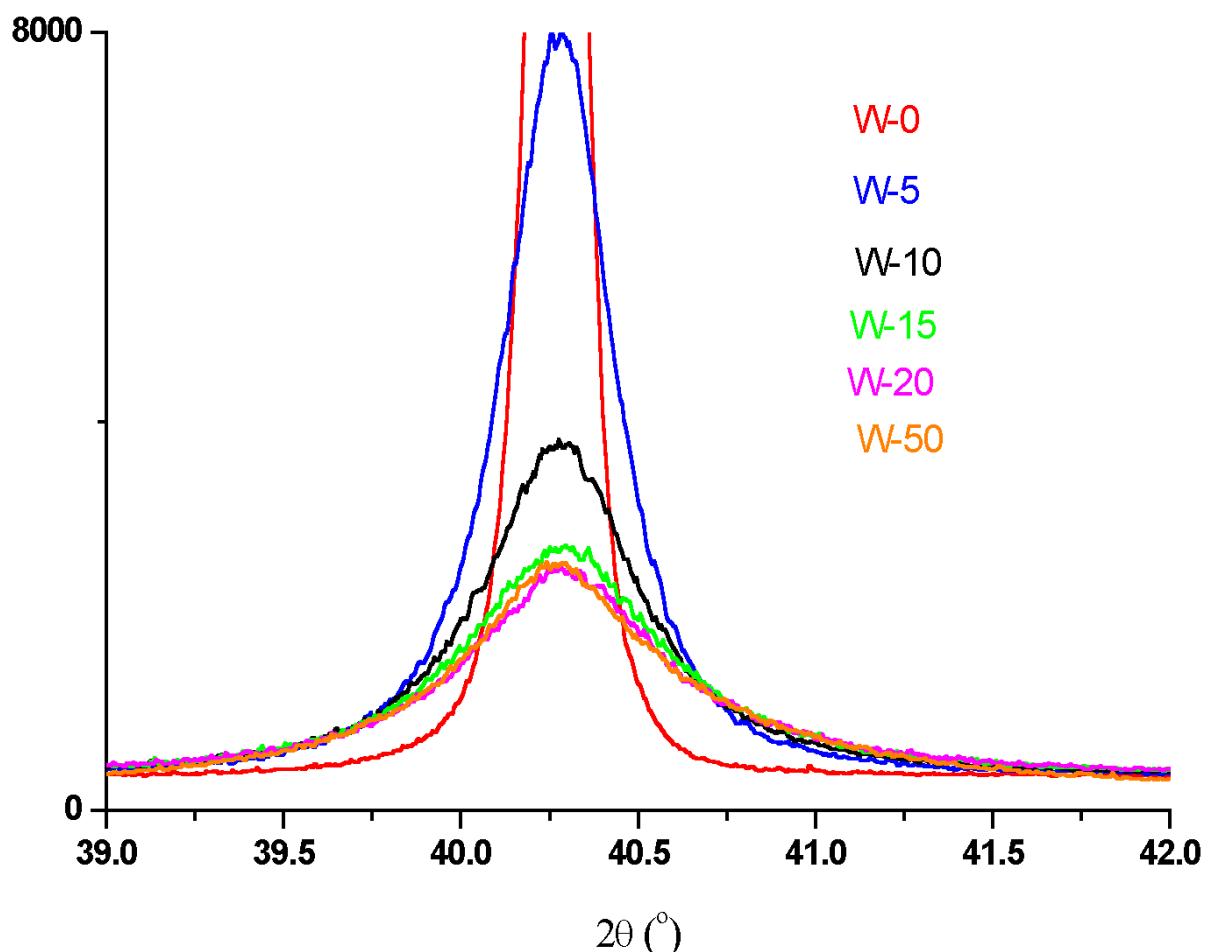


Рис. 1. Сравнение порошограмм в области пика $hkl=110$ образцов порошка вольфрама исходного (W0) и механоактивированного в течение 5 мин. (W5), 10 мин. (W10), 15 мин. (W15), 20 мин. (W20) и 50 мин. (W50)

Видно, что уширение пиков увеличивается с ростом продолжительности активации вплоть до 15 мин. Однако при дальнейшем увеличении времени обработки уширение стабилизируется. При этом снижение интенсивности пиков свидетельствует о снижении объемной доли материала, находящегося в кристаллическом состоянии.

Результаты оценки размеров области когерентного рассеяния (ОКР) исследуемых порошков по формуле Дебая-Шеррера, приведены в табл. 2. В этой же таблице приведены данные расчета параметра кубической решетки вольфрама a .

Таблица 2 – Влияние продолжительности механоактивации на параметры кристаллической решетки частиц вольфрама a и размеры областей когерентного рассеяния (OKР)

Время активации, мин.	Параметр a , Å	OKР, нм по нормали к 110	OKР, нм по нормали к 211	OKР, нм среднее значение
0	3,1636	-	-	-
5	3,1630	38	21	30 (9)
10	3,1621	22	13	18 (6)
15	3,1620	16	11	13 (5)
20	3,1622	16	11	13 (5)
50	3,1623	16	10	13 (5)

Примечание: *При расчете OKР в качестве эталона использованы параметры решетки исходного порошка

Обращает на себя внимание стабилизация размера OKР и относительно слабое изменение постоянной решетки при продолжительности обработки более 10 мин. Это указывает на отсутствие заметной динамической рекристаллизации с увеличением времени механоактивации порошка вплоть до 50 мин.

Наблюдаемое в экспериментах уменьшение постоянной решетки отвечает весьма высоким сжимающим напряжениям в кристаллической фазе. Оценка с использованием модуля сжатия вольфрама дает значения напряжений в интервале 400...500 МПа при продолжительности обработки более 10 мин. Такая величина напряжений может поддерживаться лишь в том случае, когда границы блоков и зерен в механоактивированном вольфраме находятся в сильно неравновесном состоянии. При этом характерное значение поверхностной энергии границ должно по порядку величины составлять 1 Дж/м², что соизмеримо с величиной удельной поверхностной энергии вольфрама.

Сопоставление результатов показывает, что максимум теплоемкости реализуется при временах обработки, отвечающих стабилизации постоянной решетки кристаллитов и размера OKР. Поскольку вкладом электронной теплоемкости в использованном интервале температур заведомо можно пренебречь, ясно, что изменение теплоемкости обусловлено трансформацией колебательного спектра при механоактивации частиц вольфрама. При этом слабая зависимость постоянной решетки и сжимающих напряжений свидетельствует о том, что наблюдаемый эффект не связан со снижением дебаевской температуры из-за сжатия кристаллитов. Возможная причина состоит в необратимом поглощении дефектов, возникающих в объеме кристаллитов, внутренними границами при временах обработки 10...15 мин. Косвенным подтверждением этой возможности является резкое снижение фактора Дебая-Валлера в указанном диапазоне времен.

УДК 544

**ПОЛУЧЕНИЕ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ ИЗ СМЕСИ
АМИНОКИСЛОТ И ХЛОРИДА СЕРЕБРА В УСЛОВИЯХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ
ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ**

Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С.

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: ivanpic4586@gmail.com*

Авторами ведётся исследование кластерообразования в условиях ионизации методом поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации.

При использовании саж возможно получение пиков протонированных ионов с высокой чувствительностью. Однако при поиске аминокислот методом ПАЛДИ в сложных смесях и на реальных объектах чувствительность резко падает и масс-спектр значительно засоряется продуктами ион-молекулярных реакций в ионной плазме. Методика изначально была отработана на ряде аминокислот и показала свою применимость в случае сложных смесей и/или низких концентраций¹. В данной работе исследованы прочие аминокислоты. На рисунке 1 показан масс-спектр при совместном определении 5 аминокислот. Аминокислоты были смешаны с хлоридом серебра и детектировались в виде ионов $M+Ag^+$ с двумя характерными изотопными пиками. Для повышения чувствительности определения, а также информативности масс-спектров в смеси аминокислот добавляли раствор нитрата серебра. При ионизации такой смеси было показано, что серебро, помимо характерных изотопных пиков 107 и 109 Да активно взаимодействует с аминокислотами, образуя протонированный ион $M+Ag^+$. Это ион находится в более высокомолекулярной области спектра, что позволяет улучшить соотношение сигнал/шум. Кроме этого, благодаря уникальному изотопному распределению серебра, трудно идентифицируемые обычно органические молекулы могут быть легко определены по изотопному соотношению серебра.

Также, добавка хлоридов серебра, которые способны образовывать высокомолекулярные кластеры, приводит к кластерообразованию в молекулах аминокислот. при исследовании было показано, что в плазме могут образовываться димеры и тримеры аминокислот, а также их аддукты с серебром и компонентами использованной воды. Метод позволяет проводить мониторинг аминокислот в различных сложных смесях и биологических жидкостях. Показано, что аминокислоты можно определять

даже при сильном химическом шуме и засорённом масс-спектре в количествах до 1 пикомоля по абсолютному количеству на площадь ионизации. Даже при отсутствии протонированных и квазимолекулярных ионов аминокислоты можно определять по кластерным ионам с серебром и компонентами используемой воды. Кроме этого, как цвиттер-ионы, аминокислоты могут заряжаться отрицательно, что гипотетически позволяет определять аминокислоты и в режиме регистрации отрицательных ионов. Исследованы масс-спектры отрицательных ионов, показано, что в этом режиме в кластерообразовании также активно участвуют щелочные металлы, но не электроотрицательные хлор и нитрат анион. Изучен набор кластерных ионов масс-спектров, показано, что хлорид серебра проявляет свойства матрицы, перераспределяя энергию лазерного импульса и стабилизируя кластерные ионы аминокислот.

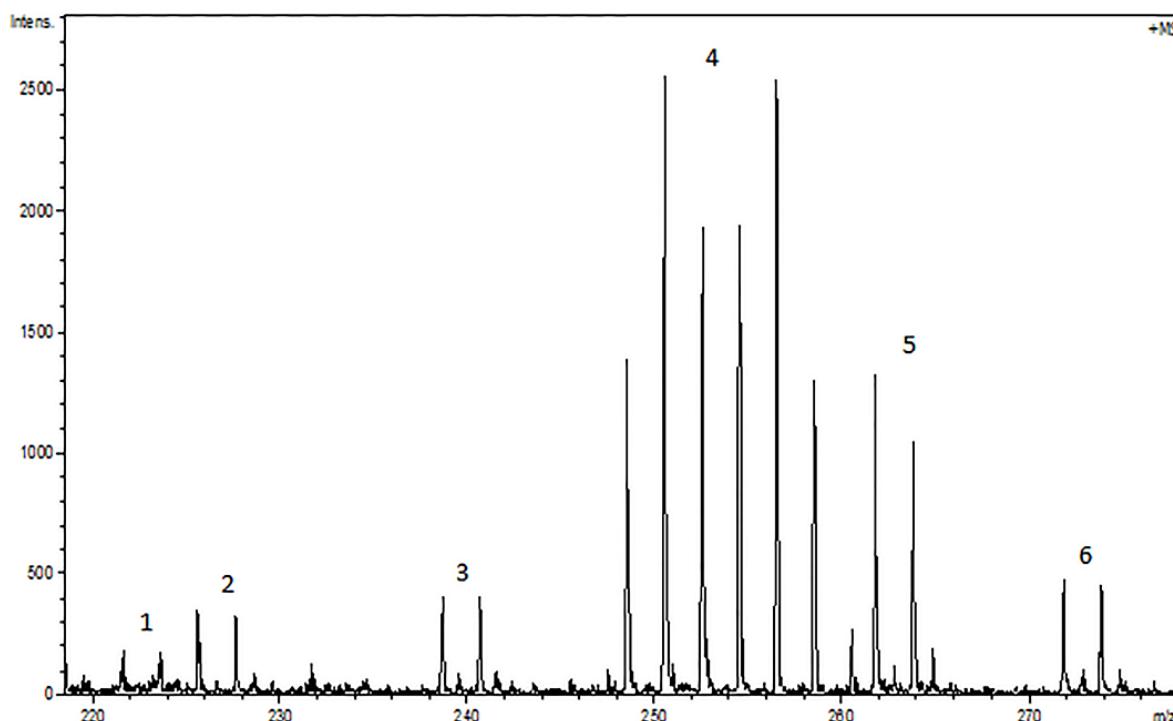


Рис. 1. Фрагмент масс-спектра смеси аминокислот с хлоридом серебра: 1 - пролин, 2 - треонин, 3 – аспарагин, 4 – ионный кластер $\text{Ag}^+[\text{AgCl}]$, 5 – гистидин, 6 – фенилаланин.

УДК 544

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «AL-2B» В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Рязанцева А.А.^{1,2}

¹ Лаборатория физико-химической механики и механохимии ИФХЭ РАН

119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31 корп. 4

² АО «ГосНИИмаш»,

606002, Нижегородская обл., г.Дзержинск, проспект Свердлова, 11 А

Исследована эволюция структуры, морфологии и фракционного состава композиционных порошков «Al-2B» в процессе синтеза в шаровой мельнице-активаторе. Представлены данные по влиянию состава размольной среды и продолжительности обработки на основе характеристики порошкового продукта.

В экспериментах использовались порошки алюминия марки АСД-4 и аморфного бора марки Б-99В. В качестве размольных сред использовался чистый гексан и растворы в гексане олеиновой кислоты (2,5%), парафина (3%) и скапидара (3%). Обработка порошковых смесей проводилась в лабораторной планетарно-центробежной мельнице с водяным охлаждением АГО-2У при загрузке смеси 10 г, шаровой загрузке – 100 г шаров диаметром 6 мм из сплава ШХ-15, скорости вращения барабанов 1061,5 об/мин. Продолжительность обработки составляла от 3 до 21 мин.

Структурно-морфологические исследования проводились методом электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгеновской дифрактометрии. Гранулометрический состав определялся на жидкофазном лазерном дифрактометрическом анализаторе высокого разрешения.

Качественная картина синтеза композиционных порошков системы «Al-2B» состоит в следующем. В процессе обработки происходит интенсивное внедрение твердых субмикронных частиц бора в приповерхностные слои относительно крупных и пластичных частиц алюминия. Одновременно протекают два конкурирующих процесса – фрагментация композиционных частиц и агрегация за счет «холодной сварки». На начальной стадии, при продолжительности обработки 3...5 мин, превалирует «холодная сварка». Исходно сферические частицы алюминия укрупняются и приобретают сильно анизометричную пластинчатую форму. Средний размер частиц увеличивается в несколько раз. С увеличением продолжительности процесс агрегации резко

тормозится. Форма частиц становится изометричной с остроугольным габитусом, что свидетельствует о квазихрупком характере разрушения.

При обработке в течение 7...9 мин относительное содержание бора в композиционных частицах, вне зависимости от состава среды, стабилизируется и в дальнейшем практически не меняется. Суммарное содержание продуктов механодеструкции и взаимодействия компонентов размольной среды с алюминием и бором оценивалось по величине массовой доли углерода. При использовании в качестве размольной среды растворов парафина и скипидара содержание углерода в порошковых пробах достигает 8...10%. Значительно более низкое содержание углерода имеет место в образцах, изготовленных в растворе олеиновой кислоты и в чистом гексане. Из результатов дифрактометрических исследований следует вывод об отсутствии в составе композиционных порошков кристаллических карбидов. Тем не менее, нельзя исключить возможность наличия карбидных фаз в рентгеноаморфном состоянии.

Статистические свойства ансамбля композиционных частиц с удовлетворительной точностью описываются суперпозицией двух логнормальных распределений, отвечающих мелкой и крупной фракции. На начальной стадии синтеза характер эволюции фракционного состава одинаков для всех размольных сред. Изначально бимодальные распределения, обусловленные большой разницей в дисперсности исходных порошков бора и алюминия, при продолжительности обработки 7...9 мин приближаются к одномодальным - наиболее вероятные размеры частиц крупной и мелкой фракции сближаются. Дальнейшая эволюция существенно зависит от состава среды. При обработке в гексане и в растворах парафина и скипидара эта тенденция сохраняется. При обработке в растворе олеиновой кислоты с увеличением времени происходит обратный процесс и распределения вновь становятся бимодальными (рис. 1).

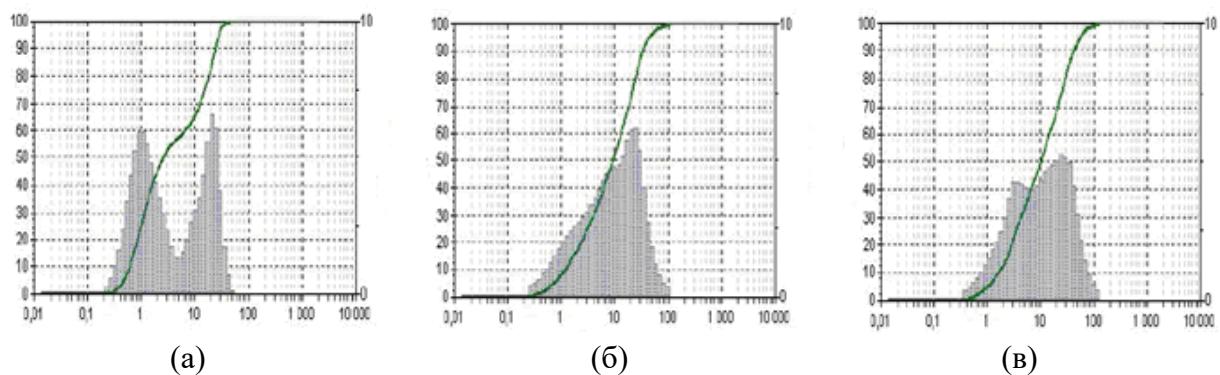


Рис.1 – Распределения объемов частиц при различной продолжительности синтеза в растворе олеиновой кислоты: а) 3мин; б) 7 мин; в) 21 мин

Количественные характеристики распределений сильно зависят от состава среды. В частности, при продолжительности обработки 21 мин среднеобъемный размер частиц порошка, изготовленного в гексане, достигает 45 мкм, в растворах парафина и скипидара – около 25 мкм, в растворе олеиновой кислоты – 16 мкм. Рис. 2 иллюстрирует влияние времени синтеза и состава среды на величину удельной площади поверхности композиционных порошков.

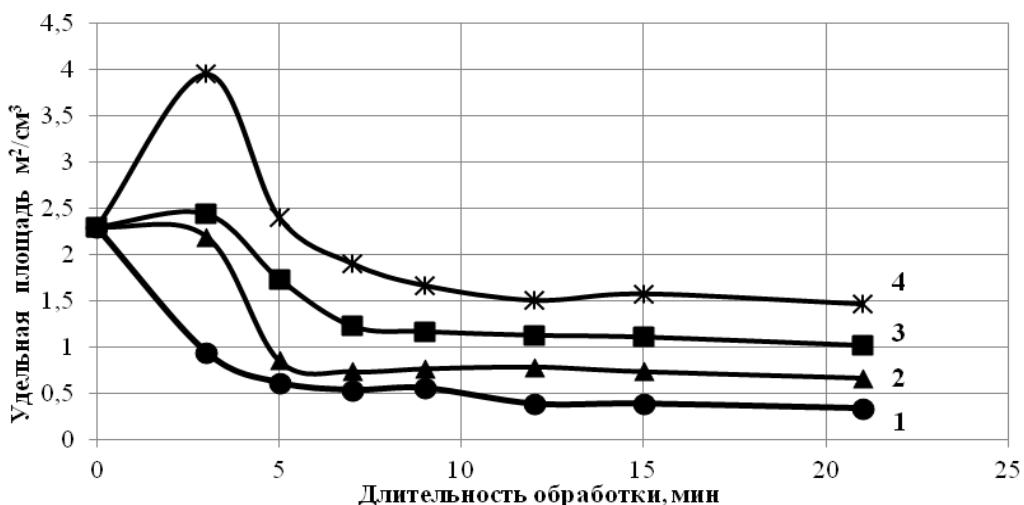


Рис. 2 – Зависимости удельной площади поверхности порошков от времени синтеза в различных размольных средах: 1 - гексан; 2 - раствор парафина; 3 - раствор скипидара; 4 – раствор олеиновой кислоты

Полученные результаты позволяют сформулировать сценарий формирования фракционного состава порошков. По мере насыщения бором и деформационного упрочнения пластичность композиционных частиц падает, фрагментация приобретает квазихрупкий характер. Разрушение происходит преимущественно по межфазным поверхностям, что приводит к наблюдаемому переобогащению поверхностных слоев бором и снижает скорость агрегации частиц за счет сварки. Обусловленная балансом между скоростями фрагментации и сварки стабилизация среднеобъемного размера и компонентного состава частиц происходит практически одновременно. Сильное влияние олеиновой кислоты на гранулометрический состав можно объяснить совместным действием двух факторов: снижением интенсивности процессов сварки из-за адсорбции олеиновой кислоты и увеличение скорости фрагментации композиционных частиц вследствие адсорбционного понижения прочности.

УДК 544

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДНЫХ СРЕД С
СУПЕРГИДРОФОБНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ПРИ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Чулкова Е.В.

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: chulkova_liza@mail.ru*

Строительные конструкции, инженерные коммуникации, машины и механизмы, эксплуатирующиеся в открытых погодных условиях, постоянно контактируют с водными средами, попадающими на поверхность в виде атмосферных осадков. При таком контакте на поверхности материалов происходит целый ряд нежелательных физико-химических процессов, таких как коррозия, снижение прозрачности светопроводящих конструкций, обледенение, механическое разрушение поверхностного слоя. Особенно тяжелые последствия для экономики связаны с взаимодействием водных сред с поверхностью материалов при низких отрицательных температурах или при циклической вариации температуры вблизи нуля. Так, например, только в связи с атмосферным обледенением, большие экономические потери несут авиация, судоходство, электроэнергетика, ветро- и гидроэнергетика. Как было показано в литературе в последние годы, нанесение супергидрофобных покрытий на поверхность материалов является одним из наиболее перспективных направлений в борьбе с обледенением и коррозией. Однако требуются обширные и детальные исследования для понимания механизмов взаимодействия супергидрофобных покрытий с водной средой при отрицательных температурах, высоких влажностях и длительном контакте с водными средами, а также влияния этого взаимодействия на функциональные свойства самих материалов. К наиболее значимым характеристикам водных капель, определяющих обледенение твердых поверхностей и накопление на них переохлажденной воды и льда, относятся поверхностные энергии капель в твердом и жидком состоянии, углы смачивания поверхности водной фазой, а также, работа адгезии капель переохлажденной воды при различных отрицательных температурах.

Для определения поверхностной энергии жидких и твердых капель водной фазы мы использовали цифровую обработку оптического изображения сидящей капли. Одним из основных преимуществ данного метода является возможность определения поверхностного натяжения жидкости и поверхностной энергии льда в условиях низких температур.

Точность определения поверхностной энергии для сидящей капли в значительной степени зависит от формы капли и величины угла смачивания. При этом наилучшая точность достигается при стремлении угла смачивания к 180° . Поэтому для определения поверхностной энергии твердых и жидких водных сред мы использовали супергидрофобные подложки, для которых углы смачивания водой превышали 160° . Исследования проводились на покрытиях, нанесенных на силоксановую резину ПЗ303 и алюминиевый сплав АМг2 в интервале температур $+25 \div -15^\circ\text{C}$. Образец помещался в портативную автоматизированную установку для измерения угла смачивания образца и поверхностного напряжения жидкости. Она представляет собой экспериментальную ячейку, в которую помещается образец с каплей, и оптическую систему, позволяющую проводить видеосъемку капли во времени с последующей цифровой обработкой. Экспериментальная ячейка состоит из двух вложенных кювет, позволяющих наблюдать сидячую каплю в условиях 100% влажности атмосферы. Точность определения параметров капли, включая и ее поверхностную энергию, очень чувствительна к сохранению осевой симметрии капли при кристаллизации. Поэтому мы определяли поверхностную энергию только тех капель, которые при кристаллизации сохраняли осевую симметрию.

В ходе исследования мы выяснили, что сохранение высоких углов смачивания и низких величин работы адгезии при низких отрицательных температурах в значительной степени определяется механической стойкостью текстуры и химической стойкостью супергидрофобного покрытия. В данной работе мы впервые представляем результаты исследований адгезии воды и характера смачивания супергидрофобных покрытий на алюминиевом сплаве и силоксановой резине каплями переохлажденной воды при различных отрицательных температурах. Более того, удалось получить уникальные экспериментальные данные характеристик капель водной фазы во время кристаллизации при постоянной температуре, а также поверхностную энергию и угол смачивания ледяной капли после кристаллизации, в процессе релаксации поверхностного слоя до состояния равновесия.

Литература

1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания и применение. // Успехи химии 77(7) 2008. С. 619-637.
2. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Применение динамической пороговой обработки видеоизображений для определения поверхностного напряжения жидкостей и краевых углов смачивания. //Приборы и техника эксперимента, 2002, №1. С. 52-57.
3. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Определение поверхностной энергии поликристаллического льда. //Доклады Академии наук, 2014, том 459, №6. С. 1-5.
4. L. B. Boinovich, A. M. Emelyanenko, V.V. Korolev, A.S. Pashinin. Langmuir, 2014, 30 (6), pp 1659–1668.

УДК 544.72.05, 544.722.14

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ПОД МОНОСЛОЕМ ЖИРНОЙ КИСЛОТЫ¹

**Чумаков А.С., Ермаков А.В., Аммар Аль-Альвани Ж.К.,
Беглецова Н. Н., Шинкаренко О.А., Цветкова О.Ю.,
Селифонова Е.И., Глуховской Е.Г.**

*Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, Саратов, ул. Астраханская, д.83; e-mail: lehahares@rambler.ru*

Описан способ формирования наночастиц никеля на поверхности раздела фаз. Матрицей для сборки служит Ленгмюровский монослой. Установлено, что при наличии в субфазе ионов никеля увеличивается относительная площадь монослоя, приходящейся на одну молекулу, изменяются его механические характеристики.

В работе описан способ получения наночастиц никеля по принципу самоорганизации молекул на поверхности раздела фаз. В данном случае, в качестве матрицы для сборки наночастиц служил Ленгмюровский монослой жирной кислоты. Возможность использования его в качестве матрицы для упорядочения ионов металла исходит из протекания реакции солеобразования между ионами металла в субфазе и молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ), составляющего монослой.

В экспериментах в качестве материала формирования монослоев использовался раствор арахиновой кислоты в хлороформе, с концентраций 1мг/мл, в качестве основы субфазы – деионизованная вода с удельным сопротивлением 18.2 МОм*см, из которой (для добавления ионов металла) готовился раствор с NiCl_2 в концентрации 10^{-3} М. Варьировалось время проведения эксперимента, а также концентрация соли в субфазе. Обработка данных производилась путем записи и анализа изотерм сжатия монослоев, последующих расчетов.

На первом этапе проведения исследований были получены серии изотерм сжатия монослоев арахиновой кислоты на субфазе с ионами никеля для различного времени экспозиции монослоев (рисунок 1). Для каждой комбинации условий эксперимент выполнялся 5 раз, однако, для упрощения графика – показано по одной изотерме для каждого случая. По полученным сериям изотерм можно установить несколько закономерностей в развитии монослоев по мере их сжатия. Главным является то, что при добавлении в субфазу соли и увеличении времени экспонирования монослоя происходит увеличение относительной

¹ Работа выполнена при поддержке гранта DAAD 4.9977.2017/5.2.

площади, приходящейся на молекулу, в каждой фазе монослоя (значение удельной площади рассчитывается с помощью аппроксимации участка изотермы до пересечения с осью абсцисс).

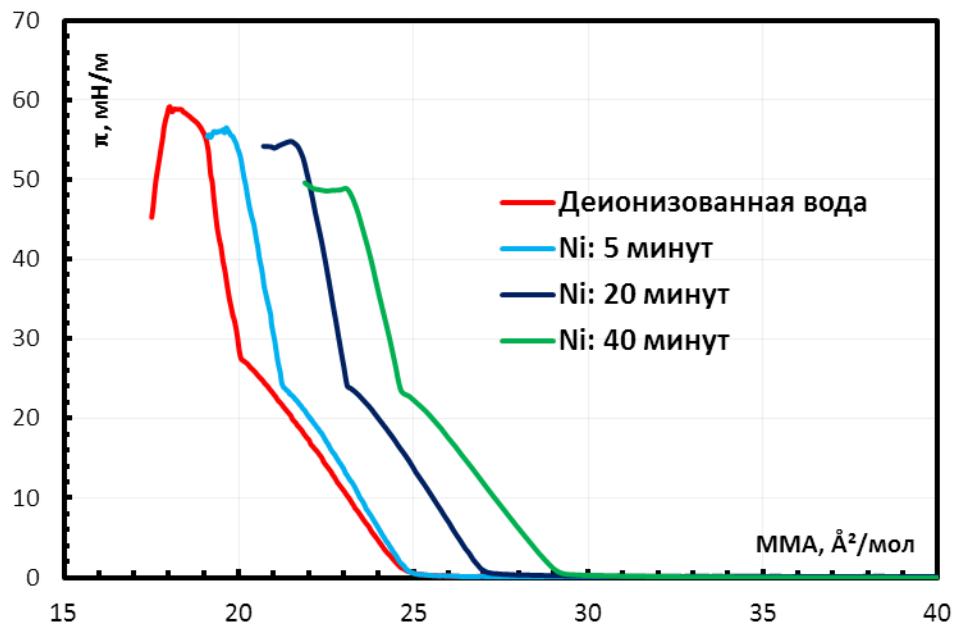


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоев арахиновой кислоты на поверхности деионизованной воды или раствора NiCl_2 в концентрации 10^{-3} м при различном времени экспозиции монослоя.

Так как количество молекул ПАВ на поверхности субфазы в ходе каждого эксперимента было (в рамках погрешности метода) одинаковым, то увеличение площади говорит об увеличении эквивалентного размера молекулы. В данном случае это говорит о протекании реакции солеобразования между молекулами монослоя и ионами металла из субфазы, что и приводит к увеличению их размера [2].

Литература

1. Khomutov G. B., Gubin S. P., Khanin V. V. Formation of nanoparticles and one-dimensional nanostructures in floating and deposited Langmuir monolayers under applied electric and magnetic fields // Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. Vol 198–200. pp. 593–604.
2. Nabok, A., Richardson T., Davis F., Stirling C. J. M. Cadmium Sulfide Nanoparticles in Langmuir–Blodgett Films of Calixarenes // Langmuir. 1997. Vol.13 (12). pp. 3198-3201.

УДК 544

ВЛИЯНИЕ рН СУБФАЗЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ МОНОСЛОЯ ПИРЕНБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ¹

Шинкаренко О.А. ^{1,2}, Чумаков А.С. ^{1,2}, Аль-Алвани А.Ж.К. ^{2,3},
Цветкова О.Ю. ¹, Глуховской Е.Г. ^{1,2}

¹ Образовательный Научный Институт Наноструктур и Биосистем, Саратовский Государственный университет, 410012, Саратов, Астраханская, д.83;
e-mail: oksana.sh63@mail.ru

² Саратовский Государственный университет, 410012, Саратов, Астраханская, д.83
³ Вавилонский университет, Вавилон, Ирак

В работе проведено исследование формирования монослоя пиренбутановой кислоты при различной кислотности водной субфазы. В ходе работы было выявлено, что пиренбутановая кислота образует моносвой на границе раздела вода-воздух при нейтральной и кислотной среде субфазы. В щелочной среде наблюдается обратная ситуация, которая может быть связана с ионизацией и образованием солей кислоты.

За последние 15-20 лет интерес к углеродным структурам постоянно растет. Причина этому – теоретическое открытие и экспериментальное получение фуллеренов, графенов и других аллотропных соединений углерода. Фактически с началом эры фуллеренов углерод пережил второе открытие. При анализе Периодической системы Менделеева можно видеть, что ни у одного другого элемента нет такого разнообразия модификаций как у углерода. Из их числа в настоящее время наибольший интерес получил графен, так как этот материал обладает уникальными свойствами, позволяющими применять его в различных областях науки, например, вnanoэлектронике для создания транзисторов на его основе, солнечных батарей, устройств отображения информации и др.

Несмотря на высокую привлекательность этого материала, существует много проблем, препятствующих применение графена в различных областях. Это, прежде всего, проблемы синтеза и получения структур большой площади в производственных масштабах. Все опубликованные методы получения образцов имеют недостатки, а образцы графена могут быть использованы лишь для конкретных целей, в зависимости от способа его получения [1, 2].

В данной работе мы предлагаем развить предложенный ранее подход синтеза графена [3,4], основанный на дегидрировании и сшивки молекул ароматических углеводородов (в этом случае пиренбутановая кислота) для формирования требуемой структуры. Для этого важным условием является

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ДААД 4.9977.2017/5.2.

расстояние между молекулами и их ориентация, поэтому в качестве «подложки» для проведения реакции используются граница раздела «вода – воздух». Для осуществления этих целей оптимален метод Ленгмюра-Блоджетт. При использовании этого метода необходимо иметь точные сведения о химическом составе монослоя (МС), а также влияние концентрации и pH субфазы на его состав. В связи с этим исследование влияния pH субфазы на формирование монослоя является актуальным.

Определение возможности формирования монослоев пиренбутановой кислоты на поверхности водной субфазы при различной

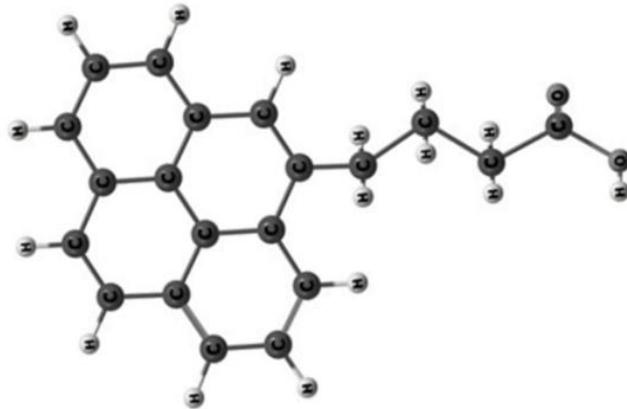


Рис. 1. Молекула пиренбутановой кислоты.

pH субфазы проводили с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт. Для этого были приготовлены растворы пиренбутановой кислоты, который затем закапывали на поверхность воды и оставляли на 5 минут до полного испарения растворителя. После чего моносвой сжимался двумя подвижными барьерами, скорость сжатия составляла 10 мм/мин. Температура водной

фазы составляла 26 °C. pH субфазы варьировалось в диапазоне от 2 до 10, при этом в качестве регуляторов pH использовались растворы HCl и NaOH. Поверхностное натяжение, измеренное во время сжатия, использовалось для получения изотерм сжатия, а также был измерен поверхностный потенциал (рис. 2).

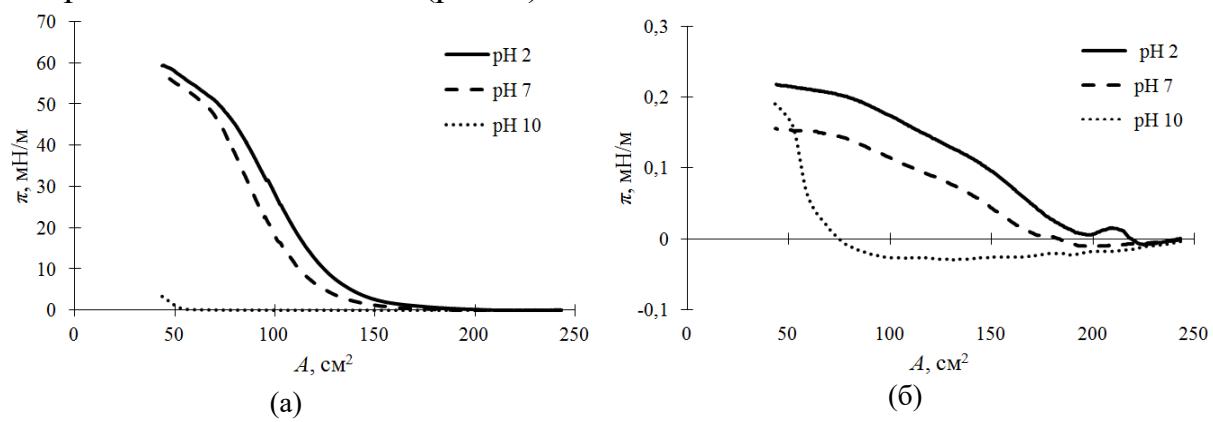


Рис. 2. Изотерма сжатия (а) и поверхностный потенциал (б) пиренбутановой кислоты при различной pH субфазы

Анализируя полученные изотермы сжатия можно видеть, что пиренбутановая кислота образует моносвой во всех рассмотренных случаях. Но в щелочной среде можно заметить значительные отличия в поведении зависимости поверхностного давления от площади. В щелочной среде данное вещество ионизируется, что приводит к

взаимному отталкиванию заряженных полярных групп. Такая ионизация может происходить за счет образования солей кислоты со щелочным металлом, например с натрием, количество которого увеличивается с ростом pH [5].

Литература

1. Rummeli M.H., Bachmatiuk A. // ACS Nano. 2010. N. 4. P. 4206-4210.
2. Губин С.П. Графен. М.: Научн.кн., 2011. 105 с.
3. Kolesnikova A.S., Safonov R.A., Shinkarenko O.A. et al. // The Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2017. V. 5. P. 33-40.
4. Shinkarenko O.A., Safonov R.A., Kolesnikova A.S. et al. // Applied Surface Science. 2017. V. 424. P. 177-173.
5. Суходолов Н.Г., Янкович М.А. // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 2012. Вып. 4. С. 101–109.

УДК 544.72

АДСОРБЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАЗОВ В МОДЕЛЬНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОПОРИСТЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И УГЛЕВОДОРОДОВ¹

Школин А. В., Фомкин А. А.

*Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: shkolin@bk.ru*

Углеродные нанотрубки - один из наиболее перспективных типов материалов для решения задачи аккумулирования энергетически важных газов [1]. При этом существенного повышения адсорбционной способности нанотрубок можно добиться, путем их упорядочивания в упорядоченные массивы, таким образом, чтобы между нанотрубок была образована дополнительная пористость. Подобные массивы из нанотрубок, по оценкам разных авторов позволяют «с запасом» решить поставленные задачи в области аккумулирования технически важных газов [2-3].

В работе численным методом молекулярной динамики смоделированы супрамолекулярные структуры из углеродных нанотрубок и молекул координаторов – углеводородов. Моделирование проводилось в микроканоническом (N,V,E) ансамбле при постоянной температуре. Ячейка моделирования, представляла собой куб, с гранями 10 нм, края которого ограничены периодическими граничными условиями. Температура эксперимента выбиралась в диапазоне от 200 до 400 К на основе физико-химических свойств исследуемого для координации нанотрубок вещества. Для всех систем проводили исследования молекулярно-динамической траектории временем 2×10^{-9} с. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 10^{-15} с.

В процессе численного моделирования было установлено, что молекулы адсорбата «раздвигают» и ориентируют нанотрубки относительно друг друга, преимущественно в триангулярной упаковке. Количество молекул адсорбата и температура опыта при которых происходит самоорганизация углеродных нанотрубок в массив зависит от физико-химических свойств адсорбтива.

В таблице 1 представлены результаты расчета параметров вторичной пористости супрамолекулярных структур определенных по данным

¹ Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики СП-1312.2016.1.

численного моделирования и оценка их предельной адсорбционной способности по метану и водороду.

Таблица 1 – Характеристики предельных характеристик вторичной пористости супрамолекулярных структур и их адсорбционной способности по метану и водороду

Супрамолекулярная структура	$D_{\text{ЭФ}} (X_0)$, нм	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	$V_a(\text{CH}_4)$, л/л	$G(\text{CH}_4)$, г/г	$V_a(\text{H}_2)$, л/л	$G(\text{H}_2)$, г/г
УНТ/C ₅ H ₁₀	1.16	0,84	21,2	184	0,16	133	0,014
УНТ/C ₆ H ₆	1.23	0,95	20,0	178	0,16	130	0,015
УНТ/C ₆ H ₁₂	1.73	1,02	19,2	173	0,17	127	0,015
УНТ/C ₇ H ₁₄	1.41	0,89	20,6	181	0,16	132	0,015
УНТ/C ₉ H ₁₂	1.36	0,76	22,3	163	0,17	120	0,016
УНТ/C ₁₀ H ₈	1.44	1,31	17,0	153	0,18	116	0,017

$D_{\text{ЭФ}} (X_0)$, нм – эффективный диаметр пор, образованных при использовании молекул координаторов; W_0 , см³/г – объем микропор; E_0 , кДж/моль – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара бензола при 293 К; $V_a(\text{CH}_4)/(\text{H}_2)$, л/л – объемная плотность аккумулированного метана/водорода при давлении 3.5 МПа для метана и 20 МПа для водорода и температуре 298 К; $G(\text{CH}_4)/(\text{H}_2)$, г/г – гравиметрическая плотность аккумулированного метана/водорода при давлении 3.5 МПа для метана и 20 МПа для водорода и температуре 298 К.

Как следует из таблицы 1, наилучшими сорбционными характеристиками по метану, около 184 л/л, и водороду, около 133 л/л, в описываемых термодинамических условиях обладает структура УНТ/C₅H₁₀ (цикlopентан) с наиболее узкими порами и соответственно высокой характеристической энергией адсорбции. Наихудшие значения по адсорбционной емкости в исследуемых условиях показала структура УНТ/C₁₀H₈ (нафталин) обладающая максимальным объемом пор.

Полученные результаты открывают новое направление развития исследований в области синтеза перспективных нанопористых материалов. Предложенные материалы обладают уникальной для адсорбентов возможностью изменения пористой структуры без извлечения из технологической емкости – адсорбера, что в перспективе может позволить менять или восстанавливать свойства адсорбента без извлечения его из технологического оборудования, просто проведя его регенерацию и соответствующую подготовку.

Литература

1. Dillon A.C., Gennett T., Alleman J. L., Jones K.M., Parilla P.A., Heben M.J. Carbon nanotube materials for hydrogen storage // Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review NREL/CP-570-28890.
2. Mahdizadeh S.J., Tayyari S.F. Influence of temperature, pressure, nanotube's diameter and intertube distance on methane adsorption in homogeneous armchair open-ended SWCNT triangular arrays // Theor. Chem. Acc. 2011. V.128 P.231–240.
3. Школин А.В., Фомкин А.А., Стриженов Е.М., Пулин А.Л. Адсорбция метана на модельных адсорбентах, сформированных из однослойных углеродных нанотрубок // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т.50. №3. С.227-235.

СЕКЦИЯ
**«ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ
МАТЕРИАЛОВ, ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ И ДРУГИХ
МАТЕРИАЛОВ ОТ КОРРОЗИИ И ОКИСЛЕНИЯ»**

*Председатель секции –
д.х.н. Ю.И. Кузнецов*

*Ученый секретарь –
к.х.н. Л.Б. Максаева*

УДК

**ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ
ТВЕРДЫХ CVD ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ β -W¹****Аванесян А.Г.¹, Душик В.В.², Рожанский Н.В.², Рыбкина Т.В.²**¹ НИТУ МИСиС, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.4.² Лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: v.dushik@gmail.com

За последние десятилетия наблюдается колоссальный прогресс в науке о материалах, в частности на ниве создания новых конструкционных сплавов и композиционных материалов. Изучено множество бинарных и многокомпонентных систем, разработаны наиболее эффективные составы для работы в самых разных условиях эксплуатации. Однако возможности диаграмм фазового равновесия во многом исчерпаны и поэтому дальнейший прогресс лежит в поиске особых метастабильных композиций, которые могут обладать уникальными характеристиками.

Сплавы системы вольфрам-углерод широко используются в промышленности, в основном, в виде порошков для создания твердых износостойких материалов. При том, карбидовольфрамовые порошки применяются как компоненты конструкционных сплавов, получаемых методом спекания, так и износостойких покрытий, получаемых методами газотермического напыления, гальванического осаждения и пр. Однако перечисленные методы требуют наличия связующих составляющих, таких как никель, кобальт или хром, поскольку получение компактного карбидовольфрамового слоя без использования связки требует экстремальных условий: высоких температур, и давлений.

Метод низкотемпературного химического газофазного осаждения покрытий на основе вольфрама из его фторидов позволяет осаждать при температурах ниже 600 °C все известные фазы системы W - C, а также фазы, которые не могут быть образованы в равновесных условиях, в числе которых фаза β -W. В докладе обсуждаются условия формирования этой фазы в процессе химического осаждения из газовой смеси гексафторида вольфрама и водорода в присутствие алканов. Представлены результаты анализа термической стабильности этой фазы при отжиге в вакууме. Показано, что при температурах выше 750 °C β -W распадается с выделением α -W и W_2C , притом полученная структура имеет признаки нанокомпозиционного материала, поскольку представляет собой матрицу вольфрама с нанокристаллическими карбидными включениями, что подтверждается данными структурных исследований. Изучены физико-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-01386).

механические характеристики полученных слоев. Показано, что покрытия на основе β -W имеют экстремально высокую твердость (вплоть до 42 ГПа), что характерно главным образом для керамических материалов, таких как нестехиометрический нанокристаллический карбид вольфрама WC_{1-x}, который также может быть получен методом химического газофазного осаждения. Изучена износостойкость покрытий на основе β -W. Показано, что в сходных условиях износостойкость этих покрытий может превышать износостойкость твердого сплава ВК-6.

УДК 544

**ФОРМИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЁВ
5-ТРИФТОРМЕТИЛ-3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ НА МЕДИ
В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ¹**

Архипушкин И.А^{1,2}, Шихалиев Х.С.³, Казанский Л.П.¹

¹*Лаборатория физико-химических основ ингибиования коррозии металлов ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*
e-mail: arhi90@mail.ru

²*Российский Химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9.*

³*Воронежский Государственный Университет, 394006, Воронеж, Университетская пл., 1.*

Исследованы адсорбционные слои, сформированные 5-трифторметил-3-амино-1,2,4-триазолом на меди в нейтральном (pH 7,40) боратном буферном растворе с добавлением 0.01 M NaCl. Для изучения строения слоёв и их защитного последействия использовались рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и электрохимические измерения.

Одним из современных подходов к уменьшению коррозионных повреждений меди является использование органических ингибиторов коррозии. Гетероциклические соединения из класса азолов получили наибольшее распространение благодаря своей эффективности не только в нейтральных средах, но и в присутствие активаторов коррозионных процессов. Одним из способов повышения эффективности азолов является модификация молекул заместителями различной электронной природы. Заместители могут влиять с одной стороны на электронные свойства активных центров молекул, участвующих в донорно-акцепторных связях с поверхностными атомами металла, а с другой стороны – создавать гидрофобные слои на поверхности, препятствующие проникновению агрессивных компонентов среды к металлу. В данной работе исследуется влияние трифторметильной группы CF₃-⁻, обладающей сильным электроноакцепторным эффектом, на формирование адсорбционных слоёв на меди 5-трифторметил-3-амино-1,2,4-триазолом. Также приводится сравнение с заместителями других типов, и их влияние на защитную способность этих соединений, применительно к меди в нейтральных растворах, содержащих NaCl.

Электрохимические поляризационные измерения показали, что при концентрациях порядка 10⁻³ моль/л происходит подавление анодного растворения электрода, но при больших потенциалах электрод не остаётся

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект №16-03-00646.

защищённым длительное время. Методом РФЭС установлено, что вещество формирует химически адсорбированный слой уже за 1 минуту выдержки в растворе. Толщина такого слоя не превышает 1 нм при выдержке 24 часа. В течение этого времени медный образец сохраняет зеркальный блеск, а на поверхности отсутствуют ионы Cu^{2+} , что говорит о хорошей защитной способности в условиях погружения. Однако, в камере соляного тумана при 35°C и ежечасном распылении 3,5% раствора NaCl за 17 часов образец обильно покрывается продуктами коррозии.

УДК 544.653.2/3

**ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ NO_3^- НА МОНОКРИСТАЛЛАХ
Pt(100) и Pt(111) В ПРИСУТСТВИИ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ИОНОВ Bi^{3+} В РАСТВОРЕ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Ботрякова И.Г.

*Лаборатория строения поверхностных слоев, ИФХЭ РАН, 119071,
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: tnemozina86@list.ru*

Изучено электрохимическое поведение нитрат-ионов в растворе 0.1 М HClO_4 на монокристаллах Pt(100) и Pt(111) в присутствии низких концентраций ионов Bi^{3+} . Обнаружено, что на электроде Pt(100) реакция восстановления нитрат-ионов с течением времени полностью ингибируется в присутствии ионов висмута в растворе, тогда как на Pt(111) при средних степенях заполнения поверхности адатомами висмута данная реакция протекает при гораздо более положительных потенциалах, чем в отсутствие висмута на поверхности электрода. Таким образом, структура поверхности электрода, модифицируемого адатомами висмута, непосредственно влияет на его электрокатализитические свойства.

Модификация монокристаллических электродов чужеродным металлом может приводить к более высокой каталитической активности в сравнении с чистым металлом-подложкой. Таким образом, особое значение приобретает разработка бифункциональных катализаторов. Известно, что модифицированные адатомами висмута монокристаллы Pt(111) каталитически активны в отношении некоторых реакций, в том числе реакции восстановления нитрата [1].

В отношении восстановления нитрата (10^{-3} М NO_3^-) были изучены базисные грани Pt(100) и Pt(111), на которых протекала адсорбция висмута из раствора (10^{-6} М Bi^{3+}). В случае, когда Bi (степень заполнения (С3) $\text{Bi} \approx 0.7\text{-}0.8$ монослоя (MC)) был предварительно адсорбирован на Pt(100) в этом же растворе до добавления в него нитрат-ионов, в области 50-850 мВ восстановления нитрат-ионов не происходит; не протекает восстановление и при увеличении анодного предела циклирования до 1000 мВ. Наблюдается лишь редокс-процесс, соответствующий паре $\text{Bi}_{\text{ads}} \leftrightarrow \text{Bi}^{2+}$ ($\text{Pt}_2\text{Bi}_{\text{ads}} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pt}_2\text{Bi}(\text{OH})_2\text{,ads} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) [2].

При контакте чистого электрода Pt(100) с раствором 0.1 М $\text{HClO}_4 + 10^{-6}$ М $\text{Bi}^{3+} + 10^{-3}$ М NO_3^- реакция восстановления нитрата наблюдается лишь первые 30 циклов. Параллельно идут две конкурирующие реакции: восстановление нитрат-ионов и адсорбция адатомов висмута. Скорость первой реакции постепенно падает из-за блокировки поверхности адатомами висмута, также постепенно снижаются токи окисления продуктов восстановления нитрата. Поверхность в итоге полностью

блокируется и реакция восстановления нитрат-ионов прекращается. ЦВА Pt(100) (после 30-ти циклов) в присутствии ионов висмута и нитрат-ионов в растворе совпадает с ЦВА Pt(100)/Bi (C3 Bi ≈ 0.7-0.8 МС) в отсутствие нитрат-ионов в растворе. Таким образом, реакция восстановления нитрат-ионов на Pt(100) в присутствии ионов висмута в растворе с течением времени полностью ингибируется.

На Pt(111) при контакте с раствором 0.1 М HClO₄+10⁻⁶ М Bi³⁺+10⁻³ М NO₃⁻ наблюдается схожая картина. Однако в итоге реакция полностью не прекращается, как в случае с Pt(100). Какое-то количество нитрат-ионов продолжает восстанавливаться (что особенно видно на ЦВА при скорости 2 мВ/с). Причём реакция восстановления нитрат-ионов в таких условиях протекает при потенциалах гораздо более положительных (600 -800 мВ), чем на чистой Pt(111), в отсутствие адатомов висмута (E<500 мВ). Таким образом, реакция восстановления нитрат-ионов на Pt (111) ускоряется в присутствии адсорбированного висмута.

Если на Pt(111) Bi был предварительно адсорбирован (C3_{Bi} ≈ 0.43-0.46 МС), восстановление нитрата на такой поверхности не происходит, так же как в случае с Pt(100). В области 600-800 мВ наблюдаются лишь токи редокс-процесса Pt₃Bi_{ads}+2 H₂O↔Pt₃Bi(OH)₂ads+2H⁺+2e. [3] То есть восстановление нитрата на Pt(111) возможно только при определённой C3 Bi поверхности. На поверхности, модифицированной сверхкомпактным МС Bi (C3 Bi>>0.3 МС) реакция восстановления нитрат-ионов ингибирована.

NO является основным интермедиатом в процессе восстановления нитрат-ионов. Насыщенный адслой NO на Pt(100) и Pt(111) стабилен в области 500-850 мВ. Такой насыщенный упорядоченный адслой получали вне электрохимической ячейки в растворе 0.05 М NaNO₂. В присутствии даже низких концентраций Bi в растворе (10⁻⁶ М Bi³⁺) упорядоченный адслой сразу теряет свою стабильность в упомянутой области потенциалов. Особенно быстро это происходит на Pt(111), так как в данной области протекает также редокс-процесс Bi_{ads} ↔ Bi²⁺ иmonoоксид азота постепенно вытесняется с поверхности адсорбированным висмутом.

Литература

1. Figueiredo M.C., Souza-Garcia J., Climent V., Feliu J.M. Nitrate reduction on Pt (111) surfaces modified by Bi adatoms // Electrochemistry Communications - 2009 - Vol. 11 - P. 1760
2. Clavilier J., Feliu J.M., Aldaz A. Electrochemical behaviour of irreversibly adsorbed bismuth on Pt (100) with different degrees of crystalline surface order // Journal of Electroanalytical Chemistry - 1989 - Vol. 269 - P. 175
3. R.W.Evans, G.A. Attard. The redox behaviour of compressed bismuth overlayers irreversibly adsorbed on Pt(111)// Journal of Electroanalytical Chemistry - 1993 - Vol. 345 - P. 337

УДК 544.6

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФАТНО-ОКСАЛАТНЫХ РАСТВОРОВ Cr(III) В ПРИСУТСТВИИ КАПРОЛАКТАМА И АКРИЛАМИДА

Ветлугин Н.А.¹, **Глухов В.Г.**¹, **Поляков Н.А.**^{1,2}

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9*

²*Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: angel-kateg@yandex.ru, grottopna@mail.ru*

Исследовано влияние добавок капролактама и акриламида на кинетику электроосаждения хрома. Установлено, что добавки капролактама и акриламида существенно влияют на внутренние напряжения, износостойкость и наводороживание покрытий, получаемых из сульфатно-оксалатного электролита Cr(III).

Получение металл-полимерных и полимер-металлических покрытий электрохимическим способом является одним из перспективных направлений современной гальванотехники. Данные покрытия могут быть получены за счет непосредственного или косвенного электрохимического превращения мономеров в процессе совместного электроосаждения с ионами металлов [1,]. В работе изучали влияние добавок капролактама и акриламида на кинетику процесса осаждения хрома и физико-механические характеристики получаемых покрытий из концентрированного сульфатно-оксалатного электролита Cr(III). Ранее было показано, что добавка капролактама в сульфатно-оксалатный электролит Cr(III) способствует снижению пористости и увеличению защитной способности хромовых покрытий [3].

Капролактам и акриламид вводили в электролит в концентрации до 1 г/л. При такой концентрации добавок возможно получать компактные хромовые покрытия, хорошо сцепленные с основой.

Добавки капролактама и акриламида способствуют сдвигу суммарных катодных поляризационных кривых процесса электроосаждения хрома в сторону более отрицательных потенциалов. Анализ парциальных поляризационных кривых показывает, что с ростом концентрации добавок в электролите скорость реакции восстановления ионов хрома(III) снижается, а скорость реакции выделения водорода, соответственно, возрастает. Одновременно в присутствии добавок несколько увеличивается доля тока, идущая на образование свободных ионов Cr²⁺.

Добавки капролактама и акриламида по-разному влияют на внутренние напряжения в осадках хрома. В присутствии капролактама внутренние напряжения в покрытиях несколько возрастают, причем одновременно в осадках возрастает содержание водорода. Введение в электролит акриламида, напротив, приводит к снижению внутренних напряжений в покрытиях.

Испытания на износостойкость хромовых покрытий с добавками по методу Табера показали, что добавка капролактама вызывает некоторое снижение износостойкости осадков, однако, стойкость к истиранию таких покрытий сопоставима с износостойкостью осадков хрома из стандартного электролита Cr(VI). В то же время, износостойкость хромовых покрытий из электролитов с добавкой акриламида существенно ухудшалась.

Литература

1. Буркина Е.И. Кинетика электроосаждения, структура и свойства металлогорганических покрытий на основе меди, кадмия и никеля: дис. канд. хим. наук, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 2014. – 149 с.
2. Ветлугин Н.А., Графов О.Ю., Поляков Н.А. Влияние капролактама на процесс электроосаждения и свойства покрытий из сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) // Практика противокоррозионной защиты. 2016. №3(81) – С. 63-71.

УДК 544

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСЛОЕВ НА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ
ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ. СОВМЕЩЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО И
ЦИКЛИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОГО МЕТОДОВ¹**

Гладких Н.А.¹, Петрунин М.А.¹, Рыбкина А.А.¹, Маршакова И.И.¹

¹ Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: fuchsia32@bk.ru

Эффективным способом снижения коррозионной опасности при эксплуатации подземных магистральных нефте- и газопроводов является применение полимерных покрытий [1]. Одним из путей повышения межфазных взаимодействий на границе раздела фаз металл – полимер, а следовательно усиления адгезионных связей, является введение в систему дополнительного промежуточного слоя, формируемого на поверхности субстрата перед его контактом с адгезивом. Кремнийорганические соединения (органосиланы или силаны) часто используются для улучшения адгезионных свойств полимеров в композиционных материалах. Несмотря на значительный объем данных о свойствах органосиланов и их химическом поведении в водных и неводных растворах [2], кинетика химических реакций на поверхности металлов и устойчивость между поверхностным нанослоем и металлом в различных средах изучены недостаточно.

Одним из наиболее опасных видов коррозионного разрушения металлических конструкций, эксплуатирующихся в грунтах или природных водах, является коррозия углеродистых и малолегированных сталей под действием переменного тока (АС коррозия). Предполагалось, что причиной высоких скоростей АС коррозии этих сталей является не только растворение железа в анодный полупериод переменного тока, но и влияние на процесс разрушения металла реакций, протекающих в катодный полупериод [3].

Цель настоящей работы - изучение кинетики дефектообразования на трубных сталях в смеси боратного буфера ($\text{pH} = 6.7$) + 0,1 М NaCl (фоновый раствор) и с добавкой промотора наводороживания железа (10^{-2} М тиомочевины) при помощи совмещения метода циклического потенциостатического импульса [4] и оптической микроскопии [5]. Кроме того, представляло интерес проследить влияние поверхностных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грантов № 16-18-00445, 17-03-00232).

самоорганизующихся кремнийорганических нанослоев на электрохимическое и коррозионное поведение изучаемых материалов.

Изучено влияние кремнийорганических поверхностных нанослоев на коррозионное поведение железа и углеродистой стали. Присутствие поверхностных слоев на поверхности металла ингибирует дефектообразование при исследовании атмосферной коррозии. Показано, что при адсорбции винилсилана из паровой фазы на поверхности железа формируется равномерный, самоорганизующийся, ковалентно-связанный с поверхностными группами металла винилсилоксановый нанослой, толщиной 1-1,5 нм. Вольтамперометрией установлено, что поверхностные нанослои снижают критический ток пассивации стали и смещают потенциал питтингообразования в положительную сторону. Полученные результаты могут указывать на ингибирование как равномерного, так и локального растворения железа и стали в присутствии на поверхности кремнийорганических нанослоев. Переход от условий атмосферной коррозии к коррозии в растворах показал, что кремнийорганические поверхностные слои на стали не проявляют защитных свойств по сравнению с необработанной поверхностью. Предположительно это связано с присутствием в растворе хлорид-ионов, которые мгновенно разрушают целостность нанослоя.

Ранее [6] использование оптической “*in situ*” микроскопии позволило зафиксировать появление питтингообразных дефектов в области потенциалов катодной защиты подземных сооружений. В настоящей работе изучена кинетика начального периода появления и роста дефектов на трубных стальях в условиях циклирования ступени потенциала в присутствии промотора наводороживания. Обработка полученных изображений позволила количественно оценить плотность (рис. 1) и размеры коррозионных поражений (рис. 2).

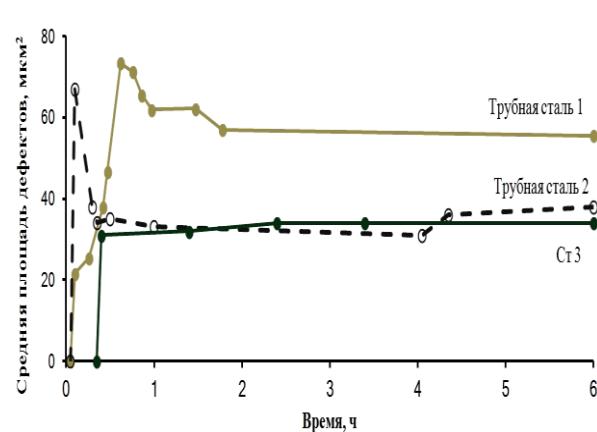


Рис. 1. Зависимость средней площади дефектов от времени в фоновом растворе с добавкой промотора наводороживания

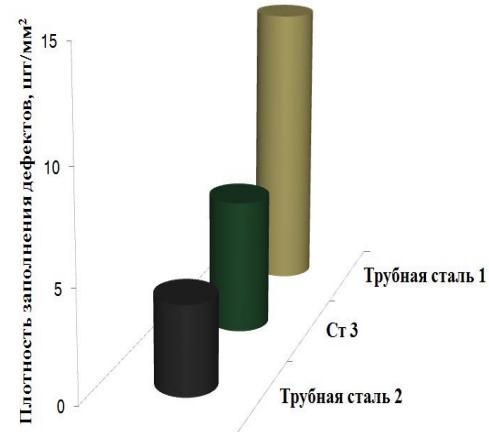


Рис. 2. Зависимость плотности заполнения дефектов за 6 часов

Литература

3. ГОСТ Р 51164-98. Трубопроводы стальные магистральные.
1. *Yu. P. Avdeev, V. A. Karpov, L. B. Maksayeva and M. A. Petrunin* // Chromate-free passivation of aluminum alloys for paint repair technologies/Int. J. Corros. Scale Inhib., 2014. Vol. 3. No. 3. PP. 198–203.
2. *A.I. Marshakov, A.A. Rybkin, M.A. Maleeva, A.A. Rybkin* Влияние атомарного водорода на кинетику пассивации железа в нейтральных растворах // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2014, т.50, № 3, с. 297-304.
3. *A.A.Rybkin, M.A. Maleeva, A.I.Marshakov* Применение импульсного метода измерения импеданса железа в кислых ингибиторных средах. // Коррозия: материалы, защита 2006, 10, с.43-47.
4. *H.A.Гладких, M.A.Петрунин, M.A.Малеева, M.P.Еникеев.* Изучение начальных стадий локального растворения углеродистой стали в хлоридном растворе. // Коррозия: материалы, защита 2016, 6, с.17-22.
5. *H.A.Гладких, M.A.Петрунин, M.A.Малеева.* Локальное растворение углеродистой стали при постоянной катодной поляризации. ФИЗИКОХИМИЯ – 2016: XI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 6-8 декабря, 2016. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2016. – С. 66

УДК 544

МОДИФИКАЦИЯ СУЛЬФИНИРОВАННЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ АЛЮМИНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ АДСОРБЦИЕЙ НА НЕЙ 5-ХЛОР-1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА¹

Графов О.Ю.¹, Лукьянец Е.А.², Казанский Л.П.¹

¹Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: grafov.oleg88@gmail.com

²ФГУП «НИОПИК» 123001, Москва, Б. Садовая, д. 1, корп. 4

В работе был изучен сульфинированный фталоцианин оксиалюминия(AlPh^{S}) как модификатор поверхности железа для дальнейшей адсорбции на ней 5-хлор-1,2,3-бензотриазола(Сl-БТА). Получены потенциометрические зависимости поведения железа от концентрации веществ и определен состав и толщина плёнки ингибиторов.

В последнее время расширяется область применения фталоцианинов и их металлических комплексов[1]. Их используют как катализаторы, красители, оптические фильтры ингибиторы коррозии[2,3].

Одним из способов улучшения защитных свойств является послойная адсорбция двух и более ингибиторов[4]. В связи с этим мы исследовали электрохимические и адсорбционные свойства при последовательной адсорбции AlPh^{S} и Сl-БТА в боратном буферном растворе ($\text{pH}=7,4$), содержащем 10 ммоль/л NaCl .

Обнаружено, что при последовательной адсорбции 0,01 ммоль/л AlPh^{S} и 1 ммоль/л Сl-БТА наблюдается значительное снижение тока активного растворения железа с 91 до 4 мкА/см², а дальнейшее увеличение концентрации Сl-БТА до 1,5 ммоль/л переводит металл в пассивное состояние.

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии(РФЭС) был исследован состав и определена толщина слоёв, формируемых при последовательной адсорбции AlPh^{S} и Сl-БТА на поверхности железа. На адсорбцию указывало наличие пиков на спектрах серы S2p, Al2s и Cl2p, которые оставались даже после ультразвуковой отмычки образца. Согласно РФЭ-данным адсорбция смеси происходила на поверхности окисленного железа.

На основании полученных данных можно предположить, что на поверхности металла происходят взаимодействия: кислород сульфогруппы AlPh^{S} и азот Сl-БТА замещают кислороды оксида железа.

Литература

1. Lukyanets E.A., Nemykin V.N.// J. Porphyrins Phthalocyanines. 2010. V. 14. P. 1.
2. Kama G.N., Rusling J.F.// Langmuir. 1996. V. 12. №11. P. 2645
3. ZnaoP., NiuL., HuangL., ZhangF.// J. Electrochem.Soc.2008.V.155. №10.P.515-520
4. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Агафонкина М.О.// Электрохимия.2010.Т.46.№5.С.593

¹Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00646.

УДК 544

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СПЛАВА Re-Ni, ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**Жуликов В.В., Гамбург Ю.Д.**

*Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект д.31, корп.4
E-mail: vladimirzh91@gmail.com*

Настоящая работа посвящена изучению процесса электроосаждения сплава Re – Ni из цитратных электролитов. Определены: выход по току и состав сплавов в зависимости от плотности тока, содержание водорода в осадках, морфология их поверхности, внутренняя структура, удельное электросопротивление, а также электрокаталитические свойства полученных сплавов по отношению к реакции катодного выделения водорода в щелочной среде.

В настоящее время большинство покрытий на основе рения получают методами химической или физической конденсации из газовой фазы. Удобной альтернативой данным методам является электроосаждение, хотя рений относится к группе металлов, выделение которых из водных растворов сопряжено с рядом трудностей. Достаточно высокой скорости осаждения при высоком выходе по току можно достичь путем совместного выделения рения с металлами группы железа (индуцированного осаждения). Сплавы Re-Ni представляются перспективными в связи с их каталитическими свойствами: как рений, так и никель обладают низким перенапряжением реакции выделения водорода (РВВ) и, следовательно, могут катализировать некоторые процессы катодного восстановления.

Показано, что процесс выделения сплава протекает с меньшим перенапряжением по сравнению с процессом выделения чистого рения. Это может быть связано с большей ролью адсорбированного водорода в катодном процессе, а также с каталитическим действием свежеосажденного никеля на процесс восстановления перренат-ионов. Область получения компактных покрытий соответствует плотностям тока вплоть до 200 mA/cm^2 , а выход по току при этом составляет 5-20%. Анализ парциальных поляризационных кривых выделения сплава в данном интервале плотностей тока показывает отсутствие диффузионных ограничений по ионам металлов.

Химический анализ полученных сплавов показал, что содержание рения в них составляет от 55 до 95 атомных процентов, причем, согласно данным рентгенофазового анализа, никель не образует самостоятельной фазы, а находится в твердом пересыщенном растворе на основе рения. Сплавы имели сильно разупорядоченную структуру, соответствующую

размерам субзерен порядка нанометров со средним межатомным расстоянием 2,5 Å. Все исследованные образцы сплава обладают высоким удельным электросопротивлением. Показана возможность рекристаллизации полученных сплавов в вакууме при значительно меньших температурах по сравнению с указанными в литературе. При рекристаллизации в данных условиях происходит укрупнение кристаллитов сплава до 15-25 нм, при этом не наблюдается распада твердого раствора на компоненты. Показана более высокая устойчивость сплава к окисляющему действию остаточных количеств кислорода среды при повышенной температуре по сравнению с индивидуальным электрохимическим рением.

Исследованы электрохимические свойства полученных сплавов методами вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии. Рассчитаны токи обмена элементарных стадий реакции выделения водорода, предложена ее эквивалентная схема, произведен расчет ее параметров при различных перенапряжениях. Показано, что РВВ на сплаве Re-Ni протекает по маршруту Фольмера-Гейровского, причем лимитирующей стадией является реакция Фольмера, а часть водорода включается в состав катода. Рассчитана константа скорости процесса наводороживания сплава в ходе протекания РВВ. Изучено влияние состава сплава на кинетические параметры РВВ.

Показана стабильность электрохимических свойств полученных образцов в процессе длительного электролиза, а также высокая коррозионная устойчивость сплавов в щелочной среде в условиях катодной поляризации.

Литература

1. Naor A., Eliaz N. Electrodeposition of rhenium-nickel alloys from aqueous solutions: *Electrochimica Acta* vol.54, 2009, p. 6028-6035
2. Eliaz E., Gileadi A. Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals: *Modern aspects of electrochemistry*, vol. 42, Springer, New York, 2008, p. 191
3. Contu F., Taylor S.R. Further insight into the mechanism of Re-Ni electrodeposition from concentrated aqueous citrate baths.: *Electrochimica Acta* vol.70, 2012, p. 34-41

УДК 544

**ЗАЩИТНЫЕ БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ
НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ 1441****Корякин А.С., Кузенков Ю.А.**

*Лаборатория высокотемпературных коррозионных
испытаний в водных средах ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект д.31, корп.4; e-mail: oleynik@ipc.rssi.ru*

Высокопрочный алюминиевый сплав 1441 относится к системе сплавов Al-Cu-Mg-Li и является альтернативой применения широко известного алюминиевого сплава Д16. По сравнению с последним, сплав 1441 обладает такой же прочностью, но имеет на 7% ниже плотность и на 12% выше модуль упругости. Низкая плотность и хорошие механические свойства Al-Cu-Mg-Li сплава делают его привлекательным для применения в различных отраслях, особенно в аэрокосмической промышленности. Однако, этот сплав также как и многие медьсодержащие сплавы обладает невысокой коррозионной стойкостью как в атмосферных, так и в водных средах.

Одним из простых и экономически выгодных способов защиты алюминиевых сплавов от коррозии является химическое оксидирование. Ранее показана возможность получения защитных конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах систем Al-Mg, Al-Mg-Cu и Al-Mg-Cu-Zn в щелочных растворах типа ИФХАНАЛ, модифицированных различными комплексообразующими агентами. Известно, что комплексоны могут связывать растворяющиеся в процессе химического оксидирования составные части сплавов в устойчивые соединения, что может приводить к изменению структуры и состава оксидных плёнок. В связи с этим, в настоящей работе были исследованы модификации конвертирующего состава ИФХАНАЛ-3 с добавками комплексообразующих агентов с целью усиления защитных свойств получаемых конверсионных покрытий на сплаве 1441.

Коррозионными и электрохимическими методами изучены кинетика формирования конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве 1441 в бесхроматном конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3 в присутствии комплексообразующих агентов и их защитные свойства в хлоридных растворах. Показано, что структура модифицированных комплексонами конверсионных покрытий способствует адсорбции ими ингибиторов коррозии при последующем наполнении в растворе ИФХАН-25 и обуславливает значительное усиление их защитных свойств. Согласно данным коррозионных испытаний в камере влажности (ГОСТ 9.913-90) наиболее эффективно защищали сплав 1441 от питтинговой коррозии покрытия, сформированные в модифицированном БТА и 5-метил-БТА составе ИФХАНАЛ-3.

УДК 620.197.3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЗАЩИТЫ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ ИНГИБИТОРОМ КОРРОЗИИ КЛАССА ТРИАЗОЛОВ

**Кузнецов Д.С.¹, Фролова Л.В.¹, Андреева Н.П.²,
Макарычев Ю.Б.², Авдеев Я.Г.²**

¹ Лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4 e-mail: dimsonn82@yandex.ru

² Лаборатория физико-химических основ ингибиования
коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

С применением современных физико-химических методов исследования показано, что высокое ингибирующее действие смесей на основе 3-замещенного 1,2,4-триазола на коррозию хромоникелевых сталей в растворах HCl и H₂SO₄ является результатом формирования им на металле полимолекулярных защитных слоев.

В последние десятилетия триазолы и их производные находят широкое применение для ингибиторной защиты металлов и сплавов в различных агрессивных средах [1-3]. На основе 3-замещенного 1,2,4-триазола – ИФХАН-92 разработаны высокоэффективные смесевые ингибиторы коррозии и наводороживания хромоникелевых сталей типа X18H10 в растворах HCl и H₂SO₄ с широким температурным диапазоном ($t = 0\div 180^{\circ}\text{C}$). Достоинством таких ингибиторов является способность полностью подавлять наводороживание хромоникелевых сталей в растворах этих кислот при $t \leq 60^{\circ}\text{C}$ даже в случае присутствия в них промотора наводороживания – сероводорода [4, 5].

Исследованные композиции на основе ИФХАН-92 замедляют электродные реакции хромоникелевой стали в растворах HCl и H₂SO₄ при $t \leq 100^{\circ}\text{C}$, что, в конечном счете, определяет эффективную защиту металла.

Основываясь на данных эллипсометрии и спектроскопии электрохимического импеданса показано, что процесс адсорбции ИФХАН-92 на поверхности хромоникелевой стали может быть хорошо описан уравнением изотермы Темкина. Рассчитанные значения свободной энергии адсорбции ингибитора имеют высокие значения (выше 53 кДж/моль), указывая на химическое взаимодействие молекул ингибитора и поверхности металла. С привлечением рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭ-спектроскопии) и методов стандартных гравиметрических коррозионных испытаний показано, что при адсорбции из растворов соляной и серной кислот ИФХАН-92 и смесевых ингибиторов на ее основе на поверхности хромоникелевых

сталей формируется полимолекулярный защитный слой. В фоновых кислотных растворах такие слои ингибитора обеспечивают высокую защиту поверхности металла.

Основываясь на данных коррозионных исследований, вольтамперометрии, РФЭ-спектроскопии, эллипсометрии и спектроскопии электрохимического импеданса, сделано заключение о возможности применения композиций на основе ИФХАН-92 для защиты хромоникелевых сталей в растворах HCl и H_2SO_4 в условиях высокотемпературной коррозии (до 160 и 180°C, соответственно). Наибольшей эффективностью в торможении высокотемпературной коррозии стали в таких средах обладает трехкомпонентная композиция ИФХАН-92, KI и уротропина при мольном соотношении компонентов 1 : 1 : 4 [6, 7]. Также показана эффективность этого смесевого ингибитора в торможении высокотемпературной коррозии низкоуглеродистой стали в HCl и H_2SO_4 .

Причина высокого защитного действия разработанной нами трехкомпонентной ингибиторной композиции во многом определяется уникальностью механизма действия ИФХАН-92, которая очень важна при защите хромоникелевых сталей в условиях высокотемпературной коррозии. ИФХАН-92 обладает способностью:

- прочно адсорбироваться на поверхности корродирующего металла;
- формировать на металле полимолекулярный защитный слой, способствующий наиболее высокой защите;
- быть термически стабильным в растворах кислот (не осмоляться);
- усиливать защитное действие в условиях повышенных температур при совмещении с другими добавками.

Литература

1. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 227-241.
2. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования кислотной коррозии металлов ненасыщенными органическими соединениями. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1133-1145.
3. Kuznetsov Yu.I. New possibilities of metal corrosion inhibition by organic heterocyclic compounds. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2012. V. 1. № 1. P. 3-15.
4. Avdeev Ya.G., Frolova L.V., Kuznetsov D.S., Tyurina M.V., Chekulaev M.A. Protection of stainless steel in hydrochloric acid solution containing hydrogen sulfide by inhibitors. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2016. V. 5. № 1. P. 87-99.
5. Avdeev Ya.G., Frolova L.V., Kuznetsov D.S., Tyurina M.V., Chekulaev M.A. Protection of stainless steel in sulfuric acid solution containing hydrogen sulfide by inhibitors. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2016. V. 5. № 2. P. 147-158.
6. Авдеев Я.Г., Кузнецов Д.С., Олейник С.В. Ингибиторная защита сталей в растворах серной кислоты в условиях высокотемпературной коррозии (до 200 °C). // Коррозия: материалы, защита. 2016. №10. С. 30-36.
7. Авдеев Я.Г., Кузнецов Д.С., Олейник С.В. Ингибиторная защита сталей в растворах соляной кислоты в условиях высокотемпературной коррозии (до 160 °C). // Коррозия: материалы, защита. 2017. №1. С. 39-47.

УДК 544

ЗАЩИТА МЕДИ М1 ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ КАМЕРНЫМ СПОСОБОМ¹

Лучкин А.Ю., Андреев Н.Н., Гончарова О.А.

*Лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4 e-mail:*

Защита металлических изделий от атмосферной коррозии на время их транспортировки и хранения (т.н. временная защита) - важная техническая задача [1-3]. Использование летучих ингибиторов коррозии – эффективный метод защиты металлов от коррозии, однако главным неудобством его являются трудности с обеспечением герметизации защищаемой конструкции на все время хранения. В случае нарушения герметичной упаковки из-за высокого давления пара летучих ингибиторов десорбируется с поверхности и прекращает защищать металл. Вследствие этого перспективным, с практической точки зрения, является создание парофазных ингибиторов, адсорбирующихся необратимо и, поэтому, обладающих эффектом длительного защитного последействия. Для такой защиты предложено обрабатывать металлические изделия парами относительно малолетучих соединений при повышенной температуре в течение непродолжительного времени в специальной камере – камерный способ. В настоящей работе исследовано коррозионное и электрохимическое поведение меди и стали, обработанных камерным способом парами октадециламина (ОДА), 1,2,3 бензотриазола (БТА), а также их смеси.

Комплексом коррозионных, электрохимических и физических методов показано, что обработка медных образцов при повышенной температуре исследованными ингибиторами приводит к формированию на поверхности металлов тончайших (до 10 нм) пленок, которые гидрофобизируют поверхность и эффективно защищают металл от атмосферной коррозии. Оптимальная температура обработки меди равна 100⁰С. Наилучший защитный эффект на меди обеспечивает композиция ОДА+БТА.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (программа УМНИК договор №11050ГУ/2016 от 13.02.2017).

УДК 544.6

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И ВНУТРЕННИЕ
НАПРЯЖЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ
ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА УОТТСА**

Наркевич Е.Н., Поляков Н.А.

*¹Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: angel-kateg@yandex.ru, grottopna@mail.ru*

Исследован процесс электроосаждения никелевых покрытий из электролита Уоттса с добавками пиридинкарбоновых кислот. Изучено влияние пиридинкарбоновых кислот на морфологию поверхности никелевых покрытий, внутренние напряжения, а также химический состав поверхностных слоев осадков.

Физико-химические и физико-механические свойства электрохимически осажденных никелевых покрытий определяются их микроструктурой, которая изменяется в зависимости от условий осаждения: состава электролита, температуры, pH, плотности тока, – что в конечном итоге влияет на размер, форму и ориентацию зерен в металле [1-3], а также функциональные свойства покрытий. В отсутствие добавок из электролита Уоттса осаждаются матовые покрытия. Для получения блестящих покрытий и покрытий с улучшенными свойствами в электролит вводят блескообразующие и/или выравнивающие добавки.

Целью данной работы было изучение влияния различных концентраций добавок пиридинкарбоновых кислот: изоникотиновой кислоты, никотиновой кислоты и пиколиновой кислоты в электролит Уоттса на выход по току, морфологию никелевых покрытий, внутренние напряжения и химический состав.

Морфологию никелевых покрытий изучали с помощью атомно-силовой микроскопии, химический состав поверхностных слоев – РФЭС. Внутренние напряжения в осадках исследовали методом гибкого катода.

Установлено, что для получения никелевых покрытий хорошего качества, в том числе блестящих, со сглаженной морфологией поверхности, достаточно сравнительно небольшого количества добавок пиридинкарбоновых кислот 0,5-3 г/л. Покрытия из электролитов с добавками образуются мелкозернистые, блестящие или полублестящие, существенно снижается их шероховатость поверхности.

РФЭС исследования показали, что в поверхностных слоях никелевых покрытий из электролитов с добавками присутствует соединения, содержащие пиридиновое кольцо.

При измерении внутренних напряжений никелевых покрытий была определена их зависимость как от толщины осадков, так и от концентрации добавок в электролите. Обнаружено, что при введении пиридинкарбоновых кислот внутренние напряжения в покрытиях существенно снижаются по сравнению с покрытием, полученным из электролита без добавок.

Литература

1. Ямпольский А.М., Меднение и никелирование. Изд. 4-е, доп. и перераб. Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние), 1977 г. 112 с. Выпуск 3.
2. Полукаров Ю.М., Семенова З.В. // Электрохимия. – 1976. – Т12, №7. – С.1153 – 1156.
3. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия: Справочник по применению. – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.

УДК 544

ЗАЩИТА МАГНИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ¹

Огородникова В.А., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П.

*Лаборатория физико-химических основ ингибирирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Магний и его сплавы являются перспективными конструкционными материалами [1,2], но обладают низкой противокоррозионной стойкостью, что затрудняет широкое использование их в промышленности. Основным способом противокоррозионной защиты магния является формирование на его поверхности конверсионного покрытия (КП) на основе хроматов и фосфатов, что экологически небезопасно и недостаточно эффективно [2]. Альтернативным способом защиты магния может являться оксидирование в безхроматных растворах с последующей обработкой нетоксичными органическими ингибиторами коррозии, например солями высших карбоновых кислот: олеат натрия (ОлН), олеилсарказинат натрия (ОсН).

Целью настоящей работы является исследование адсорбции наиболее эффективных ИК (ОлН и ОсН [3]) на предварительно окисленной поверхности технического магния из водного слабощелочного раствора.

Исследования адсорбции методом *in situ* на предварительно сформированной оксидно-гидроксидной пленке поверхности Mg показали, что адсорбция ОлН адекватно описывается изотермой Темкина, с высокой величиной её энергии ($-\Delta G_a^0$) = 55,1 КДж/моль. Это позволяет предположить хемосорбционное взаимодействие ОлН с поверхностью окисленного магния. Толщина адсорбированного монослоя ОлНа из щелочного раствора составляет 2,0-2,5 нм, а длина молекулы ОкН - 1,9-2,0 нм, что свидетельствует об ориентации анионов ОлН на исследованной поверхности близкой к вертикальной.

Электрохимические поляризационные исследования показали, что эффективным защитным последействием на магний обладает ОлН, а менее эффективным – ОсН.

Литература

1. Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А.. Коррозия: материалы, защита. 2014. № 11. С. 23-34.
2. Qiu Feng Zong, Lida Wang, Wen Sun, Guichang Liu, Corrosion Science №89 (2014) C. 127–136.
3. Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Коррозия: материалы, защита. 2016. №7. С. 35-41

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00199 «Модификация поверхности Al, Mg и их сплавов нанослоями органических ингибиторов коррозии»).

УДК 544

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ
ЭТАНОЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ И
СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ
АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ**

Семилетов А.М.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов
e-mail: semal1990@mail.ru*

Явление супергидрофобности (СГФ), которое известно как «эффект лотоса», широко распространено в живой природе на растительных поверхностях. Этот эффект заключается в том, что при контакте с СГФ поверхностью капля воды принимает шарообразную форму, и при небольшом наклоне поверхности капля воды скатывается, захватывая при движении загрязнения. Получение СГФ покрытий важно для практического применения, поскольку позволяет создавать защитные покрытия с анткоррозионными свойствами.

Как правило, получение СГФ поверхностей включает две стадии: формирование поверхности с микроструктурной шероховатостью, а затем модифицирование этой поверхности с использованием гидрофобизирующих агентов, содержащих длинные алкильные и часто перфторированные цепи. Простым способом достижения ГФ и СГФ состояния на металлах является применение этанольных растворов стеариновой кислоты (СК). Наличие длинного алкильного радикала в молекуле СК предполагает её высокую гидрофобность. Однако, применение этанольных растворов индивидуальной СК недостаточно для получения устойчивого ГФ состояния на металлах.

В настоящей работе предложен простой и доступный способ получения СГФ покрытий на поверхности Al АД31 с использованием СК и некоторых триалкооксисиланов (ТАС). Установлена способность винилтриметоксисилана (ВС) и октилтриметоксисилана стабилизировать ГФ состояние поверхности Al сплава. Показана принципиальная возможность защиты Al от атмосферной коррозии модифицированием его поверхности СГФ покрытиями. Коррозионные испытания в камере солевого тумана показали, что пленки, сформированные послойно из растворов ВС и СК, обладают лучшей защитной способностью, а время до появления первого коррозионного поражения $\tau_{\text{кор}}$ на Al возрастает с 2 до 80 ч. Методами РФЭС и эллипсометрии проведена оценка толщин слоев получаемых СГФ покрытий.

УДК 620.197.3

**МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ
СТАЛИ КОМПЛЕКСАМИ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ
УСИЛЕНИЯ ЕЕ ПАССИВАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ
ИНГИБИТОРАМИ**

Чугунов Д.О., Чиркунов А.А.

*Лаборатория физико-химических основ ингибиования коррозии металлов
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.*

E-mail: dimachug93@mail.ru

Электрохимическими и коррозионными методами исследовано влияние окислительной добавки, температуры и времени обработки на эффективность модификации поверхности фосфонатами и последующей пассивации органическими ингибиторами.

Фосфонаты хорошо известны как ингибиторы коррозии в нейтральных средах. Они также способны пассивировать низкоуглеродистую сталь в нейтральном водном растворе, хотя малоэффективны в отношении локальной депассивации [1,2]. Предварительная модификация поверхности стали в растворе цинкового комплекса 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (ОЭДФЦ) значительно повышает эффективность пассивации стали композицией алкилкарбоксилатного ингибитора и бензотриазола [2].

В настоящей работе исследована защитная эффективность двухстадийной пассивации, в которой поверхность стали предварительно модифицирована в водных растворах ОЭДФЦ или аминотриметиленфосфоната цинка (НТФЦ), после чего на ней формируется пленка алкилкарбоксилатов и бензотриазола (БТА). Оценка эффективности пассивации проводилась электрохимическими и коррозионными испытаниями. Для характеристики защитных свойств пассивирующих покрытий использованы разность потенциалов локальной депассивации обработанной и необработанной поверхности стали в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 1 ммоль/л NaCl, а также время до появления первого коррозионного поражения в условиях периодической конденсации влаги.

Показана эффективность фосфонатов для модификации поверхности стали с целью последующей пассивации, при этом в случае ОЭДФЦ больший эффект при последующей обработке демонстрирует смесь олеилсарказината натрия с БТА, а для НТФЦ – смесь олеата натрия с БТА. Для усиления модифицирующего действия фосфонатов исследована возможность использования добавки к ним окислительной добавки –

нитрита натрия, которая позволила увеличить стойкость формируемых в итоге ультратонких покрытий при коррозионных испытаниях на 6-7 сут.

В работе изучено влияние температуры и времени обработки на защитные свойства пассивирующих покрытий. При повышении температуры обработки до 80°C, пленки состава: 1-й слой НТФЦ, 2-й слой ОлН и БТА в условиях периодической конденсации влаги, способны предотвращать коррозию более 60 суток.

Литература

1. *Kuznetsov Yu.I., Zinchenko G.V., Kazanskii L.P., Andreeva N.P., Makarychev Yu.B.* On the passivation of iron in aqueous solutions of zinc 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2007, Т. 43, № 7, С. 648-655.
2. *Ю.И. Кузнецов, А.А. Чиркунов, И.А. Филиппов.* О влиянии модификации поверхности стали оксиэтилидендифосфонатом цинка на пассивацию ее растворами некоторых ингибиторов. Электрохимия, 2013, том 49, № 12, с. 1235–1242

УДК 544

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ CVD ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДА В α -W¹

Шапоренков А.А.^{1,2}, **Душик В.В.**¹, **Рожанский Н.В.**¹, **Рыбкина Т.В.**¹

¹ Лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: v.dushik@gmail.com

² НИТУ МИСиС, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.4.

Вольфрам – самый тугоплавкий металл – традиционно применяется в качестве термостойкого материала для работы при высоких температурах в неокислительных средах. Его соединения, в большей степени карбид вольфрама, используются с целью создания твердых сплавов ввиду высокой их твердости. Однако для создания твердого сплава требуется наличие легкоплавкого связующего компонента, которым чаще всего выступает кобальт, в результате чего термостойкость материала существенно снижается. Кроме того, изделия из твердого сплава требуют дорогостоящей механической обработки, поэтому представляется целесообразным для многих областей применений изготавливать изделия из менее дорогостоящих конструкционных сплавов с защитными износостойкими покрытиями.

Одним из перспективных подходов к созданию износостойких слоев является нанесение покрытий методом низкотемпературного химического газофазного осаждения вольфрама из его фторидов. При участии газообразных углеводородов этот метод позволяет осаждать все известные фазы системы W-C при температурах ниже 600 °C, в том числе и твердые растворы углерода в вольфраме, которые не могут быть образованы в равновесных условиях. Применение CVD покрытий позволяет эффективно защищать поверхность как в условиях воздействия коррозионно-активных сред, вследствие их высокой коррозионной стойкости и практической бесспористости, так и в условиях возникновения разрушающих воздействий механической природы, например, абразивного износа, вследствие высокой твердости, износостойкости и трещиностойкости получаемых покрытий. Особенно оправданно применение покрытий для защиты ответственных узлов оборудования, работающего в условиях совместного действия этих факторов.

В данном докладе обсуждаются результаты исследования тонкой структуры, механических свойств и термической стабильности покрытий на основе твердых растворов углерода в вольфраме.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-01386).

Показано, что повышенная твердость этих слоев обусловлена не столько содержанием нанокристаллической фазы карбида вольфрама, сколько неравновесно растворенным углеродом в матрице вольфрама, причем переход кристаллической системы в равновесное состояние интенсифицируется при температурах порядка 750 °C. Также в докладе приведены результаты исследования морфологии покрытий, их прочностных свойств и твердости методами растровой электронной микроскопии и наноиндентирования.

Показано, что покрытия в исходном состоянии обладают высокой трещиностойкостью, при этом износстойкость покрытий не уступает износстойкости твердого сплава марки ВК6.

УДК 620.197.3

ЗАЩИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

Юрасова Е.Н. ^{1,2}, **Авдеев Я.Г.** ², **Ваграмян Т.А.** ¹

¹ *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,*

125047, Москва, Миусская пл., 9; e-mail: yurasova.95@bk.ru

² *Лаборатория физико-химических основ ингибиции*

коррозии металлов ИФХЭ РАН,

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Изучена коррозия стали Ст3 в 2 М HCl, H₂SO₄ и H₃PO₄ в присутствии бриллиантового зеленого и его смесей с уротропином, KNCS и производными тиомочевины. Показано, что высокое защитное действие этих ингибиторов при коррозии стали – результат эффективного торможения ими электродных реакций металла.

Многие химические соединения, являющиеся фармацевтическими препаратами, оказываются эффективными ингибиторами коррозии металлов в кислотах. Достаточно вспомнить уротропин, который более 100 лет используется в медицине. Он является основой или входит в состав большого числа ингибиторов коррозии, в том числе и выпускающихся промышленно [1]. В работах [2, 3] недавно показано, что многокомпонентные ингибиторные композиции, включающие в свой состав уротропин, способны тормозить коррозию низкоуглеродистых и хромоникелевых сталей в растворах HCl и H₂SO₄ в условиях высокотемпературной коррозии (до 180°C).

Зарубежные коррозионисты активно исследуют в качестве ингибиторов коррозии металлов в различных агрессивных средах лекарственные препараты, что нашло отражение в обзорных работах [4-6].

Представляется целесообразным на основе широко применяемого антисептика – бриллиантового зеленого [7] разработать эффективные ингибиторы коррозии низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот с широким температурным диапазоном. Важно рассмотреть возможность повышения защитных свойств этого соединения, относящегося к производным трифенилметана, путем создания на его базе композиционных ингибиторов. Для сравнения исследовались некоторые производные трифенилметана (фенолфталеин, крезоловый красный, кристаллический фиолетовый лактон, флуоресцеин, родамин С (B), фуксин), сходные с ним по строению.

Показано, что среди исследованных соединений трифенилметанового ряда наиболее высоким защитным действием на коррозию стали Ст3 в минеральных кислотах в индивидуальном состоянии

или смесях обладает бриллиантовый зеленый. Для защиты стали в растворах минеральных кислот с диапазоном температур до 95°C можно рекомендовать его композиции с уротропином (HCl) и KNCS (H_2SO_4 и H_3PO_4). При защите стали в растворах H_2SO_4 и H_3PO_4 композициями бриллиантового зеленого с производными тиомочевины (фенилтиомочевина, толилтиомочевина, дифенилтиомочевина) отмечена линейная корреляция между величинами коэффициентов торможения коррозии этими смесями и гидрофобностью молекул серусодержащих соединений, входящих в них.

Высокое защитное действие разработанных ингибиторных композиций на основе бриллиантового зеленого при коррозии стали в растворах минеральных кислот является результатом эффективного торможения ими электродных реакций металла.

Таким образом, на основе доступного фармацевтического препарата – бриллиантового зеленого разработаны композиционные ингибиторы, обеспечивающие эффективную защиту низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот (HCl, H_2SO_4 и H_3PO_4) с широким температурным диапазоном (25÷95°C). Предложенные композиционные ингибиторы принципиально отличаются от описанных в зарубежной литературе [4-6] медицинских препаратов, изученных в качестве замедлителей коррозии сталей в кислотах и проявляющих защитное действие лишь в холодных растворах.

Литература

1. Алъыбеева А.И., Левин З.С. Ингибиторы коррозии металлов (справочник). Под ред. проф. Л.И. Антропова. Л.: Химия, 1968. С. 7-82.
2. Авдеев Я.Г., Кузнецов Д.С., Олейник С.В. Ингибиторная защита сталей в растворах серной кислоты в условиях высокотемпературной коррозии (до 200 °C). // Коррозия: материалы, защита. 2016. №10. С. 30-36.
3. Авдеев Я.Г., Кузнецов Д.С., Олейник С.В. Ингибиторная защита сталей в растворах соляной кислоты в условиях высокотемпературной коррозии (до 160 °C). // Коррозия: материалы, защита. 2017. №1. С. 39-47.
4. Gece G. Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors. // Corrosion Science, 2011, V. 53, P. 3873-3898.
5. Pathak R.K., Mishra Pratiksha. Drugs as Corrosion Inhibitors: A Review. // International Journal of Science and Research, 2016, V. 5, № 4, P. 671-377.
6. Karthikeyan S. Drugs/Antibiotics as potential corrosion inhibitors for Metals – A Review. // International Journal of ChemTech Research, 2016, V. 9(6), P. 251-259.
7. Машковский М.Д. Лекарственные средства. 16-е изд., перераб., испр. и доп. М.: Новая Волна. 2012. 1216 с.

СЕКЦИЯ
«ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАДИОАКТИВНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ, РАДИОЭКОЛОГИЯ И
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ»

*Председатель секции –
член-корреспондент РАН Б.Г. Ериков*

*Ученый секретарь –
к.х.н. С.П. Раздрокина*

УДК 621.039.7: 628.58

МАКСОВИТ КАК МОДИФИКАТОР МАТЕРИАЛА ИНЖЕНЕРНОГО БАРЬЕРА¹

Андрющенко Н.Д.

*Лаборатория экологических проблем обращения с радиоактивными и токсичными отходами ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: nataliarchem@gmail.com*

В настоящее время все большую значимость приобретают вопросы, связанные с экологической безопасностью при обращении с радиоактивными отходами. В связи с этим проводятся исследования по выбору барьерного материала для локализации радионуклидов. Учитывая время сохранения потенциальной опасности долгоживущих радионуклидов для сооружения инженерных барьеров используются природные материалы, например, широкое распространение получили глина и глинистые породы.

Подбирая состав барьерной смеси на основе глин можно получить материал неселективный по отношению к различным по химическим свойствам радионуклидам, находящимся в катионной форме. Однако, остается не решенным вопрос локализации анионных форм долгоживущих мобильных радионуклидов, в частности технеция. В природных системах технеций находится в виде пертехнетат-иона TcO_4^- .

Целью данной работы являлась оценка возможности использования шунгитоносной породы максовит в качестве материала для локализации пертехнетат-иона.

Шунгитоносная порода - это до кембрийская горная порода (возраст свыше 1,95 млрд. лет) с высоким содержанием метаморфизованного аморфного углерода, занимающая по составу и свойствам промежуточное положение между антрацитами и графитом. В зависимости от процентного содержания углерода и степени измененности ее разделяют несколько типов пород: лидит, максовит, шунгит, антраксолит. Предлагаемый для использования в качестве барьерного материала максовит не предполагает дополнительной предварительной обработки, является доступным и добывается крупнотоннажно в отличие от остальных вышеперечисленных пород.

С использованием сканирующей электронной микроскопии, в том числе обратно-рассеянных электронов, рамановской и ИК-спектроскопии была проведена характеризация максовита. Полученные данные

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ. № 16-03-00153 А.

подтвердили структуру и состав материала, предоставили сведения о наличии на поверхности различных функциональных групп углерода.

В результате проведенных сорбционных экспериментов было показано, что технеций извлекается максовитом из различных растворов (степень сорбции выше 90% при концентрации $TcO_4^- 5 \cdot 10^{-6}$ M). Кинетические характеристики сорбции сильно зависят от фракционного состава материала (на более мелкой фракции время достижения равновесия меньше).

Для оценки механизма сорбции был использован метод последовательного выщелачивания, результаты которого показали, что значительная часть технеция связывается с органическим веществом материала. Данные β -радиографии позволили установить макрораспределение Tс на поверхности образцов.

Полученные данные, а также доступность максовита и его механо-физические свойства, позволяют рекомендовать этот материал к дальнейшему изучению в качестве составной части различных инженерных барьеров: как противофильтрационных, на основе глинистых материалов, так и противомиграционных, в том числе проницаемых реакционных барьеров.

Дальнейшая работа направлена на изучение взаимного влияния глинистой составляющей противофильтрационных барьеров и шунгитоносной породы, а также фильтрационных свойств и параметров динамической сорбции на максовите в качестве компонента фильтрационного барьера.

УДК 66.087.3

КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОКИСЛЕНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ ОРГАНИКИ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ АЭС

Басиев А.А.¹, **Селиверстов А.Ф.**¹, **Лагунова Ю.О.**¹, **Басиев А.Г.**²

¹Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН
119071, г. Москва, ул. Обручева, д.40

²Государственный научный центр российской федерации Троицкий институт
инновационных и термоядерных исследований
142190, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушкиных, вл. 12
e-mail: gavril42@yandex.ru

Дезактивация кубовых остатков (КО) одна из актуальных задач атомной энергетики. Ее решение на Колыской АЭС позволило вместо захоронения выпаренных солевых отходов с органическими комплексами окислить их озоном (Оз) и уменьшить объемы хранения до 500 раз. Но высокое расходование Оз делает ее дорогой и при обустройстве, и в процессе эксплуатации, а также ограничивает степень очистки отходов.

Предлагаемый метод позволяет реализовать проточное окисление кубовых остатков, разделив этот процесс на автоклавное окисление основной массы органики О₂ или Н₂O₂ и глубокое окисление оставшейся массы озоном, растворив его из газа во встречном потоке стоков до концентрации равной дозе окисления оставшейся органики до образования гидроокислов.

Глубина окисления органики таким способом определяется затратами энергии автоклавной стадии и стадии производства Оз с повышенной концентрацией для его растворения до требуемой дозы.

Непрерывный процесс окисления в такой технологии предлагает(рис.1) применить проточный автоклав (1) со встречным теплообменом (2), генератор концентрированного озона (3) и сотовый реактор для его растворения (4) в режиме встречного смешения потоков газа и раствора до требуемой дозы.

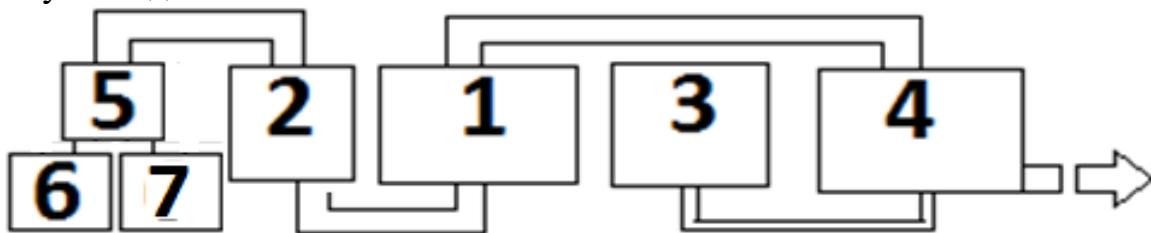


Рис.1. Схема окисления КО АЭС (5 – насос, 6 – раствор, 7 - H₂O₂ (O₂))

Учитывая, что в стадии окисления озоном его эффективный отбор из газа за время прохода реактора можно организовать растворением во

встречном потоке раствора [1] и что озонаторы в нормальных условиях не производят Оз с концентрацией выше 0.2г/л [2,3], в соответствии с законом Генри его содержание в соляных кубовых остатках не может быть выше 30мг/л [4]. Экспериментальная оценка степени растворения Оз и его потеря в выходящем из реактора газе показывает, что в сотовом реакторе с диаметром элементарной ячейки 2см и высотой 2м растворения Оз выше 80% достигается при подаче газа с расходом менее $0.2 \text{ см}^3/\text{см}^2\text{с}$ во встречный поток раствора с расходом более $3\text{ см}^3/\text{см}^2\text{с}$ (Рис.2).

При этом концентрация Оз в растворе достигает 30мг/л, что и является верхним пределом содержания щавелевой кислоты после ее окисления в автоклаве.

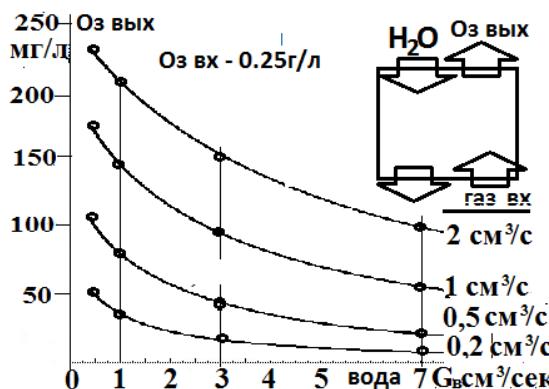


Рис.2. Потери озона в выходящем газе из реактора высотой 1.5м.

Для экспериментального определения степени окисления в автоклаве органических комплексов КО АЭС использовался водный раствор щавелевой кислоты (ЩК) с концентрацией 3г/л.

Объем реактора автоклава 0.2л заполнялся 0.1л ЩК, и перекисью водорода (30% - 6см³ и 15см³) или О2 до давления 5 и 16атм.

Измерение концентрации ЩК в растворе после нагрева приведены на рис.3, а перекиси водорода (30%) на рис.4

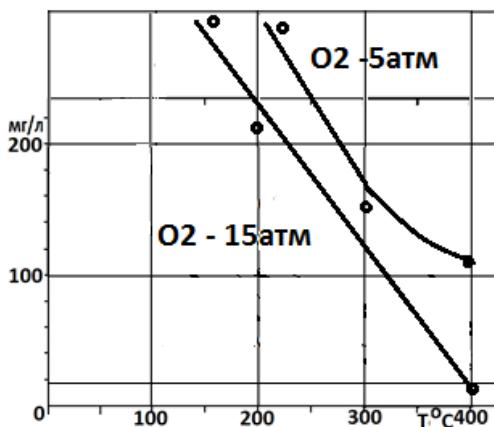


Рис.3 Окисление ЩК О2

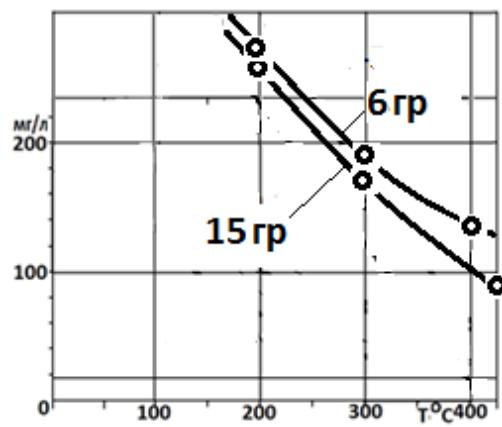


Рис.4 Окисление ЩК Н2О2

Результаты эксперимента показывают, что для достижения необходимой степени разрушения ЩК кислородом в автоклаве необходимо создавать температуру выше 400⁰С при этом давление в реакторе может превышать 400 атм. Доза кислорода в реакторе должна в 3 раза превышать содержание ЩК.

Достижение необходимой степени разрушения ЩК перекисью водорода требует более высокой дозы, но техническая реализация такого метода более проса, т.к. в ней не применяется компрессор высокого давления (до 400атм).

Учитывая, что энергетическая стоимость окисления 1м³ озоном (на Кольской АЭС Оз = 6кг) 90 кВт, а автоклавная технология требует затрат в режиме теплообмена входящего и выходящего потоков менее 50кВт, то даже с учетом производства озона (1кВт), предлагаемая технология в 1.5 – 2 раза более выгодна.

Литература

1. Сборник докладов МНТК- 2016 «безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики». Басиев А.А., и др., стр.378 г. Москва. 2016
2. Генератор озона Пат РФ 2152351
3. *Masuda S. et. al. A ceramic-based ozoniser using high frequency discharge // IEEE Trans. Ind. Appl. – 1988. – 24. – №2 – P. 223–231.*
4. *Лагунова Ю.О. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.14 – радиохимия // Москва, 2012.*

УДК 621.039:546.791

МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДОВ¹

Белова К.Ю. ^{1,2}, **Куликова С.А.** ¹, **Винокуров С.Е.** ¹,
Торопченова Е.С. ¹, **Тюпина Е.А.** ^{2,3}

¹ ГЕОХИ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д.19, e-mail: kulikova.sveta92@mail.ru

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9

³ НИЯУ МИФИ, 115409, Москва, Каширское ш., д. 31

Синтезированы образцы низкотемпературной минералоподобной магний-калий-фосфатной матрицы с включением водного раствора уранилнитрата. Изучен фазовый состав полученных образцов методом рентгеновской дифракции, а также определена их гидролитическая устойчивость в соответствии с тестом ГОСТ Р 52126-2003.

В результате деятельности предприятий атомной отрасли образуется значительное количество жидких радиоактивных отходов (ЖРО), последняя стадия обращения с которыми является окончательное или временное удаление их в геологические формации. Перед длительным хранением и/или захоронением ЖРО необходимо переводить в твердое состояние, что способствует максимальной радиоэкологической безопасности для окружающей среды. В настоящее время предложено большое число различных матриц, способных инкорпорировать большинство компонентов ЖРО самого разного происхождения [1]. В промышленности в зависимости от уровня активности ЖРО используют матрицы на основе стекла и цемента.

Актуальность исследований в поиске новых эффективных матричных материалов, оптимальных с точки зрения физико-химической стабильности получаемых матриц, обусловлена необходимостью иммобилизации значительно расширившейся номенклатуры ЖРО сложного химического и радионуклидного состава, содержащих долгоживущие высокотоксичные актинидные элементы и продукты деления ядерного топлива.

В последние годы проводятся исследования, посвященные разработке новой матрицы для обращения с различными отходами - матриц на основе малорастворимых ортофосфатов элементов, прежде всего магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы - синтетического аналога природного минерала К-струвит [2-4].

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 16-13-10539.

Для практического использования МКФ матрицы с целью обращения с ЖРО необходимо обоснование надежной иммобилизации радионуклидов, в том числе актинидов на основе данных об их формах нахождения в матрице, а также гидролитической устойчивости при возможном контакте образцов матрицы с природными водами.

При выполнении исследований были синтезированы образцы МКФ матрицы согласно реакции: $MgO + KH_2PO_4 + 5H_2O = MgKPO_4 \cdot 6H_2O$.

Ранее в работе [5] нами были подробно описаны использованные реагенты и их параметры, а также необходимые условия для получения образцов МКФ матрицы. Влияние состава отверждаемого раствора на фазовый состав и гидролитическую устойчивость образцов матрицы определяли при отверждении водного раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (солесодержание 378 г/л). Были получены кубические образцы МКФ матрицы размером $2 \times 2 \times 2$ см. Образцы выдерживались в течение не менее 15 суток для набора прочности. Содержание урана в МКФ матрицы - 6,2 масс.%. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания и она составила $1,7 \pm 0,1$ г/см³.

Фазовый состав образцов МКФ матрицы определяли методом рентгеновской дифракции (РД) (Ultima-IV, Rigaku, Япония); для расшифровки полученных данных использовали программный пакет Jade 6.5 (MDI) с порошковой базой данных PDF-2. Гидролитическую устойчивость образцов МКФ матрицы изучали в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003 [6] при $t = 23 \pm 2^\circ\text{C}$. В качестве выщелачивающего агента использовали бидистилированную воду. Содержание урана в растворах после выщелачивания определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) (спектрометр X Series2, Thermo Scientific, США).

Показано, что полученные образцы матрицы с иммобилизованным водным раствором уранилнитрата сложены из четырех фаз (рис.).

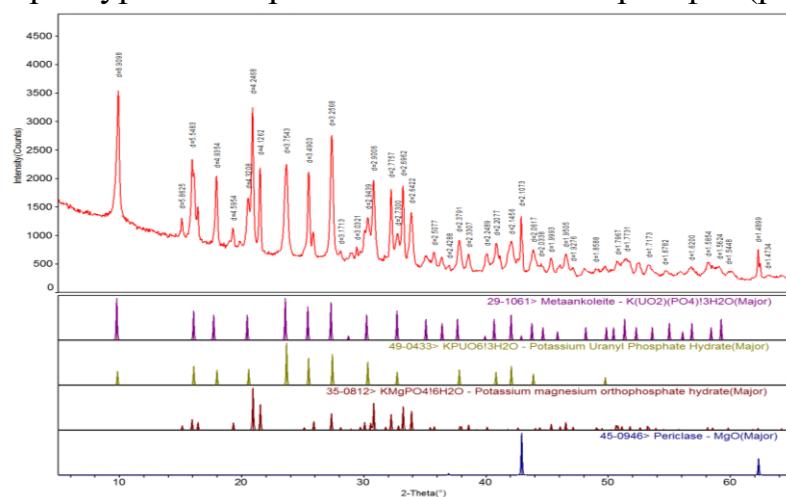


Рис. Дифрактограмма МКФ матрицы с отвержденным раствором уранилнитрата

Основной кристаллической фазой образцов в соответствии с реакцией получения является $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ – аналог К-струвита [7]. В составе образцов также присутствует фаза MgO (периклаз), что связано с избытком использованного MgO относительно стехиометрии реакции [5]. Фазы, $K(UO_2)(PO_4) \cdot 3H_2O$ (метаанколит) и $KUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$, представляют собой уранилфосфатные минералы, принадлежащие к группе аутунитов [8]. Уранилфосфаты являются наиболее распространенными в природе минералами уранила и устойчивыми в геологических формациях.

Установлена высокая гидролитическая устойчивость образцов МКФ матрицы к выщелачиванию урана как основной критерий практической применимости матрицы для хранения и/или захоронения радиоактивных отходов. Дифференциальная и интегральная скорость выщелачивания урана из образцов МКФ матрицы на 28-е сутки его контакта с водой составила $9,1 \cdot 10^{-7}$ и $3,2 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки), соответственно. Степень выщелачивания урана - 0,016 масс.%. Скорость выщелачивания урана из МКФ матрицы соответствует таковой из алюмофосфатного стекла [9].

Результаты проведенных исследований показывают, что МКФ матрицу можно рассматривать как новый перспективный материал для иммобилизации жидких радиоактивных отходов, содержащих актиниды.

Литература

1. Stefanovsky S.V., Yudintsev S.V., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. Chemical-technological and mineralogical-geochemical aspects of the radioactive waste management // Geochemistry International. 2016. Vol. 54, No. 13, p. 1136–1155.
2. Wagh A.S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics. Twenty-First Century Materials with Diverse Applications. Elsevier, 2004. – р. 300.
3. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М. и др. Магний-калий-фосфатные матрицы для иммобилизации жидких высокоактивных отходов // Радиохимия. – 2009. – Т. 51. – № 1. – С. 56-62.
4. Шарыгин Л.М. Фосфатные цементы в атомной энергетике. – Екатеринбург: УрО РАН, 2015. – С.110.
5. Куликова С.А., Белова К.Ю., Винокуров С.Е., Тютина Е.А. Гидролитическая устойчивость магний-калий-фосфатной матрицы, содержащей уран и лантан // Успехи в химии и химической технологии.– 2017. – Т. XXXI. – №10 (191).– С. 25-27.
6. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отверженных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: Госстандарт России, 2003.
7. Куликова С.А., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Перспективы использования магний-калий-фосфатной матрицы для отверждения жидких радиоактивных отходов // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы.–2017. – Вып.2(89). – С. 32-39.
8. Dzik, Ewa. Enthalpies of formation of uranyl phosphates: Metatorbernite, Metaankoleite, and Metauranocircite // Geological Society of America Annual Meeting in Baltimore, Maryland, USA. Abstracts with Programs. 2015. Vol. 47, No. 7, p.203.
9. Данилов С.С., Винокуров С.Е., Стефановский С.В., Жилкина А.В. Гидролитическая устойчивость натрий-алюмо(железо)-фосфатных стекол, содержащих актиниды в весовых количествах // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. - Т. XXX. - №6 (175). - С.111-112.

УДК 541.183.12

РАЗРУШЕНИЕ РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ¹

**Егорин А.М.^{1,2}, Мисько Д.С.¹, Калашникова А.М.¹,
Портнягин А.С.^{1,2}, Токарь Э.А.^{1,2}**

¹ ДВФУ, 690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8, e-mail: andrey.egorin@gmail.com

² Институт химии ДВО РАН, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока,
159

Выщелачиванием наполнителя получены пористые резорцинформальдегидные смолы, исследованы их характеристики по отношению к Cs-137, а также разрушение в щелочной среде. Обнаружено, что деструкция ионитов сопровождается снижением коэффициентов распределения Cs-137 и внутренней диффузии.

В процессах переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) среднего и низкого уровня активности хорошо зарекомендовали себя резорцинформальдегидные смолы (РФ-смолы), относящиеся к группе слабокислотных катионитов. Несмотря на ряд достоинств, таких как высокая селективность, обратимость ионообменного процесса, устойчивость к воздействию органических комплексообразующих веществ, РФ-смолы подвержены растворению при длительном воздействии щелочных сред с последующим снижением сорбционных характеристик. Поэтому важной задачей является определение условий использования РФ-смол, в том числе с новыми свойствами, при которых в жидких щелочных средах может быть достигнута максимальная эффективность извлечения радионуклида Cs-137.

Смолы получали взаимодействием формальдегида (в виде раствора формалина) с раствором резорцина в присутствии NaOH, отверждение проводили при 210 °C (образец РФС-и). Дополнительно были синтезированы пористые смолы путем выщелачивания раствором HCl наполнителя – CaCO₃, вводимого на этапе синтеза в количестве 10 и 25 мас% (образцы РФС-10 и РФС-25, соответственно). На рис. 1 приведены изображения поверхности ионитов. Видно, что введение CaCO₃ с последующим его растворением способствует формированию губчатой поверхности.

Сорбцию Cs-137 изучали в статических условиях с использованием модельного раствора состава: NaOH – 0.75 моль/л, NaNO₃ – 2.25 моль/л,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке ППКС ШЕН 2017 г.

соотношение $V/m = 1000$. Через определенный интервал времени смолы обрабатывали 0,5 раствором HCl, после чего процесс сорбции повторяли,

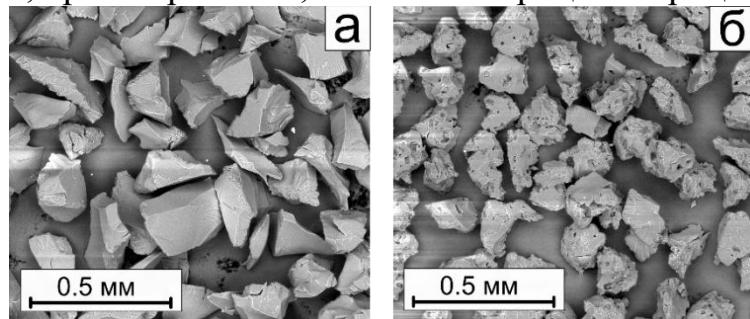


Рис. 1. Изображения РФ-смол, а – РФС-10, б-РФС-25

записывая новую кинетическую кривую. На рис.1 приведены кинетические кривые сорбции Cs-137 РФ-смолами зернением 0,1-0,2 мм.

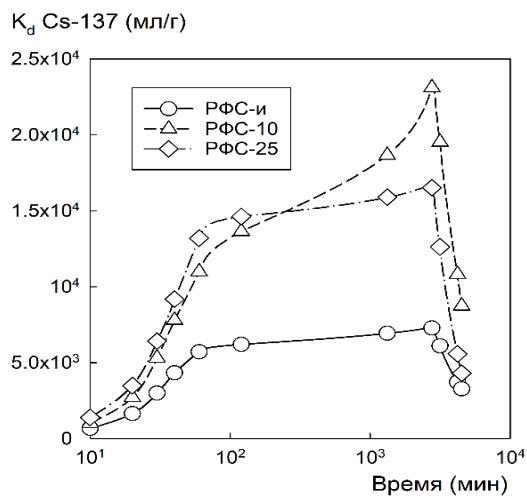


Рис. 2 Кинетические кривые сорбции Cs-137, зернение 0,1-0,2 мм

На основании кинетических кривых сорбции были рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии (D), величины времени полуобмена (не приведены в таблице), время достижения максимальной сорбции (t_{max}) после которой начинается разрушение РФ-смолы, а также максимальные значения коэффициентов распределения Cs-137 (K_d Cs-137) результаты приведены в табл. 1.

Полученные данные свидетельствуют о том, что с уменьшением размера зерна РФ-смол их устойчивость в щелочных средах заметно снижается, о чем свидетельствуют значения t_{max} . Несмотря на это, в первом цикле РФС-10 и РФС-25 зернением 0,1-0,2 и 0,2-0,5 мм характеризуются повышенными величинами K_d Cs-137 по сравнению с исходной смолой, несмотря на близкие значения D . Данное явление может быть объяснено большей доступностью сорбционных центров, расположенных в объеме зерна ионита, которыми, вероятно, являются участки полимерной сетки с высокой степенью сшивки. Для смол с размером зерна 0,5-1,0 мм характерна наибольшая химическая устойчивость, однако, образцы РФС-10 и РФС-25 выгодно отличаются значениями коэффициентов внутренней

диффузии от РФС-и. Рассчитанные значения времени полуобмена для РФС-и, РФС-10 и РФС-25 составили 2300, 500 и 150 минут, соответственно.

Общим недостатком РФ-смол является резкое снижение значений K_d Cs-137 во втором и третьем сорбционном цикле, что делает практически невозможным их дальнейшее применение. Кроме того, в процессе деструкции смол происходит снижение коэффициентов внутренней диффузии и повышение времени полуобмена, что вероятно, обусловлено разрушением сорбционных центров смолы, способных селективно связывать Cs-137.

Табл. 1. Значения коэффициентов внутренней диффузии и сорбционно-селективные характеристики РФ-смол

Цикл	Зернение							
	0,1-0,2 мм			0,2-0,5 мм			0,5-1,0 мм	
	t_{max} (мин)	K_d (мл/г)	$D \times 10^8$ ($\text{см}^2/\text{с}$)	t_{max} (мин)	K_d (мл/г)	$D \times 10^8$ ($\text{см}^2/\text{с}$)	t_{max} (мин)	K_d (мл/г)
РФС-и								
1	2800	7300	130	2900	6300	100	20000	19600
2	1250	2000	30	2900	2800	30	8600	11000
3	1250	700	20	1400	300	4	7200	7300
РФС-10								
1	2800	23000	100	2900	14000	110	11550	18000
2	1250	5700	40	1400	4400	20	2900	6000
3	1250	1500	20	1400	170	4	2900	600
РФС-25								
1	2800	16500	140	1400	3700	150	4200	15200
2	1250	2200	70	1400	600	30	1400	1300
3	120	260	50	1400	200	30	1400	130
								110

Исследованы кинетические характеристики извлечения Cs-137 из щелочного раствора РФ-смолами, в том числе пористыми, которые получали растворением CaCO_3 , вводимого в реакционную смесь на этапе синтеза, после отверждения ионита. В целом, для РФ-смол характерна заметная деградация при использовании в цикле сорбция-десорбция. При одновременном снижении K_d Cs-137 происходит падение коэффициентов внутренней диффузии, что свидетельствует о распаде сорбционных центров, обеспечивающих селективность. С повышением зернения происходит рост как устойчивости РФ-смол, так и времени достижения максимальной сорбции. Однако, пористые иониты характеризуются повышенной скоростью обмена и коэффициентами внутренней диффузии. В целом, пористые смолы могут быть использованы в тех случаях, когда требуется высокая скорость и эффективность извлечения Cs-137 из жидких сред, например, при повышенных скоростях пропускания раствора, однако, повторное использование таких ионитов затруднительно, ввиду их заметного распада.

УДК 621.039.7

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СТРОНЦИЯ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАРГАНЦА¹

Егорин А.М.^{1,2}, Мисько Д.С¹, Калашникова А.М.¹, Токарь Э.А.^{1,2}

¹ДВФУ, 690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8, e-mail: andrey.egorin@gmail.com

²Институт химии ДВО РАН, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159

Получен сорбент на основе оксида марганца путем взаимодействия KMnO_4 и H_2O_2 с последующей обработкой раствором NaOH и прокаливанием. Сорбент механически устойчив в режиме сорбция-элюирование-регенерация и позволяет очистить от Sr-90 более 150 колоночных объемов морской воды при скорости фильтрации 10 колоночных объемов в час.

Извлечение и концентрирование радионуклида Sr-90 в процессах переработки жидких радиоактивных отходов, представляющих собой радиационно-загрязненную морскую воду, а также при проведении процедуры радиоэкологического мониторинга является важной технологической задачей. Для извлечения Sr-90 из жидких сред существуют сорбенты, относящиеся к различным группам таким как: синтетические и природные цеолиты, сорбенты на основе оксидов титана и марганца, а также силикат бария.

В настоящий момент в морской воде наиболее изученными остаются только сорбционные свойства силиката бария, отличительной особенностью которого является высокая селективность к ионам Sr^{2+} , что обеспечивается особенностью протекания сорбционного процесса. К недостаткам материала можно отнести низкую гидромеханическую прочность, что ограничивает использование сорбента в динамических условиях при высоких скоростях пропускания раствора, а также необратимость ионообменного процесса.

Для решения проблемы извлечения и концентрирования Sr-90 из морской воды нами получен материал на основе оксида марганца, обладающего высокой избирательностью по отношению к ионам Sr^{2+} в морской воде. Сорбент получали путем взаимодействия KMnO_4 и H_2O_2 с последующей обработкой раствором NaOH и прокаливанием при 500 °C. Материал химически и механически устойчив для использования в динамическом режиме сорбции-элюирования-регенерации. Сорбированный Sr^{2+} может быть элюирован раствором 0,5 М HCl с последующей регенерацией сорбента раствором 1,0 М NaOH.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке ППКС ШЕН 2017 г.

На рис. 1 приведены выходные кривые сорбции Sr^{2+} из раствор-имитатора морской воды в динамических условиях сорбции, объем сорбента 1 см³, скорость фильтрации 10 колоночных объемов в час. Ресурс сорбента до проскока радионуклида в 5% во всех трех циклах сорбции превышает 150 колоночных объемов. Значение полной динамической обменной ёмкости (мг-экв/г) составляет 0.21, 0.18, 0.16 в первом, втором и третьем цикле, соответственно.

Полученный сорбционный материал может быть использован для извлечения и концентрирования радионуклида Sr-90 из морской воды как в процессах переработки жидких радиоактивных отходов, так и при проведении процедуры радиоэкологического мониторинга.

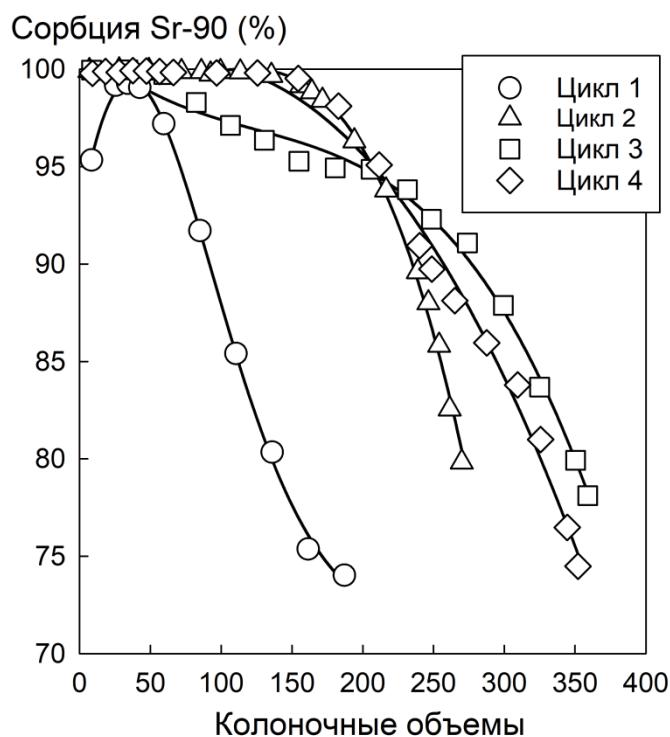


Рис. 1. Извлечение Sr-90 из морской воды в динамических условиях сорбентом на основе оксида марганца

УДК 544

ПОЛУЧЕНИЕ «ЧИСТОГО» ГИДРОЗОЛЯ СЕРЕБРА, КАК ЭФФЕКТИВНОГО АНТИМИКРОБНОГО МАТЕРИАЛА¹

Ершов В.А.^{1,2}, Абхалимов Е.В.¹, Сафонов А.В.¹, Ершов Б.Г.¹

¹*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4, e-mail: vadersh@yandex.ru;*

²*РХТУ им. Д. И. Менделеева, институт химии и проблем устойчивого развития,
125047, Москва, Миусская площадь, 9*

Проведен синтез наночастиц (НЧ) серебра путем восстановления ионов серебра оксалат-ионами в присутствии кислорода, инициированного действием импульсного УФ-света ксеноновой лампы. Стабилизация НЧ осуществляется электростатическим методом (ДЭС, состоящий из нетоксичных карбонат-ионов). Изучена антимикробная активность синтезированных НЧ на примере *Escherichia coli*.

В настоящее время наноматериалы находят применение во многих технологических процессах различных отраслей промышленности. Одна из наиболее широко используемых групп наноматериалов – наночастицы (НЧ) серебра различных форм и размеров [1]. Они обладают широким спектром противомикробного действия, к которому у большинства патогенных микроорганизмов отсутствует устойчивость. Это способствует повышенному вниманию к данному наноматериалу.

Удельная поверхность наночастиц возрастает при уменьшении их размеров. С увеличением удельной поверхности НЧ повышается их антибактериальная активность. НЧ малых размеров способны влиять на внутриклеточные процессы. Один из распространенных способов получения наночастиц серебра – восстановление ионов серебра Ag^+ в водных растворах борогидридом, гидразином и другими восстановителями [2]. Наночастицы обладают гидрофобным свойством и для предотвращения их коагуляции вводятся различные стабилизирующие добавки. Однако, данные добавки формируют вокруг наночастицы плотную (соразмерную с самой НЧ) «шубу», что неизбежно приводит к снижению биологической доступности НЧ. Так же стабилизаторы в большинстве своем являются токсичными, что осложняет бактерицидное действие серебряных наночастиц на биологические объекты.

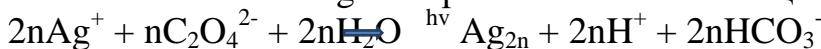
Ранее [3] нами был разработан метод приготовления «чистого» гидрозоля серебра, содержащего только наночастицы серебра и стабилизирующие их карбонат-ионы. Метод заключается в

¹ Данная работа была выполнена при поддержке грантов РФФИ № 15-03-04854-а и № 15-03-02068-а.

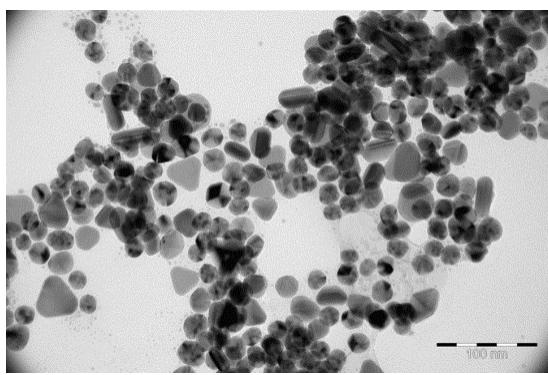
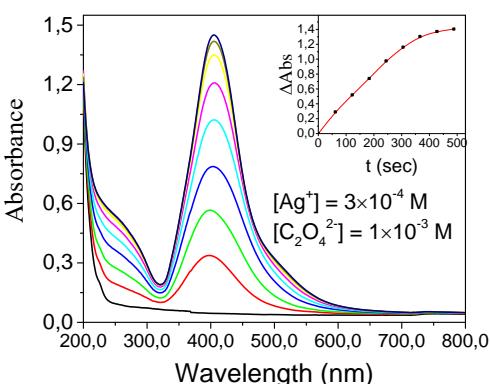
восстановлении ионов серебра оксалат-ионами в деаэрированном водном растворе при действии УФ-света. В этих условиях оксалат-ионы восстанавливают ионы серебра, трансформируясь в карбонат-ионы. Полученный гидрозоль содержит наночастицы со средним размером 10.3 ± 3.2 нм. Мы поставили цель синтезировать гидрозоль серебра в аэробных условиях и выявить влияние наночастиц металла на микрофлору.

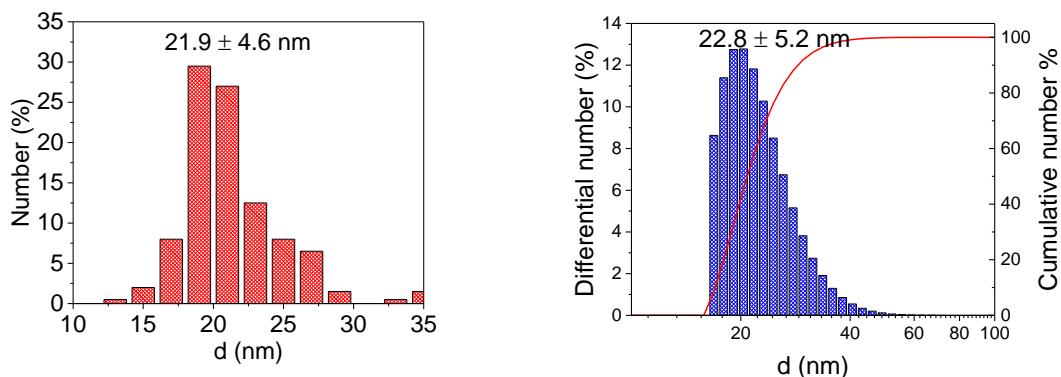
В исследовании использовались реагенты: перхлорат серебра AgClO_4 (осч, Aldrich Chemical, 3×10^{-4} М) и оксалат калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (осч, Реахим, 1×10^{-3} М). Биологический объект: штамм бактерии *Escherichia coli* K-12: MG1655. Источник УФ-света: ксеноновая импульсная лампа низкого давления с суммарной интенсивностью потока $I_{\text{УФ}} = 6.0 \cdot 10^{20}$ квант/с = $1.0 \cdot 10^{-3}$ эйнштейн/с. В работе использовались следующие приборы: спектрофотометр Cary 100 Scan UV-Visible Spectrophotometer (измерения проводились при $t = 20^{\circ}\text{C}$), прибор Delsa Nano C (Beckman Coulter, Inc.) – динамическое рассеяние света (ДРС), просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) Leo-912 AB Omega (C. Zeiss, Германия).

Фотохимическое воздействие УФ-света на раствор инициирует процесс восстановления Ag^+ и образование наночастиц серебра (рис. 1).

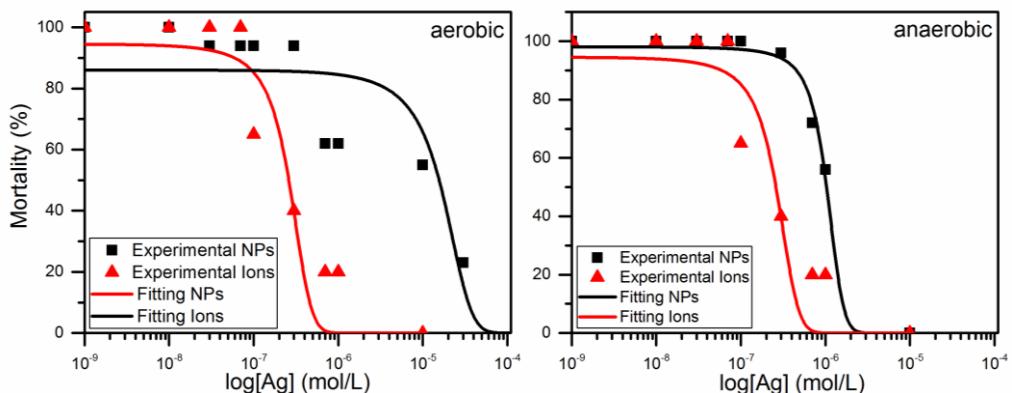


Для восстановления ионов серебра в присутствии кислорода требуется более длительное воздействие УФ-света на раствор, чем в его отсутствии (450 и 100 секунд, соответственно). В процессе восстановления наблюдается рост оптического поглощения поверхностных плазмонов на наночастицах серебра при длине волны 405 нм. Средний размер частиц по данным ПЭМ равен 21.9 ± 4.6 нм, а измеренный методом ДРС размер мицеллы составляет 22.8 ± 5.8 нм (рис. 1), что указывает на небольшую толщину ДЭС, образованного карбонат-ионами. Гидрозоль имеет значение $\text{pH} = 7.1 \pm 0.1$. Полученный гидрозоль сохраняет свою устойчивость в течение нескольких недель. Более длительное время облучения и существенно больший размер частиц, получаемых в аэрированных растворах, вызваны, по-видимому, тем, что малые кластеры серебра преимущественно окисляются. Сохраняются более крупные частицы, устойчивые к окислению. Смещение полосы поглощения в длинноволновую область и большая её ширина по сравнению с полосой в вакуумированном растворе является следствием присутствия более крупных частиц, а также присутствия на их поверхности окиси серебра.





Антибиотическая активность полученных НЧ в аэробных и анаэробных условиях. Воздействие НЧ серебра проявлялось в ингибировании размножения штаммов *Escherichia coli* в питательной среде спустя 5 дней.



Установлено, что полулетальная доза ионов Ag^+ в аэробный и в анаэробной средах равна 2×10^{-7} М. Для наночастиц серебра она несколько выше, и в анаэробных условиях составляет 1.03×10^{-6} М (рис. 2). В аэробных условиях полулетальная доза наночастиц составила 1.5×10^{-5} . Однако, наночастицы являются перспективным бактерицидным материалом, поскольку их можно использовать в качестве эффективных носителей ионов серебра к биообъекту и как средство длительного и пролонгированного действия. Будучи прочно сорбированными или внесенными в материал, они сохраняют свою бактерицидную способность благодаря пролонгированному окислению и образованию ионов серебра.

Литература

1. Яманова Р. Р., Николаенко Г. Р. О применении наночастиц серебра в легкой промышленности, Вестник Казанского технологического университета, Выпуск № 22 / том 16, 2013, с.53-58
2. Martínez-Castañón G. A. , N. Niño-Martínez, F. Martínez-Gutierrez, J. R. Martínez-Mendoza: «Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes». Journal of Nanoparticle Research, Vol. 10, Iss. 8, pp 1343–1348, 2008.
3. В.А. Ершов, Е. В. Абхалимов, Б. Г. Ершов. Водный раствор коллоидного серебра, стабилизированный карбонат-ионами. Тезисы XI Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН Физикохимия – 2016, М.: ИФХЭ РАН. 93 с.

УДК 621.039.7: 628.58

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН НА ИХ
СОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПО ОТНОШЕНИЮ К
 ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{233}U , $^{241}\text{Am}^1$**

**Жаркова В.О.¹, Ершова Я.Ю.¹, Закусин С.В.^{2,3},
Макаров А.В.⁴, Прядко А.В.⁴**

¹ *Лаборатория экологических проблем обращения с радиоактивными и токсичными отходами ИФХЭ РАН*

117342, Москва, ул. Обручева, д.40; e-mail: v.zarkova11@gmail.com

² *119017, Москва, Старомонетный пер., д.35*

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии,*

³ *119991, Москва, Ленинские горы, д.1*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

⁴ *125047, Москва, Миусская площадь, д.9*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

В работе рассмотрено изменение сорбционных свойств бентонитовых глин Таганского и Зыряновского месторождений в результате термохимической обработки, имитирующей возможное воздействие радиоактивных отходов на бентонитовый барьер хранилища.

Бентонитовые глины, содержащие не менее 70% минерала монтмориллонита, рассматриваются в ряде стран в качестве противомиграционного и противофильтрационного барьера при создании подземных хранилищ РАО. Ключевыми свойствами бентонитов для этих целей являются низкая водопроницаемость, значительная сорбционная способность по отношению к большинству радионуклидов, довольно высокая термостойкость, теплопроводность и пластичность [1]. Однако при эксплуатации хранилища возможно воздействие агрессивных растворов на бентонитовые глины барьеров, которое приведет к изменению их изоляционных свойств [2]. Условия модификации бентонитов в течение длительного времени могут быть смоделированы путем воздействия растворов неорганических кислот (например, азотной кислоты) при повышенных температурах. Азотная кислота является одним из основных компонентов при переработке радиоактивных растворов различными способами, а также при подготовке жидких радиоактивных отходов к захоронению в глубокие геологические формации [3].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-17-10270 «Стабильность буферных свойств бентонитовых барьерных систем при их эксплуатации для изоляции захоронений радиоактивных отходов».

Повышение температуры вблизи контейнеров с радиоактивными отходами обусловлено присутствием в них тепловыделяющих радионуклидов [2, 4].

В данной работе приведены результаты исследования сорбции ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{233}U и ^{241}Am на природных и кислотно-модифицированных бентонитовых глинах месторождений Таганское (Казахстан) и Зыряновское (Урал). Термохимическую обработку бентонитов проводили при температуре 90°C в 13 М азотной кислоте в течение 5 часов при непрерывном перемешивании. Такое воздействие приводит к изменению структуры глины, которое возможно при экстремальных условиях в хранилищах РАО.

Сорбционные характеристики образцов определяли в статических условиях при соотношении фаз Т:Ж = 1:100. Перед началом опытов в раствор вносили индикаторные количества радионуклидов (моль/л): ^{90}Sr – $1.5 \cdot 10^{-10}$; ^{137}Cs – $1.35 \cdot 10^{-10}$; ^{233}U – $4.5 \cdot 10^{-10}$; ^{241}Am – $2.3 \cdot 10^{-10}$ таким образом, чтобы исходная концентрация активного нуклида в растворе составляла около 100 Бк/мл. Рабочие растворы доводили до рН = 7.2-8.0, что соответствует реальным условиям захоронения РАО.

Показано, что бентонитовые глины Таганского и Зыряновского месторождений обладают высокими сорбционными свойствами – значение степени сорбции составляет не менее 80% для природных образцов глин и не менее 96% для кислотно-модифицированных. Кислотная модификация увеличивает сорбционную способность исследованных образцов на 4-11% по отношению к ^{90}Sr и ^{233}U , на 7-18% по отношению к ^{137}Cs , а количество поглощенного в псевдоравновесных условиях ^{241}Am практически не зависит от типа образца. Повышение сорбционных свойств, вероятно, обусловлено максимальным воздействием на структуру минерала, вымыванием поверхностных щелочных и щелочноземельных катионов металлов и увеличением площади удельной поверхности.

Данные сорбционных экспериментов не позволяют сделать вывод о том, в каком виде ионы сорбируются на поверхности исследуемых глин, а также о самом механизме удерживания. Для изучения этого вопроса использовали метод последовательного выщелачивания, по результатам которого была проведена оценка распределения ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{233}U и ^{241}Am , находящихся в определенных физико-химических формах на породах.

Авторы выражают благодарности: канд. геол.-минерал. наук В.В.Крупской (Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ им. М.В. Ломоносова)); к.т.н. Е.А.Тюпиной (Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева (РХТУ), Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»).

Литература

1. Обливанцев Д.Ю., Щербакова Е.П. Вопросы использования бентонита в качестве защитного барьера хранилищ радиоактивных отходов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 11, с. 116-122.
2. Зубков А.А., Захарова Е.В., Макарова О.В. и др. Преобразование системы раствор-порода при захоронении жидких РАО низкого уровня активности ОАО «СХК» в песчаные пласти-коллекторы // Материалы Российской конференции «Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях», Москва, 15-16 октября 2013. — М.: Издательская группа «Граница», 2013. — стр. 54-56.
3. Рыбальченко В.Д., Пименов М.К., Костин П.П. и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. — Москва, ИздАТ, 1995. — 256 с.
4. Лаверов Н. П., Величкин В. И., Омельяненко Б. И., Юдинцев С. В., Петров В. А., Бычков А. В. Изменение окружающей среды и климата. — М.: ИГЕМ РАН; ИФЗ РАН, 2008. Т.5: Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. — 280 с.

УДК 502.75; 504.064

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО ТРИТИЯ В КЛЕТКАХ РАСТЕНИЙ, ВЫРАЩЕННЫХ В АТМОСФЕРЕ НТО

Звягинцева Т.А., Королева В.С., Сазонов А.Б.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. 9;
email: absazonov@mail.ru*

Исследовано распределение органически связанных трития (ОСТ) в побегах *Lepidium sativum* и *Spinacia oleracea*, выросших в атмосфере, содержащей тритийсодержащий водяной пар. Найдено, что относительное содержание необменивающегося ОСТ в углеводах растений составляет ~20% от общего его количества.

Тритий, являясь тяжелым изотопом водорода, в живых организмах предпочтительнее концентрируется в неводной форме, то есть в углеводах, белках, нуклеиновых кислотах и т.п. [1, 2]. Несспособный к изотопному обмену органически связанный тритий (ОСТ) растений образуется из НТО путем фотосинтеза и может быть обнаружен в большинстве органических соединений природного происхождения. Количество ОСТ, способного к обмену, определяется не только количеством обменоспособного водорода в органическом веществе клеток, но также вторичной и третичной структурой биополимеров. Целью настоящей работы стало изучение распределения трития между свободной водой (цитоплазмой) и органическими молекулами живой клетки и оценка доли обменоспособного ОСТ в клетках разных растений. Объектами исследования стали кress-салат (*Lepidium sativum*) и шпинат огородный (*Spinacia oleracea*). Они дают быстрые всходы и содержат достаточный процент белка и углеводов.

В ходе эксперимента семена растений были высажены в стеклянный аквариум, в грунт, политы тритиевым дистиллятом (16-25кБк/мл). Аквариум герметично закрывали полиэтиленовой пленкой. Через 10 суток после прорастания семян верхние части растений извлекались, измельчались и помещались в эксикатор с CaCl_2 , где высушивались до потери массы 96-97%. После этого часть материала сразу же подвергали «мокрому сжиганию» в смеси HClO_4 и H_2SO_4 для определения общей активности сухого вещества. Образцы другой части до «сжигания» обрабатывали водой, а также денатурирующими агентами: растворами мочевины (6 М) и Li_2SO_4 (1М) при 25, 40 и 80 °C. В установленные моменты времени (через 15 и 30 мин, 1, 2, 4 и 6 ч) отбирали на анализ жидкость, контактировавшую с препаратом растения. Измерение активности трития в отобранный пробе проводили на

спектрометре 300 SL (*Hidex*) с погрешностью $\leq 2\%$. После экстрагирования растительный материал извлекали, сушили и отправляли на «сжигание».

По полученным данным были построены зависимости удельной активности трития в жидкой фазе от времени экстрагирования. Было найдено, что в большинстве случаев практически полное экстрагирование трития происходит за 15-30 минут. Среднюю степень извлечения трития определяли путем усреднения результатов, полученных через 1-6 ч после начала эксперимента. При расчете учитывали поправку на пробоотбор. Результаты экспериментов приведены в следующей таблице.

Таблица. Средняя степень извлечения трития различными денатурантами

Денатурант	t, °C	Кресс-салат	Шпинат
H_2O	25	$0,72 \pm 0,03$	$0,51 \pm 0,02$
	40	$0,54 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,02$
	80	$0,40 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$
Мочевина, 6М	25	$0,78 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,01$
	40	$0,75 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,03$
	80	$0,57 \pm 0,03$	$0,62 \pm 0,02$
Li_2SO_4 , 1М	25	$0,86 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,03$
	40	$0,81 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$
	80	$0,79 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,01$

Различные степени извлечения объясняются процессами разрушения белковой структуры под действием денатурирующих агентов, а также различным количеством углеводов, в частности – водорастворимых сахаров. Отметим, что в шпинате содержание сахаров на порядок меньше чем в кресс-салате [3]. В случае экстрагирования компонентов сухого растительного материала водой в жидкой фазе оказывается лишь тритий углеводов. Тритий (даже обменоспособный), связанный с белками, недоступен для обмена. Денатурирующие растворы разрушают структуру белковых молекул, что увеличивает степень извлечения за счет трития, входящего в состав -NH- и некоторых других групп. При воздействии мочевины 6М у белка увеличивается число гидрофобных остатков в результате набухания внешней оболочки глобулы. Набухание способствует ее «расправлению», что увеличивает число доступных аминокислотных остатков. Однако, при повышении температуры выше 40°C происходит агрегирование белковых молекул. Поскольку гидратная оболочка вокруг молекулы белка разрушается, отдельные молекулы белка соединяются между собой в более крупные агрегаты. Начинается процесс свертывания белков, в результате которого образуются новые межмолекулярные связи, что затрудняет обмен трития между белком и денатурирующим раствором. Сульфат лития – наиболее эффективный денатурирующий агент, так как

литий активно разрушает водородные связи, что приводит к развертыванию белковой структуры и ускоряет выход трития в раствор еще до агрегации белковых молекул [4].

Дополнительно проводились эксперименты по определению количества ОСТ, связанного с водорастворимыми углеводами растений. Методом ВЭЖХ было установлено, что основным веществом этого класса в нашем случае является сахароза. Методом ближней инфракрасной спектрометрии определялось ее содержание в сухом спиртовом экстракте. Определение активности этого экстракта позволило сделать вывод о том, что отношение обменоспособного и необменоспособного ОСТ сахарозе растений – в среднем такое же, что и сухого вещества в целом, т.е. примерно 4:1.

Литература

1. *P. Jean-Baptiste, E. Fourré, D. Baumier, A. Dapoigny. Environmental OBT/TFWT Ratios Revisited // Fusion Science and Technology.* 2011. V. 60. № 4. P. 1248-1251.
2. *Baumgärtner F., Donhaerl W. Non-exchangeable organically bound tritium (OBT): its real nature // Analytical and bioanalytical chemistry.* 2004. V. 379. № 2. P. 204-209.
3. <https://fitaudit.ru/food/120158>
4. *Касумов Э. А. Влияние денатурантов на конформацию и ферментативную активность рибонуклеазы: автореферат дис. канд. биолог. наук – Москва, 1991.*

УДК 621.039.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ СОРБЕНТОВ

Зеленин П.Г.¹, Милютин В.В.², Тюпина Е.А.^{1,3}

¹ 125047, Москва, Миусская пл., д.9,

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
e-mail: zedsise.zs@icloud.com;*

² *Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;*

³ *115409, Москва, Каширское ш., д. 31,*

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

В процессе спецводоочистки АЭС нарабатывается большое количество высокосолевых отходов (кубовые остатки выпарных установок) с общим солесодержанием достигающим 400 г/л и pH в районе 11-13. Состав кубовых остатков представлен растворимыми неорганическими солями щелочных металлов, органическими ПАВ и комплексообразующими веществами, маслами, нерастворимыми коллоидами и взвесями, а около 95% активности таких растворов обуславливают долгоживущие радионуклиды ^{134}Cs и ^{137}Cs , извлечение которых является первостепенной задачей. Наиболее эффективным способом достижения этой цели является селективная сорбция цезия на ферроцианидных сорбентах.

В экспериментах исследовали сорбционные характеристики серии композиционных ферроцианидных сорбентов, полученных осаждением соответствующего смешанного ферроцианида в присутствии носителя – диатомита. Содержание ферроцианидной составляющей во всех образцах – 20%. Для удобства обозначения сорбенты получили следующие маркировки: ФНД-К – сорбент на основе ферроцианида никеля-калия; ФНД-Ц – на основе ферроцианида никеля-цезия; ФНД-Р – на основе ферроцианида никеля-рубидия. Для сравнения сорбционных свойств был взят сорбент Термоксид-35 – сферогранулированный сорбент на основе ферроцианида никеля-калия, содержащий в качестве носителя диоксины титана и циркония.

Исследование сорбционных характеристик проводили в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента с 20 см³ жидкой фазы в течение 24 часов. При многостадийной сорбции сорбент контактировал с жидкой фазой на каждой ступени в течение 2 часов. В качестве жидкой фазы использовали растворы, моделирующие факторы, влияющие на сорбент в среде кубового остатка: pH, концентрация органических комплексообразователей, солевой состав.

Перед началом эксперимента в модельные растворы вносили метку радионуклида ^{137}Cs (без носителя) в количестве около 10⁵ Бк/дм³. По

результатам экспериментов рассчитывали значение коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs по следующей формуле:

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \cdot \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

где A_0 , A_p – соответственно исходная и равновесная удельная активность радионуклида ^{137}Cs , $\text{Бк}/\text{дм}^3$;

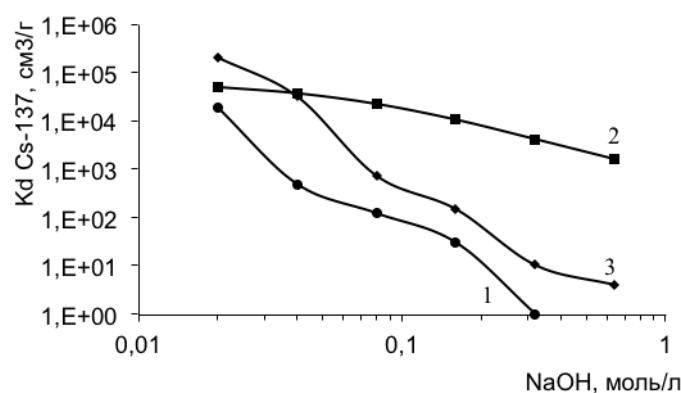
V_p – объем жидкой фазы, см^3 ;

m_c – масса сорбента, г;

$V_p/m_c = B$ – дозировка сорбента.

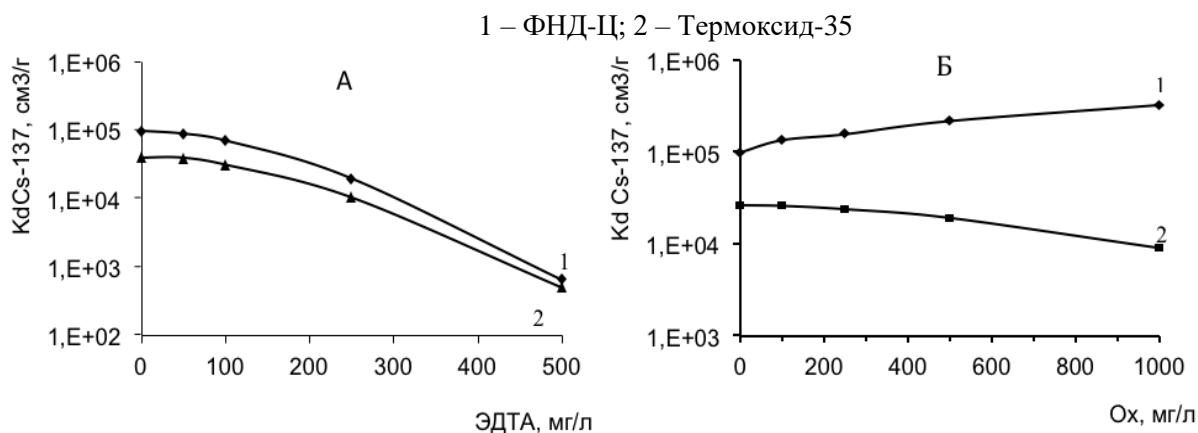
В результате испытания сорбционных свойств синтезированных сорбентов в зависимости от концентрации гидроксида натрия (рис. 1), было установлено, что наибольшей сорбционной способностью в сильнощелочных растворах обладает образец ФНД-Ц, что связано с меньшей растворимостью смешанных ферроцианидов цезия [2], поэтому в дальнейших испытаниях использовали только его.

1 – ФНД-К; 2 – ФНД-Ц; 3 – ФНД-Р



$\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 = \text{const} = 3,5 \text{ моль/л}$

Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от концентрации NaOH

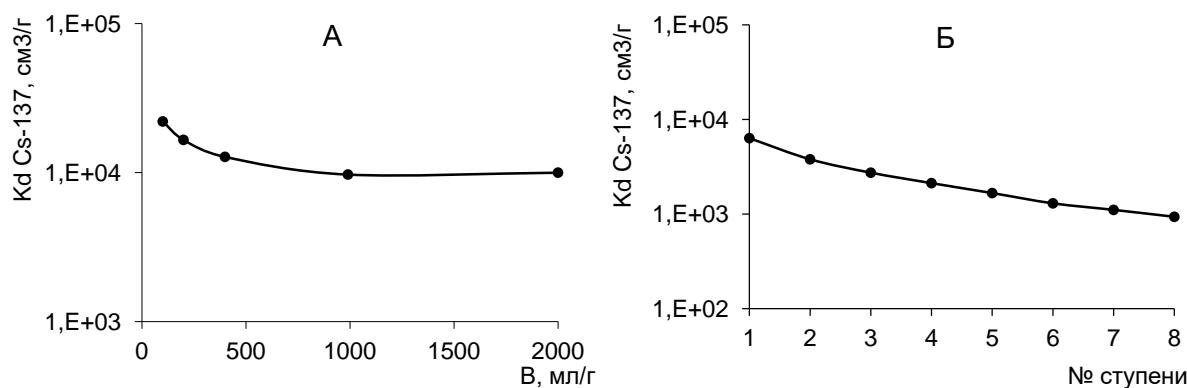


3,5M NaNO_3 и 0,01M NaOH – постоянны

Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от концентрации ЭДТА- (А) и оксалат-иона (Б) на различных образцах мелкодисперсных ферроцианидных сорбентов

Зависимости коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs для сорбентов ФНД-Ц и Термоксид-35 от концентраций ЭДТА- и оксалат-ионов изображены на рис. 2. (А) и (Б) соответственно. По представленным данным видно, что модифицированный стабильным цезием сорбент серии ФНД-Ц проявляет лучшие сорбционные характеристики в растворах, содержащих органические соли натрия, что объясняется его большей устойчивостью (меньшей склонностью к растворению) в щелочных органических средах.

В ходе исследования влияния дозировки сорбента В на коэффициент распределения (рис.3А) было установлено, что в целом K_d практически не зависит от дозировки, незначительное повышение K_d наблюдается лишь при малых значениях дозировки. При изучении многостадийного процесса (рис. 3Б) было отмечено уменьшение коэффициента распределения на каждой последующей стадии, что может быть объяснено недостаточным



временем перемешивания для установления равновесия в системе.

Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от дозировки сорбента (А) и от количества ступеней очистки (Б) в модельном растворе кубового остатка ВВЭР (состав, г/дм³: NaNO_3 - 146; KNO_3 - 14,1; бораты – 100 (в пересчете на H_3BO_3), pH=12,0)

В качестве вывода по проделанной работе необходимо отметить, что образец ФНД-Ц с введенным в состав стабильным цезием показал лучшие сорбционные характеристики в сильнощелочной среде, а так же достаточно высокий коэффициент распределения (K_d) ^{137}Cs в модельном растворе кубового остатка ВВЭР.

В дальнейших экспериментах планируется по данным о зависимости дозировки и по многоступенчатой сорбции цезия-137 на сорбенте марки ФНД-Ц, определить оптимальные условия сорбции и опробовать сорбент на реальном кубовом остатке с Белоярской АЭС.

Литература

1. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. Химия ферроцианидов.- М.: Наука. 1971. 320 с.

УДК 621

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АНИОНИТОВ НА ПРИМЕРЕ ВП-1АП В НИТРАТНОЙ ФОРМЕ

Калистратова В.В. ¹, **Родин А.В.** ^{1,3}, **Емельянов А.В.** ^{1,3}, **Милютин В.В.** ²

¹ Лаборатория радиационных и радиоэкологических проблем ИФХЭ РАН;

² Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

³ ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»

107140 Москва, ул. Малая Красносельская, 2/8, корп. 5

e-mail: vera.kalistratova@gmail.com

Для разделения и выделения радиоактивных элементов в радиохимической технологии широко применяются хроматографические методы, с использованием сильноосновных анионитов. Условия эксплуатации ионообменных материалов, как правило, являются достаточно жесткими и связаны с воздействием ионизирующего излучения, окислителей и температуры на иониты. В связи с этим большое значение приобретает обеспечение надежности, стабильности и безопасности технологических операций с сорбентами. За период работы радиохимических производств, произошёл ряд аварий в сорбционных системах с использованием анионитов [1, 3], которые привели к выходу радиоактивных веществ в окружающую среду и значительным материальным затратам на ликвидацию последствий. Анализ этих аварий показывает, что причиной разрушения сорбционных колонн и выброса их содержимого являлись экзотермические процессы взаимодействия анионита с азотнокислыми окислителями, сопровождающиеся значительным тепло- и газовыделением.

Все это свидетельствует о важности детального рассмотрения безопасности процессов выделения и разделения радиоактивных элементов с использованием сильноосновных анионитов, в том числе с применением методов математического моделирования.

Наиболее широкое применение в радиохимической технологии нашли аниониты типа ВП-1АП, в том числе новые сорбенты-аналоги, которые близки по эксплуатационным к установленным для сорбента ВП-1АП, но термическая стабильность их в азотнокислых растворах неизвестна (сведения в литературе отсутствуют). Поэтому, в данной работе была сделана попытка создать модель термического окисления анионита на примере ВП-1АП, с целью дальнейшего использования полученных результатов для сравнительной оценки безопасности технологических процессов с перспективными марками сорбентов.

Для получения исходных калориметрических данных, на основе которых разрабатывалась математическая модель окислительного разложения ВП-1АП в нитратной форме, использовали совмещенный метод дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрии

(ДСК-ТГ) с применением синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter (производства фирмы NETZSCH).

Для проведения эксперимента ионит предварительно переводили в нитратную форму и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса. Навеску вещества помещали в корундовый тигель с крышкой, в качестве образца сравнения использовали оксид алюминия. Для получения исходных калориметрических данных тепловыделения от температуры был использован динамический режим нагрева со скоростью 1,2 и 4 К/мин от комнатной температуры до 800 °C в воздушной атмосфере и атмосфере азота. Для корректного вычисления суммарного теплового эффекта были получены экспериментальные базовые линии..

На рисунке 1 представлены кривые зависимости скорость тепловыделения и потеря массы от температуры для ВП-1АП в нитратной форме. На кривой тепловыделения различается несколько пиков, свидетельствующих о протекании реакций окисления. Наиболее интересным для дальнейшего детального рассмотрения для нас являются реакции, протекающие в области температур до 400 °C.

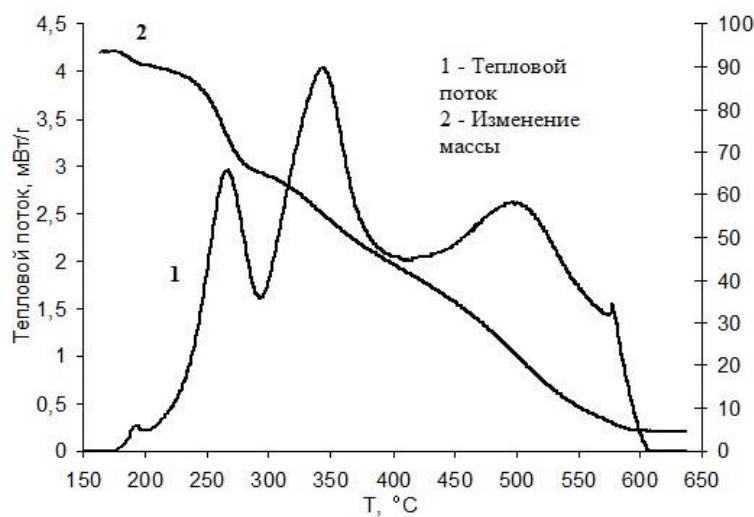


Рис. 1. Зависимость теплового потока (1) и изменения массы (2) от температуры для сорбента ВП-1АП

На основании анализа результатов ДСК-ТГ экспериментов были предложены кинетические уравнения процессов, протекающих в температурных диапазонах 170-190°C (1 стадия), 200-280°C(2 стадия), 280-390°C(3 стадия):

1 стадия (реакция n_1 -порядка):

$$w_1 = k_{01} * \exp\left(-\frac{Ea_1}{RT}\right) * (1 - \alpha)^{n_1}$$

2 стадия (реакция n_2 -порядка):

$$w_2 = k_{02} * \exp\left(-\frac{Ea_2}{RT}\right) * (1 - \alpha)^{n_2}$$

3 стадия (автокатализическая реакция):

$$w_i = k_{0i} * \exp\left(-\frac{Ea_i}{RT}\right) * (1 - \alpha)^{n_i} * (z_0 + \alpha^m)$$

где w_i – скорость реакции (тепловыделения), с^{-1} ;

T – температура, К;

k_0 – предэкспоненциальный множитель, 1/с;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль К);

α – глубина превращения по данной стадии;

Ea_i – энергия активации, кДж/моль;

n_i – порядок реакции;

m – порядок автокатализа;

z_0 – константа автокатализа.

Дополнительные ДСК-ТГ эксперименты в условиях инертной атмосферы (азот), показали, что присутствующий кислород воздуха действует как катализатор разложения нитратной формы ВП-1АП и увеличивает суммарный тепловой эффект второй стадии процесса, при этом на экзотермический эффект первой стадии процесса состав атмосферы не влияет

По проведенным экспериментам в условиях инертной атмосферы были уточнены кинетические параметры второго экзотермического эффекта, которые составили $\ln k_0 = 35,4 \pm 1,4 \ln(1/c)$; $Ea = 185,2 \pm 5,2$ кДж/моль; $n = 1 \pm 0,09$; $Q = 660 \pm 45$ кДж/кг. Расчеты, проведенные с использованием уточненных параметров показывают, что значение критической температуры для анионита ВП-1АП нитратной форме в условиях эксперимента находится в диапазоне 237–242 °С. При температуре термостата 245 °С тепловой взрыв прогнозируется через ~2300 сек. Проведенный эксперимент показал, что воспламенение анионита произошло через ~2600 сек ([Ошибка! Источник ссылки не найден.](#)), что, с учетом ряда неопределенностей исходных параметров системы может считаться вполне приемлемой оценкой. При температурах 220 и 235 °С как модель, так и эксперимент показывают отсутствие теплового взрыва.

Таким образом, разработанная модель с использованием результатов ДСК-ТГ экспериментов на образцах анионита ВП-1АП небольшой массы (около 10 мг) позволяет описывать процессы с использованием граммовых количеств сорбента и может быть применена для оценки безопасности при проведении различных технологических процессов с использованием анионита ВП-1АП в нитратной форме.

Литература

1. Milest F.W. «Lon-Exchange-Resin System Failures in Processing Actinides», Isotopes and Radiation Technology, 1969, Vol.6, N 4., p. 428-440.
2. Calmon C. «Explosion hazards of using nitric acid in ion-exchange equipment», Chemical engineering, 1980, №23, 271 p.
3. Глаголенко Ю.В. «Анализ причин разгерметизации сорбционной колонны на установке по получению плутония-238 радиоизотопного завода» ПО «МАЯК», Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, ЦНИИатоминформ, 1996.

УДК 621

СТАБИЛИЗАЦИЯ ФОРМ ТЕХНЕЦИЯ ДЛЯ ДОЛГОВРЕМЕННОГО ХРАНЕНИЯ В ЦЕМЕНТНОМ КОМПАУНДЕ

Каморный Д.А. ¹, **Сафонов А.В.** ², **Тюпина Е.А.** ¹, **Герман К.Э.** ²

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., д.9*

² *Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,
117342, Москва, ул. Обручева, д.40, стр.1*

Цементирование РАО является наиболее простым и дешевым методом обращения с радиоактивными отходами низкого и, в ряде случаев среднего, уровней активности. Однако, он имеет ограничения для стоков, содержащих технеций, по причине его высокой степени выщелачиваемости.

Радиоактивность технеция, накапливающегося в РАО, определяется нуклидами ⁹⁹Tc и ⁹⁸Tc и составляет менее 10⁻³ % от общей радиоактивности ОЯТ в настоящее время. Однако через 500 лет, когда распадутся короткоживущие ПД, доля технеция в β-радиоактивности станет одной из самых больших. Актуальность решения задачи по изоляции ⁹⁹Tc от окружающей среды очевидна. Необходимым звеном в решении этой задачи является иммобилизация технеция в высокоустойчивой труднорастворимой матрице, что обеспечит надежную изоляцию на тысячи лет до его полного распада.

Целью нашей работы стал поиск лигандов, образующих с технецием нерастворимые комплексы, для прочного удержания его в цементной матрице. В качестве стабилизирующих лигандов были выбраны следующие вещества: ПГМГ-гидрохлорид, ТФФ-хлорид, полиэтиленимин, тиомочевина, хитозан. Выбранные соединения имеют в своем составе атомы азота, фосфора или серы, образующие с пертехнетат-ионом малорастворимые соединения.

В цементные матрицы водоцементных соотношений (0,4; 0,5; 0,9), содержащие пертехнетат-ион в концентрации 10⁻⁵ M, 10⁻⁴ M, 10⁻³ M, были добавлены различные количества вышеуказанных стабилизирующих лигандов (0,1 мас.%, 0,5 мас.%, 1 мас.%).

В ходе механических испытаний цементных матриц на прочность были определены оптимальное водоцементное соотношение и наилучшая концентрация добавляемых лигандов. Выявлено, что наилучшим водоцементным соотношением для работы является 0,5, а добавление 0,5 мас.% ПГМГ-гидрохлорида, 0,5 мас.% ТФФ-хлорида увеличивают

механическую прочность цементного компаунда в сравнении с «холостым» образцом.

В ходе экспериментов по оценке выщелачиваемости технечия, было определено, что за одинаковый промежуток времени из образцов, которые не содержат стабилизирующих лигандов, выщелачивалось в 2-4 раза больше технечия, чем из образцов, содержащих выбранные лиганды.

Литература

1. Бекман, Н.П. Технечий [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Н.П. Бекман .- Режим доступа: <http://profbeckman.narod.ru/TcA.htm> .
2. Гембицкий, П.А. и др. Полиэтиленимин [Текст] / П.А. Гембицкий, Д.С. Жук, В.А. Каргин .- М.: Наука, 1971 .- 203 с.
3. Gorbunova Olga, Safonov Aleksey, Tregubova Varvara, Ostalkevich Svetlana. Biological treatment of radioactive wastes before cementation // 17th Radiochemical Conference, 11-16 May 2014, Marianske Lazne, Czech Republic.- P. 373.- [эл. ресурс <http://www.radchem.cz/babstr14.pdf>].

УДК 544

ПОВЕДЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ НАНОФИЛЬТРАЦИИ

Каптаков В.О., Милютин В.В., Некрасова Н.А.

*Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: V.Kapt@yandex.ru*

В настоящее время всё большее распространение получают мембранные способы очистки сточных вод, которые классифицируются по размеру задерживаемых частиц и движущей силе, определяющей движение раствора через мембрану. В данной работе изучалась возможность применения процесса нанофильтрации для извлечения ионов различных щелочных металлов.

Ранее нами была исследована задерживающая способность нанофильтрационной мембраны по одно-, двух-, и трёх зарядным ионам при различных концентрациях и pH раствора. Для проведения экспериментов применяли лабораторную установку, включающую НФ мембранный модуль типа «NanoNF-1812» производства компании «РМ Нанотех», г. Владимир. Материалы мембранны: первый слой - нетканый полиэфир (лавсан), второй слой- полисульфонамид, третий слой (селективный) – полипиперазинамид (размер пор 1-2 нм).

В ходе проведения экспериментов была определена задерживающая способность НФ мембраны по отношению к различным солям натрия. Обобщенные результаты по задерживающей способности мембраны, в зависимости от их исходной концентрации представлены на рисунке 1.

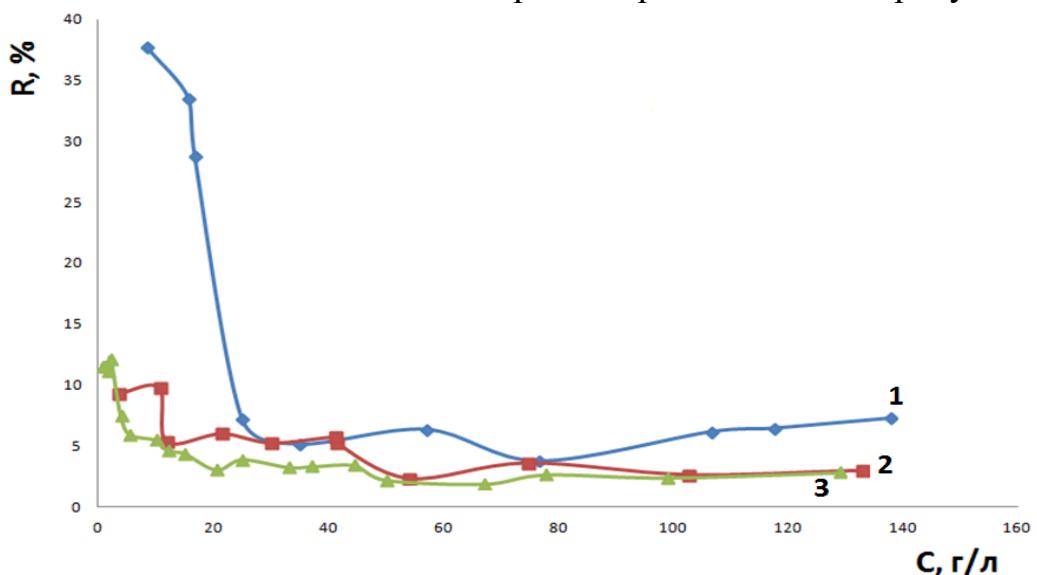


Рисунок 1. Задерживающая способность (R) НФ мембраны по различным солям натрия: 1- Na_2SO_4 , 2- NaCl , 3- NaNO_3 , в зависимости от их исходной концентрации.

Так же в работе определялась задерживающая способность мембранны по различным солям щелочных металлов, результаты представлены на рисунке 2.

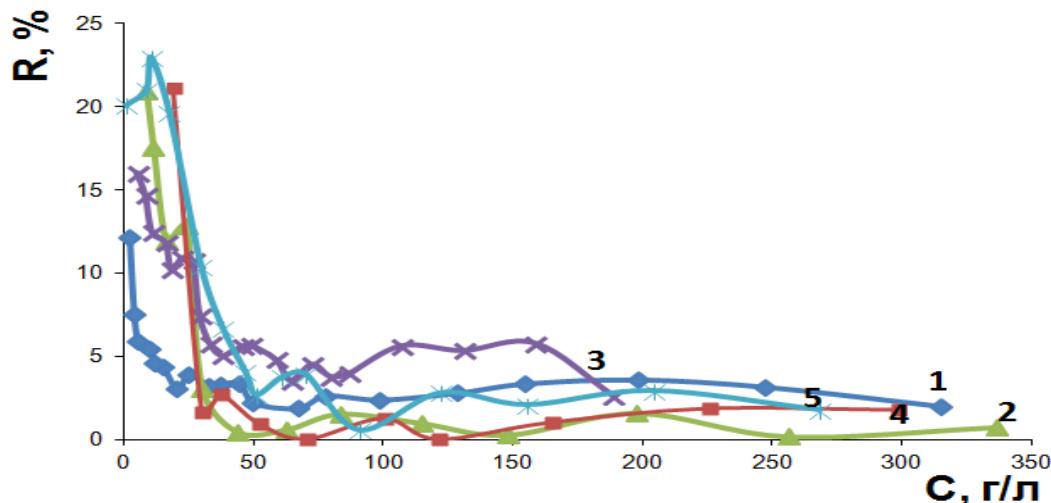


Рисунок 2. Задерживающая способность (R) НФ мембранны по солям щелочных металлов: 1- NaNO_3 , 2- LiNO_3 , 3- CsNO_3 , 4- NH_4NO_3 , 5- KCl в зависимости от их исходной концентрации.

Резкое падение задерживающей способности НФ мембранны по однозарядным ионам, связано с тем, что с увеличением их концентрации, понижается степень гидратации ионов, уменьшается их эффективный размер, и как следствие повышается проникающая способность.

Задерживающая способность мембранны по нитрату натрия в зависимости от уровня pH раствора представлена на рисунке 3.

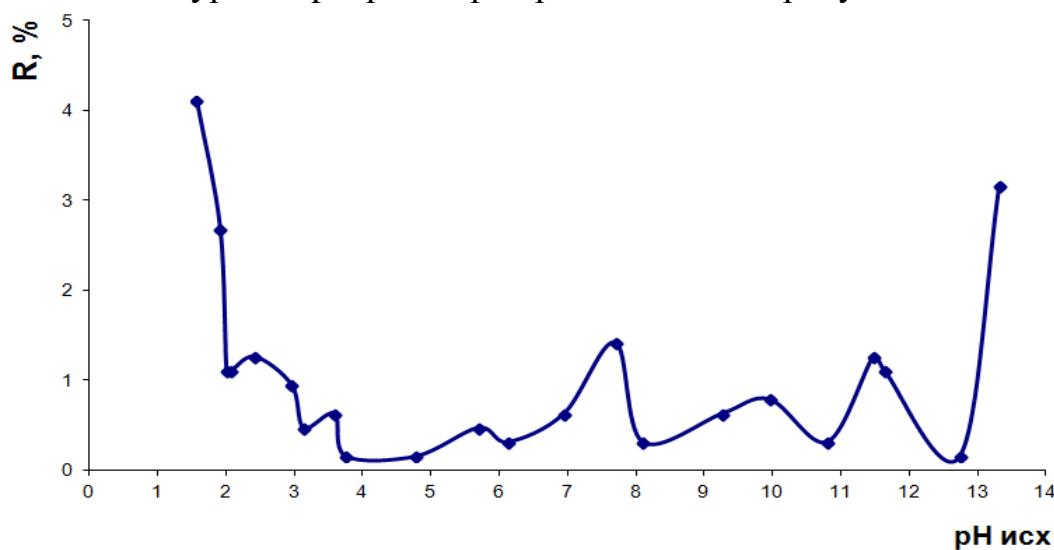


Рисунок 3. Задерживающая способность (R) НФ мембранны по NaNO_3 в зависимости от уровня pH раствора.

Значение pH раствора оказывает несущественное влияние на задерживающую способность НФ мембранны по однозарядным ионам.

УДК 621.039.7: 628.58

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ФОРМЫ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛИН

Коневник Ю.В.

*Лаборатория экологических проблем обращения с радиоактивными
и токсичными отходами ИФХЭ РАН
1173426 Москва, ул. Обручева, д.40; e-mail: leonenko@gmail.com*

Сорбционные свойства – одна из важнейших характеристик материалов, используемых для сооружения защитных барьеров в зоне размещения радиационно-опасных объектов. Пункт глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) на участке Енисейский Нижне-Канского массива горных пород проектируется для захоронения радиоактивных отходов среднего и высокого уровней активности, включая греющиеся остеклованные отходы, содержащие актиниды. В ближней зоне ПГЗРО на начальном этапе загрузки и эксплуатации возможно локальное повышение температуры, которое может влиять на сорбционные свойства барьерных материалов и пород [1].

Изучалось сорбционное поведение глин различного состава при комнатной температуре и при 90°C для моделирования процессов, происходящих в ближней зоне хранилища при наличии греющихся остеклованных РАО. Свойства образцов глин оценивались по следующей схеме: определялись кинетика процесса взаимодействия, коэффициенты распределения, прочность фиксации радионуклидов породой методом последовательного выщелачивания по методике Тессиера. Сорбция проводилась из подземной воды, моделирующей подземные воды в районе предполагаемого размещения глубинного хранилища отверженных РАО. Эксперименты были проведены для четырех образцов глин: бентонит хакасский активированный глинопорошок №2, бентонит хакасский природный молотый, каолинитовая глина, глина бентонитовая, голубая.

Кинетика сорбции для всех исследованных радионуклидов на всех глинах имеет схожий характер. Время установления сорбционного равновесия и равновесная концентрация радионуклида в растворе зависят в первую очередь от химических свойств разных радионуклидов.

В исследуемом диапазоне концентраций для глин сорбционное поведение плутоний и америций количественно сорбируются уже в течение первых суток контакта с величинами межфазного распределения, превышающими 10^{-3} г/см³, в дальнейшем в течение менее 7 дней концентрация радионуклидов в жидкой фазе уменьшается до значений ниже предела обнаружения, даже при использовании низкофоновых методик. Повышение температуры до 90°C ускоряет процесс сорбции.

При повышении температуры и времени контакта происходит увеличение доли прочно связанного радионуклида и радионуклида, ассоцииированного с сорбией по механизму комплексообразования и

сорбцией на железно-марганцевых оксидах и пленках, десорбция с которой в условиях ПГЗРО маловероятна. Также для всех бентонитовых глин при повышении температуры характерно незначительное увеличение доли водорастворимой фракции радионуклида.

Количественная сорбция Cs^+ наблюдается уже в течение первых суток при комнатной температуре, а коэффициент межфазного распределения превышает 10^3 г/см³. При повышении температуры проведения эксперимента до 90°C количественная сорбция наблюдается уже в первые часы контакта, а коэффициент межфазного распределения превышает 10^4 г/см³. По данным последовательного выщелачивания для всех исследованных образцов доля сорбированного радионуклида, смываемого подземной водой, не превышает 0,3%, а доля недесорбируемого радионуклида практически во всех случаях превышает 80%, а в некоторых случаях даже 90%. Высокая доля радионуклида, оставшегося сорбированным на глинах, была доказана путем гамmasпектрометрии твердой фазы, до и после обработки.

Кинетика сорбции нептуния на предполагаемых глиняных материалах барьеров показала, что равновесные или условно равновесные значения сорбции достигаются в течение 1-2 дней с начала контакта фаз, а межфазные коэффициенты распределения в большинстве случаев превышают 10^2 г/см³. При сорбции на глинах при комнатной температуре значительная часть нептуния оказывается связанной с обменной фракцией, которая считается подвижной. Повышение температуры контакта приводит к значительному увеличению доли прочнофиксированных и условно подвижной форм.

Было изучено поведение урана при трех концентрациях в модельной подземной воде: $6 \cdot 10^{-7}$; $1 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$ М. Как и в предыдущих случаях, сорбционное равновесие на глинах устанавливалось в течение 1-2 дней с начала контакта при всех исследованных концентрациях. Равновесные значения коэффициента распределения колеблются в пределах от нескольких десятков до сотен г/см³. С повышением концентрации урана вид кинетической кривой не изменяется, но заметно уменьшение равновесной доли сорбируемого радионуклида. Причем, для каолиновой глины вплоть до концентрации урана $1 \cdot 10^{-5}$ М это уменьшение незначительно. Сорбционная активность всех исследованных глин кроме БГ2 с увеличением температуры до 90°C значительно увеличилась, и, соответственно, значения коэффициентов межфазного распределения выросли на порядок. Доля прочнофиксированных форм урана, определенная при последовательном выщелачивании, не превышает 20%. Для всех глин отмечено увеличение доли прочнофиксированных и условно подвижной форм сорбированного урана при повышении температуры и увеличении времени взаимодействия.

Литература

1. Коневник Ю.В., Захарова Е.В., Мартынов К.В., Андрющенко Н.Д., Прошин И.М. Влияние температуры на сорбционные свойства горных пород Нижне-Канского массива. // Радиохимия. 2017. Т.59, №3. С. 274-279.

УДК 621

**ДИНАМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ
ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ – ТБФ – ФОРМАЛЬ n2
В ЭКСТРАКЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА**

Конников А.В. ¹, Тананаев И.Г. ^{1,2}

¹ ЦЗЛ ФГУП «ПО «Маяк», г. Озёрск Челябинской области

² ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
г. Владивосток

В настоящее время в экстракционных процессах извлечения урана из азотнокислых растворов используют раствор трибутилфосфата (ТБФ) в инертных органических разбавителях. Известны разбавители на основе углеводородов, а также разбавитель гексахлорбутадиен (ГХБД). Однако все они не лишены недостатков. Первые – пожароопасны и не обеспечивают достаточную растворимость сольватов ТБФ с рядом элементов, а ГХБД является чрезвычайно токсичным веществом. Поэтому работы по поиску новых разбавителей для ТБФ являются весьма актуальными.

Альтернативу известным разбавителям представляет формаль октафторамилового спирта $H(CF_2)_4CH_2OCH_2OCH_2(CF_2)_4H$ (формаль n2), синтезированный в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина. Ранее были изучены физико-химические, гидродинамические и экстракционные свойства формала по отношению к урану и плутонию. Также было изучено влияние дозы α - и γ -излучения, поглощённой раствором трибутилфосфата с объёмной долей 40 % в формале n2, на его гидродинамические и экстракционные свойства и влияние облучения на коррозию нержавеющей стали в растворе ТБФ в формале n2. По всем изученным параметрам экстракционная система на основе формала n2 показала удовлетворительные качества, что позволило продолжить исследования на лабораторной экстракционной установке.

Целью стендовых испытаний являлась проверка экстракционных (по отношению к урану) и гидродинамических свойств, а также общей работоспособности системы с использованием в качестве экстрагента раствора ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2.

Опыты проводили на лабораторной установке, представляющей собой три экстракционных блока с каскадом ступеней цилиндрической формы. В качестве экстракционного аппарата использовали экстрактор типа смеситель-отстойник с пульсационным перемешиванием фаз. Объём камеры смешения одной ступени экстрактора составлял 40 см³, а камеры отстоя – 80 см³. На установке отсутствовала возможность регулирования

высоты гидрозатвора и уровня налива. Система рециркуляции фаз отсутствовала.

Извлечение урана в экстрагент из исходного раствора с массовой концентрацией урана (230 ± 20) г/дм³ и молярной концентрацией азотной кислоты от 1,5 до 2,5 моль/дм³ проводили на 10 ступенях первого экстракционного аппарата А-1 при расчётной массовой концентрации урана в органической фазе от 70 до 120 г/дм³. Исходный раствор сильфонно-клапанным дозатором А-4 подавали в 10 ступень аппарата А-1, экстрагент подавали в первую ступень. Перемешивание и транспортирование фаз осуществляли пульсатором А-5. Рафинат направляли в ёмкость А-8.

Экстракт урана из 10 ступени головного аппарата вначале поступал в первую ступень аппарата реэкстракции урана А-2. Позже экстракт урана направляли в отстойник. После задержки в отстойнике примерно 60 мин экстракт урана поступал в первую ступень аппарата реэкстракции урана А-2. Водная фаза из отстойника поступала в 10 ступень аппарата А-1. В 12 ступень аппарата А-2 для реэкстракции урана из ёмкости А-11 дозировали раствор азотной кислоты с молярной концентрацией ($0,10\pm0,02$) моль/дм³. Затем ввод реэкстрагирующего раствора перенесли в 11 ступень. 12 ступень аппарата использовали, таким образом, как дополнительный отстойник («нулевая» ступень). Процесс реэкстракции урана проводили при комнатной температуре и при температуре (35 ± 2) °С. Реэкстракт урана поступал в ёмкость А-10. Регенерацию экстрагента проводили раствором карбоната аммония с массовой долей 5 % при значении *n*, равном 5. Раствор поступал самотёком в третью ступень аппарата А-3 из ёмкости А-9. Четвёртую и пятую ступени аппарата А-3 использовали как дополнительные отстойники. Расход раствора регулировали игольчатым вентилем. Отработанный карбонатный раствор поступал в ёмкость А-12. Экстрагент после регенерации вначале поступал в ёмкость А-7. Затем экстрагент после регенерации направляли в отстойник. После задержки в отстойнике примерно 60 мин экстрагент поступал в ёмкость А-7. Водная фаза из отстойника поступала в третью ступень аппарата А-3.

Показано, что при молярной концентрации азотной кислоты в исходном растворе ($1,6\pm0,1$), ($2,1\pm0,1$), ($2,6\pm0,1$) моль/дм³ обеспечивается требуемое извлечение урана в экстрагент при насыщении экстрагента ураном до 83, 101 и 115 г/дм³, соответственно. Оптимальное соотношение потоков фаз на операции реэкстракции урана при комнатной температуре, составляет от 1,07 до 1,11. При соотношении потоков фаз равном 1,2 ухудшается процесс реэкстракции урана и заметно увеличивается массовая концентрация урана в карбонатном растворе. При температуре (35 ± 2) °С обеспечивается эффективная реэкстракция урана при соотношении фаз,

равном 1,2. Дальнейшее повышение значения n приводит к росту массовой концентрации урана в карбонатном растворе.

Следует сказать, что значения величины уноса экстрагента с рафинатом, реэкстрактом урана, карбонатным раствором незначительны и составляют $(0,009 \pm 0,001)\%$ от объёма водной фазы.

К достоинству экстрагента - раствора ТБФ в формале n2 - следует отнести возможность сохранения в течение длительного времени стабильного состава экстракционной смеси. За время испытания технологии переработки урана (примерно 440 ч) не произошло заметного изменения объёмной доли ТБФ в экстракционной смеси.

Отрицательным моментом испытаний явился повышенный унос водной фазы с органической фазой. Наличие водной фазы наблюдали в экстрагенте на выходе из аппаратов экстракции, реэкстракции и регенерации. Этот недостаток устранили в ходе работы при использовании в качестве «нулевой» 12 ступени аппарата реэкстракции урана и дополнительной задержки в отстойниках экстракта урана и экстрагента после регенерации. Величину уноса водной фазы с экстрагентом снизили до приемлемого значения $(0,04 \pm 0,01)\%$ от объёма экстрагента. Длительная задержка экстракта урана была необходима вследствие того, что при переносе промывного раствора из 15 ступени экстрактора в 14 ступень унос водной фазы с экстрактом урана не уменьшился. Для выявления и устранения причин уноса водной фазы с экстрагентом и подбора оптимального гидродинамического режима экстракционного процесса был проведён эксперимент на другой стендовой установке с возможностью регулирования высоты гидрозатвора, уровня налива и рециркуляции фаз. Для проведения стендовых испытаний был приготовлен экстрагент, представляющий собой раствор ТБФ с объёмной долей 40 % в формале n2. На заключительном этапе исследований оборотный экстрагент был модифицирован путём введения 5 % (об.) спирта - теломера n₃.

За время работы установки было определено влияние различных факторов и режимов настройки экстракционных блоков (высоты перетока органической фазы, рециркуляции органической и водной фаз), расходов реагентов, температуры на гидродинамику процесса (время контакта фаз, величину пульса, качество эмульсии, унос органической фазы). Установлено, что для предотвращения уноса органической фазы с водными потоками, а также водной фазы с оборотным экстрагентом, необходимо изменение положения границы раздела фаз на крайних ступенях в пользу той фазы, которая выводится из блока: на ступенях выхода рафината, реэкстракта и регенерата – в пользу водной фазы; на ступенях выхода экстракта и оборотного экстрагента – в пользу органической фазы. В этом случае достигается полное разделение фаз за счёт большего времени пребывания отходящей фазы в отстойной камере. После проведения соответствующих изменений в настройке блоков,

установка выведена в стабильный режим работы, заметных уносов фаз не наблюдалось. В период проведения испытаний осуществляли анализ содержания разбавителя формаль n₂ и n₃ в водных продуктах, результаты которого показали, что растворимость формаль n₂ не превышает 10 мг/дм³. Содержание n₃ в водной фазе изменялось в диапазоне от 5 до 23 мг/дм³ в зависимости от кислотности растворов. Заметного влияния модификатора n₃ на работу экстракционных блоков не отмечено.

В результате проведенной работы определены и подобраны параметры настройки оборудования, при которых с точки зрения гидродинамики экстракционный процесс с использованием раствора ТБФ в формале n₂ протекает стablyно. Рекомендовано использовать раствор ТБФ в формале октафторамилового спирта в экстракционном процессе извлечения урана в экстракторах типа «смеситель-отстойник».

УДК-544.02

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДЕЙТЕРИЯ И ТРИТИЯ В МОЛЕКУЛАХ УГЛЕВОДОВ

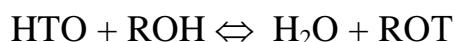
Королева В.С., Звягинцева Т.А., Шестаков И.А., Сазонов А.Б.

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9; e-mail: absazonov@mail.ru*

Изучено распределениедейтерия между водой и молекулами глюкозы и фруктозы в растворах. Найдено, что константы равновесия реакции изотопного обмена дейтерия увеличиваются с разбавлением и с увеличением температуры до 60-70 °С. Результаты хорошо согласуются с предсказаниями теории, основанной на расчетах силового поля молекул квантовохимическими методами MP-2 и RM1.

Тритий, образующийся на ядерных объектах, поступает в окружающую среду, в основном, в форме воды (HTO), в связи с чем имеет высокую биологическую активность. При попадании в живой организм он распределяется по тканям и способен концентрироваться в функциональных группах -OH, -NH₂ и -NH- многих биологически важных молекул и в их гидратных оболочках [1, 2]. Целью данной работы является изучение распределения тяжелых изотопов водорода между молекулами воды и углеводов в зависимости от температуры. Поскольку использование трития в экспериментальной работе приводит к образованию значительного количества радиоактивных отходов, было принято решение для оценки характера температурной зависимости константы изотопного равновесия в качестве трассера использовать стабильный тяжелый изотоп водорода – дейтерий.

Был разработан метод, основанный на частичном испарении растворов различных концентраций, меченых дейтерием, при различных температурах, после чего проводился анализ изотопного состава получившегося конденсата и исходной меченой воды-растворителя. Далее с использованием уравнений материального баланса и равновесия изотопного обмена находили коэффициенты распределения дейтерия между водой и углеводом и строили зависимости констант равновесия реакции изотопного обмена



при различных температурах.

Полученные экспериментальные значения сравнивали с результатами квантово-статистических расчетов констант равновесия, определяемых в приближении независимых гармонических осцилляторов. Для расчета квантовохимическими методами MP-2 и RM1 были

определенены частоты колебаний в замещенных и незамещенных молекулах воды и углеводов и рассчитаны соответствующие колебательные суммы по состояниям:

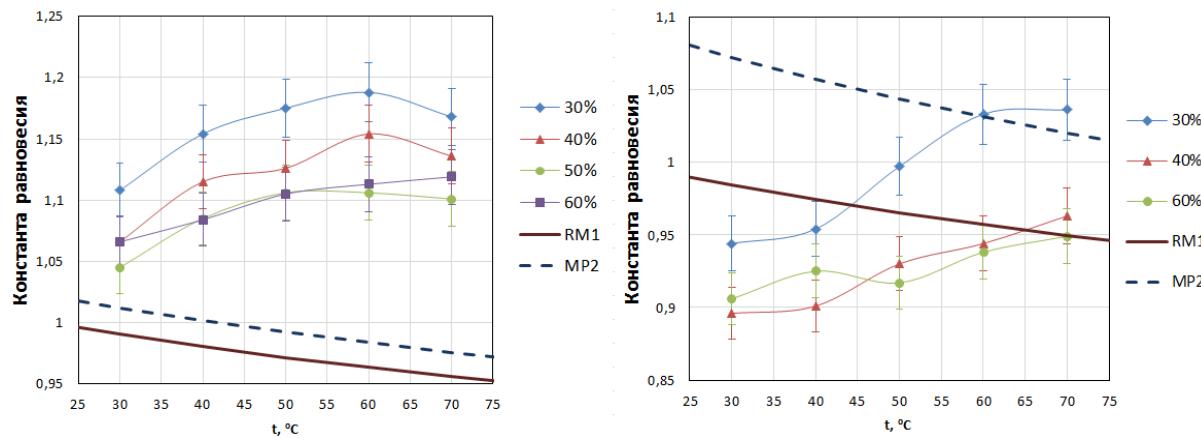
$$Q = \frac{1}{S} \prod_{i=0}^{N_{kol}} \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}}} , \quad (1)$$

где \hbar – постоянная Планка, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, ω_i – частота колебания, N_{kol} – число колебательных степеней свободы, s – число симметрии молекулы.

Константы равновесия реакций изотопного обмена между водой и углеводами выражали как отношение произведений сумм по состояниям продуктов реакции и реагентов:

$$K = \frac{Q_{H_2O} \times Q_{D-\text{углевод}}}{Q_{HDO} \times Q_{H-\text{углевод}}} . \quad (2)$$

Соответствующие экспериментальные и теоретические результаты приведены на рисунке.



Зависимости констант равновесия от температуры для глюкозы (слева) и для фруктозы (справа)

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что существует слабая (и при этом экстремальная) температурная зависимость констант равновесия изотопного обмена между водой и углеводами. Поскольку теоретически рассчитанные константы равновесия попадают в экспериментальный интервал, то оба квантовохимических метода можно использовать для теоретической оценки распределения трития в органических веществах. При этом использование полуэмпирического метода RM1 позволяет оценивать изотопные эффекты в достаточно больших молекулах, так как расчеты равновесной геометрии и силового поля в этом случае не требуют столь большого времени, как при использовании методов *ab initio*.

Из рисунка также видно, что константы равновесия для обоих углеводов растут с увеличением температуры, что не согласуется с

теорией. Это связано с тем, что квантовохимические расчеты силового поля не учитывают вклад межмолекулярных взаимодействий в растворе. В растворах высоких концентраций молекулы углевода в растворе окружены, в основном, себе подобными, тогда как при малой концентрации молекулами растворителя (воды). Силовое поле ближайших соседей неодинаково и, таким образом, смещение фундаментальных частот колебаний, которыми определяется равновесный изотопный эффект, зависит от концентрации. Кроме того, при более низкой температуре молекулы растворенных углеводов образуют ассоциаты друг с другом, разрушающиеся при высоких температурах. В результате увеличивается число гидратации, что эквивалентно переходу к более низкой концентрации. Как видно из приведенных экспериментальных зависимостей, при низких концентрациях значения константы равновесия больше. Следовательно, указанный эффект способен приводить к увеличению коэффициента разделения с температурой (в ограниченном интервале), что и наблюдается на практике.

В следующей таблице для сравнения приведены значения рассчитанных квантовохимически и определенных констант равновесия для случаев дейтерия и трития (экспериментальные данные по тритию взяты из работы [1]).

Константы равновесия изотопного обмена между водой и углеводами в случае замещения водорода дейтерием и тритием

	Глюкоза		Фруктоза	
	H-D, 30 °C	H-T, 20 °C	H-D, 30 °C	H-T, 20 °C
Эксперимент	1,045-1,188	1,28-1,54	0,896-1,036	1,4-1,8
MP-2	1,012	1,519	1,089	1,643
RM1	0,991	1,477	0,995	1,461

Как следует из приведенных результатов, высокая степень концентрирования трития, равно как и малая степень концентрирования дейтерия в углеводах при установлении равновесия в растворе, также хорошо согласуется с предсказаниями теории. Таким образом, увеличение температуры приводит к увеличению концентрирования тяжелых изотопов водорода в таких структурных компонентах органической жизни, как углеводы.

Литература

1. Шестаков И. А., Мариянац А. О., Горшкова О. С., Йе Ко Ко Хтун, Сазонов А. Б. Термодинамические изотопные эффекты трития в молекулах углеводов // Успехи в химии и химической технологии. – 2016, – Т. 30, №6. – С. 62-64.
2. Кондакова Ю. В., Шестаков И. А., Сазонов А. Б. Термодинамические изотопные эффекты трития в амидах и аминокислотах // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 10. — С. 34–36.

УДК 542.61:547-32

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
БЕНЗО-15-КРАУН-5 В ХЛОРОФОРМЕ С ЗАМЕЩЕННЫМИ
УКСУСНЫМИ КИСЛОТАМИ¹**

**Краснова О.Г.¹, Левина А.В.², Костикова Г.В.¹,
Григорьев М.С.¹, Жилов В.И.¹**

¹*Лаборатория новых физико-химических проблем, сектор экстракции
ИФХЭ РАН, 117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1*

e-mail: olenka.daffy@mail.ru

²*МИТХТ МТУ, 119571 Москва, проспект Вернадского, дом 86*

Проведено систематическое исследование экстракции замещенных уксусных кислот с использованием в качестве экстрагента агента бензо-15-краун-5 (B15K5) в хлороформе. Определено соотношение кислот с B15K5 в экстрагируемом комплексе, получена структура комплекса B15K5 с ТХУК.

В последние годы появилось большое количество работ, посвященных возможности селективного извлечения различных элементов краун-эфирами. Достаточно часто для улучшения экстракционных свойств подобных систем в них вводят трихлорацетат-анион, что способствует увеличению коэффициентов распределения рассматриваемых элементов. В связи с этим, для изучения процессов комплексообразования, протекающих в подобных экстракционных системах, нами было проведено систематическое исследование экстракции уксусной (УК), метилуксусной (МУК),monoхлоруксусной (МХУК), дихлоруксусной (ДХУК) и трихлоруксусной (ТХУК) кислот с использованием в качестве экстрагента бензо-15-краун-5 (B15K5) в хлороформе.

Были получены изотермы экстракции кислот 1М B15K5 в хлороформе и чистым хлороформом («холостая» экстракция). Экстрагируемость кислот краун-эфиrom в интервале их концентраций от 0,1 до 3М возрастает в ряду МУК<УК<МХУК<ДХУК<ТХУК. При экстракции хлороформом увеличение экстрагируемости наблюдается в ряду МХУК<ДХУК<УК <ТХУК< МУК, что может быть связано с различием в составе сольватов, переходящих в фазу чистого растворителя. Для МУК наблюдается практически полное совпадение изотерм экстракции B15K5 и чистым хлороформом, что свидетельствует о том, что в данном случае краун-эфир не участвует в процессе комплексообразования.

Для всех рассматриваемых кислот были получены зависимости величин коэффициентов распределения (D) от концентрации B15K5 в

хлороформе. В логарифмических координатах – это прямые, с увеличением концентрации экстрагента возрастают величины D, порядок экстрагируемости кислот, как и для изотерм экстракции Б15К5 возрастает в ряду УК<МХУК<ДХУК<ТХУК. Для МУК величины D практически не зависят от концентрации краун-эфира в органической фазе, что также подтверждает предположение об отсутствии комплексообразования МУК с Б15К5.

Далее, используя изотермы «холостой» экстракции и экспериментально полученные зависимости D от концентрации Б15К5 в хлороформе, были рассчитаны логарифмические зависимости D от концентрации Б15К5 за вычетом вклада экстракции кислот чистым растворителем.

В этом случае тангенс угла наклона полученных прямых – это соотношение Б15К5:кислота в экстрагируемом комплексе. Для 1 молярных растворов УК, МХУК, ДХУК и ТХУК прямые практически параллельны, а тангенс угла их наклона близок к 1.

Из экстракта, полученного при насыщении 1М Б15К5 в хлороформе 5М ТХУК, после длительной выдержки на воздухе выпали кристаллы, структура которых была определена методом РСА. В состав полученного комплекса входит 1 молекула Б15К5, 2 молекулы H_2O , водороды которых координированы к кислородам эфирного кольца, и 2 молекулы ТХУК, координация которых осуществляется за счет карбоксильных атомов водорода и атомов кислорода воды.

УДК 544.528

АКТИНОМЕТРИЯ ИМПУЛЬСНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СПЛОШНОГО СПЕКТРА КОМПЛЕКСАМИ ОКСАЛАТА УРАНИЛА

Левичев Н.А., Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г.

*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: n.a.levichev@gmail.com*

Обоснована возможность применения уранилоксалатного актинометра для установления дозы облучения от источника ультрафиолетового излучения импульсной ксеноновой лампы в стационарных задачах.

Для любого фотохимического эксперимента задача получения данных о числе поглощенных системой фотонов в исследуемом спектральном диапазоне является основной. Ее решение для полихроматических источников излучения сопряжено с рядом трудностей. В связи с этим подбор химического актинометра для измерения дозы облучения источников излучения сплошного спектра является актуальной задачей.

Для импульсных ксеноновых ламп (ИКЛ) необходим актинометр с чувствительностью, перекрывающей ультрафиолетовую часть спектра (200-400 нм). Также поглощение актинометрического раствора в видимой и ближней инфракрасной области должно быть пренебрежимо мало. Предварительные исследования показали, что актинометры на основе органических соединений, как правило, либо имеют ограниченную оптическую область фиксации света, либо не обнаруживают требуемой химической стойкости и чувствительны к образованию продуктов разложения. В наибольшей степени указанным выше условиям удовлетворяют актинометры на основе неорганических соединений, а с учетом области спектральной чувствительности – уранилоксалатный [1].

В качестве источника излучения использовалась ИКЛ с межэлектродным расстоянием 120 мм и внутренним диаметром 5 мм. Исходный актинометрический раствор имел следующий состав: $[UO_2^{2+}] = 0,01M$ и $[C_2O_4^{2-}] = 0,05M$. Результаты, полученные с помощью уранилоксалатного дозиметра для стационарной задачи, отличаются от расчетных не более чем на 5%, что делает применение данного актинометра перспективным для определения дозы облучения в проточных системах.

Литература:

1. Heidt L.J., Tregay G.W., and Middleton F.A. Jr. Influence of pH upon the Photolysis of the Uranyl Oxalate Actinometer System // The Journal of Physical Chemistry. 1970. Vol. 74. № 9. P. 1876–1882.

УДК 542.61:546.633+546.650

ЭКСТРАКЦИЯ СКАНДИЯ ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Мальцева И.Е. ¹, Горшков Д.М. ², Костикова Г.В. ¹

¹ *Лаборатория новых физико-химических проблем, сектор экстракции
ИФХЭ РАН, 117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1
e-mail: irine4593berd@mail.ru*

² *МИТХТ МТУ, 119571 Москва, проспект Вернадского, дом 86*

Проведено систематическое изучение экстракции скандия, тория, лантана, иттербия и железа тетраоктилдигликольамиидом (ТОДГА) из азотнокислых растворов. Найдены условия селективного извлечения Sc и отделения его от сопутствующих элементов.

Среди редких и редкоземельных элементов особое место занимает скандий. Это рассеянный элемент, не имеющий собственных месторождений, в связи с чем масштабы его применения ограничены сложностями, возникающими при его концентрировании и выделении, и, как следствие, высокой стоимостью скандиевой продукции. Экстракция на сегодняшний день является одним из наиболее эффективных методов извлечения, концентрирования и очистки скандия. Этот метод отличается высокой селективностью и производительностью, простотой аппаратурного оформления и другими преимуществами. Актуальным направлением исследований является поиск экстракционных систем с использованием промышленно доступных в нашей стране экстрагентов, селективных для выделения скандия.

Одним из перспективных источников скандия являются красные шламы, содержащие также ряд редкоземельных элементов и большое количество оксидов железа и алюминия.

В последние годы в России налажено производство тетраоктилдигликольамида (ТОДГА), который обладает высокой растворимостью в алифатических углеводородах и характеризуется высокими значениями коэффициентов распределения при экстракции актинидов (III) и лантанидов (III) из азотнокислых растворов и низкими величинами коэффициентов распределения железа.

На настоящий момент нами не было найдено публикаций, описывающих экстракционную способность ТОДГА по отношению к скандию.

Было проведено систематическое исследование возможности экстракционного извлечения скандия из растворов минеральных кислот при использовании в качестве экстрагента 0,1M раствора ТОДГА в

додекане. В качестве элементов, которые часто сопутствуют скандию в различных сырьевых источниках и ведут себя в экстракционных системах подобно скандию, были рассмотрены торий, лантан, иттербий.

Нами были получены зависимости величин коэффициентов распределения (D) скандия ($\sim 1\text{г/л}$) от концентраций соляной, серной и азотной кислот в равновесной водной фазе. При экстракции из азотнокислых растворов $D_{\text{Sc}} > 100$ при $[\text{HNO}_3] > 3\text{M}$, что позволит провести процесс извлечения скандия одновременно с его концентрированием.

Для соляной и серной кислот в области концентраций $[\text{H}^+]$ от 0,5 до 6M $D_{\text{Sc}} < 1$, следовательно, сернокислые и солянокислые растворы мало пригодны для проведения процессов экстракционного концентрирования скандия ТОДГА.

Для оценки экстракционной способности ТОДГА были получены зависимости коэффициентов распределения Sc, Th, La, Yb и Fe от концентрации экстрагента в додекане. Экстракция проводилась из растворов, содержащих 1M HNO_3 . Величины коэффициентов распределения всех элементов увеличиваются с увеличением концентрации ТОДГА в органической фазе, Sc, Th и Yb практически полностью переходят в экстракт при концентрации ТОДГА в додекане более 0,1M. Трехвалентное железо практически не экстрагируется ($D_{\text{Fe}} < 0,05$). Коэффициенты разделения скандия и сопутствующих элементов максимальны при концентрации ТОДГА в додекане 0,1-0,2M. При $[\text{ТОДГА}] = 0,1\text{M}$ $\beta_{\text{Sc/Th}} = 2,14$, $\beta_{\text{Sc/La}} = 22,7$, $\beta_{\text{Sc/Yb}} = 6,75$, $\beta_{\text{Sc/Fe}} > 100$.

Методом разбавления было определено соотношение металл-экстрагент в экстрагируемых комплексах. Согласно полученным данным, для Sc, Th и La это соотношение равно 1:2, для Yb 1:3.

Исследованы зависимости коэффициентов распределения Th, La, Yb и Fe от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе с использованием в качестве экстрагента 0,1M ТОДГА в додекане. При концентрации азотной кислоты более 1M происходит практически полное отделение скандия от Fe, La и Yb; при $[\text{HNO}_3] \sim 2\text{M}$ $\beta_{\text{Sc/Th}} = 5,64$, $\beta_{\text{Sc/La}} > 100$, $\beta_{\text{Sc/Yb}} > 100$, $\beta_{\text{Sc/Fe}} > 100$.

Были получены изотермы экстракции скандия, лантана и железа из 1M азотной кислоты. Экстрагент – 0,1M ТОДГА в додекане. Изотермы экстракции лантана и железа на начальном участке не достаточно круты для проведения процессов концентрирования методом полупротивотока или противотока при большом соотношении потоков фаз, следовательно, скандий будет отделен от данных элементов уже на первых ступенях экстракционного каскада. Иттербий и торий экстрагируются существенно лучше остальных элементов, однако в красном шламе их количество незначительно.

Известно, что для снижения вязкости экстрагента и достижения полноты реэкстракции используют экстракцию при повышенных

температурах. Для оценки возможности проведения процессов реэкстракции скандия и сопутствующих элементов из органической фазы (0,1М ТОДГА в додекане) были сняты температурные зависимости величин коэффициентов распределения Sc, Th, La и Yb из растворов, содержащих 1М азотной кислоты. При повышении температуры коэффициенты распределения всех элементов существенно уменьшаются, и при температуре больше 60°C $D_{Sc} < 0,01$, $D_{La} < 0,1$, $D_{Yb} < 0,25$, $D_{Th} < 0,6$. Из полученных данных была определена энталпия реакций экстракции $\Delta H_{\text{экстр.Sc}} \sim -49,9$ кДж/моль·К, $\Delta H_{\text{экстр.Th}} = -24,5$ кДж/моль·К, $\Delta H_{\text{экстр.La}} = -34,0$ кДж/моль·К, $\Delta H_{\text{экстр.Yb}} = -15,1$ кДж/моль·К.

Во всех случаях температурный эффект весьма существенен, что свидетельствует о том, что повышение температуры будет способствовать облегчению реэкстракции скандия и сопутствующих элементов.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность использования ТОДГА в процессах извлечения Sc и других ценных компонентов из азотнокислых растворов. Концентрация ТОДГА в органической фазе должна составлять 0,1-0,2М, а подбором концентраций HNO_3 в водной фазе могут быть созданы условия для селективного извлечения Sc.

УДК 541.11:541.127:542.61

**ПРОДУКТЫ РАДИОЛИЗА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА
ОСНОВЕ ТОДГА В 1-ДЕКАНОЛЕ С ИЗОПАР-М И ТОДГА
В 1-НОНАНОЛЕ С ИЗОПАР-М**

Никитина Ю.В. ^{1,2}, **Кадыко М.И.** ¹, **Белова Е.В.** ¹

¹ Лаборатория радиационных и радиоэкологических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: nikitinayulia1616@gmail.com

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени
Д. И. Менделеева», 125047, Москва, Миусская пл., 9.

Утилизация высокоактивных отходов (ВАО) после переработки отработавшего ядерного топлива – одна из основных проблем активно развивающейся атомной энергетики. Уменьшить их количество возможно путем извлечения актинидов и долгоживущих продуктов из ОЯТ с помощью экстракционных процессов, в которых важен не только экстрагент, селективно извлекающий опасные нуклиды, но и правильно подобранный, устойчивый к высокой дозе облучения разбавитель. В связи с высокой кислотностью при проведении технологического процесса переработки в экстракционных системах могут образовываться нежелательные продукты, понижающие пожаровзрывобезопасность процессов.

В представленной работе проведен качественный и количественный анализ образцов продуктов экстракционной системы с перспективным экстрагентом 0.2 моль/л ТОДГА[1] (рис. 1) в разбавителе Изопар – М с добавлением 20% 1-деканола или 1-нонанола, с насыщением и без 8 моль/л HNO_3 . Облучение проводилось до 500 кГр.

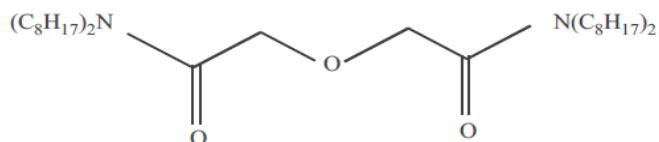


Рис. 1. Структурная формула N, N, N',N'-тетра-n-октилдигликольамида (ТОДГА)

Для облученных проб, ненасыщенных азотной кислотой, картина ИК-спектров меняется незначительно по отношению к аналогичным необлученным образцам. Методом ИК-спектроскопии было установлено образование основных классов продуктов после радиационного воздействия: RCOOH , RCOR' , RCOOR . Присутствие кетонов, карбоновых кислот и сложных эфиров доказано совпадением полос поглощения при добавлении соответствующих стандартов к облученным пробам, аналогичным образом подтверждено присутствие органических нитратов

(область $1646\text{-}1625\text{см}^{-1}$) и нитросоединений ($1569\text{-}1539\text{см}^{-1}$) для образцов, насыщенных HNO_3 (рис. 2).

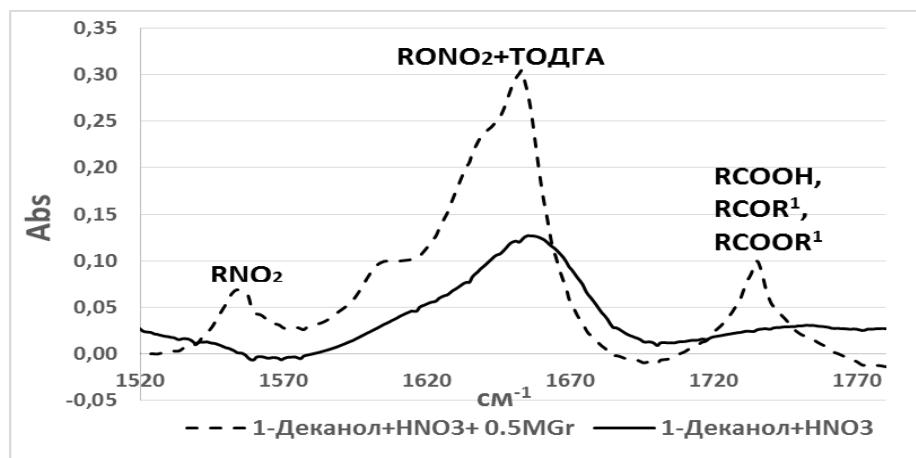


Рис. 2. ИК-спектр системы «Изопар-М:1-деканол(4:1) – 0.2 моль/л ТОДГА – 8 моль/л HNO_3 » «до» и «после» облучения.

Результаты хроматографических анализов облученных образцов не выявили значительное увеличение низкокипящих продуктов как для систем, насыщенных азотной кислотой, так и для ненасыщенных образцов. После облучения в образцах фиксируется значительное увеличение высококипящих продуктов, которые не ухудшают пожаровзрывобезопасные характеристики.

Для облученных экстракционных систем вне зависимости от наличия азотной кислоты наблюдается уменьшение общих площадей хроматограмм и процентного содержания спиртов. В ненасыщенных азотной кислотой пробах такие различия незначительны. Для насыщенных ситуация обратна.

При воздействии ионизирующего излучения на экстракционную систему на основе 1-деканола большей деструкции подвергается Изопар-М, в системе с 1-нонанолом разрушается сам спирт. 1-Деканол более устойчив к действию ионизирующего излучения.

По результатам ИК-спектроскопии определены радиационные выходы нитросоединений, кетонов и карбоновых кислот (табл. 1).

Табл. 1. Радиационные выходы продуктов (G) облученных образцов экстракционных систем «Изопар-М(70%) : спирт(20%) – ТОДГА(10%)», доза облучения 500кГр.

Классы основных продуктов	G, молек./100эВ			
	1-деканол		1-нонанол	
	Насыщенные HNO_3	Без насыщения HNO_3	Насыщенные HNO_3	Без насыщения HNO_3
RCOOH	2.83	0.18	4.07	0.28
RCOR¹	0.25	0.08	0.33	0.10
RNO₂	1.80	-	1.53	-

При проведении количественного анализа использовалась стандартная процедура построения калибровочных зависимостей светопоглощения от навески стандартов (область соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера).

Методом потенциометрического титрования определено, что концентрация азотной кислоты в экстракционной системе с 1-деканолом ниже, чем с 1- nonанолом, как «до» облучения, так и «после», что согласуется с данными по радиационным выходам.

Таким образом, можно сделать предварительные выводы о том, что экстракционные системы с 1-деканолом показали себя лучше на ключевых этапах анализа, чем системы с 1-нонанолом. Наиболее важным является то, что 1-деканол более устойчив к воздействию ионизирующего излучения. Установлены основные продукты, образующиеся при радиационном воздействии. Пожаровзрывобезопасные характеристики систем «Изопар-М – ТОДГА» с добавлением обоих спиртов при проведении испытаний значительно не изменяются.

УДК 544

**ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ АКТИНИДОВ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕНИТРАЦИЕЙ ИХ АЗОТНОКИСЛЫХ
РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ¹**

Пилющенко К.С., Куляко Ю.М., Трофимов Т.И.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),
119991, Москва, ул. Косыгина, д.19*

Основной задачей ядерной отрасли сегодняшнего дня является замыкание ядерного топливного цикла, в этой связи необходима экономически выгодная и экологически приемлема технология получения оксидного, в том числе МОКС топлива. Для решения этой задачи необходимо провести денитрацию азотокислых растворов актинидов, с получением их оксидов.

В данной работе предложено применение СВЧ излучения для получения твёрдых растворов оксидов актинидов в процессах термической денитрации модельных азотокислых растворов, образующихся в схемах восстановительной реэкстракции на заключительных стадиях Пурекс процесса, содержащих U и Th (имитатор Pu) и не прореагировавшие восстановители (гидразин и др). В результате, после количественной отгонки в сборник паров воды, кислоты и летучих продуктов, происходит денитрационный восстановительный термолиз концентрата (плава) нитратов актинидов, содержащих 100% их количество в виде твёрдого раствора оксидов $U(Th)O_2$. Полученные оксидные порошки U-Th соответствуют нормативным требованиям (ТУ 95414-2005), предъявляемым к порошкам керамического сорта.

Таким образом, была доказана возможность получения твердых растворов-порошков оксидов актинидов, пригодных для дальнейшей фабрикации ядерного топлива при помощи СВЧ излучения, которое позволяет избавиться от образования маточных радиоактивных растворов, а также позволяет существенно увеличить скорость получения порошков и уменьшить стоимость всего процесса.

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке Договора от 03.06.14 г. № 1168/2014-3 (в рамках Госконтракта № Н.4х.44.90.13.1168 от 21.08.13 г.).

УДК 544

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Cs₂O НА BaO НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ НАТРИЙ АЛЮМО-ЖЕЛЕЗО ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Прусаков И.Л.¹, Стефановский С.В.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9, Тел.: (499) 978-85-20. E-mail: priem@tustr.ru

²Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4. Тел.: (495) 954-86-73.
E-mail: serge.stefanovsky@yandex.com

Остекловывание является наиболее распространенной промышленной технологией отверждения и консолидации высокоактивных отходов (ВАО). В большинстве стран (Франция, США, Великобритания, Германия, Япония, Индия, Южная Корея) используют стекла на боросиликатной основе, но в России в ПО «Маяк» для иммобилизации ВАО используют алюмофосфатные стекла. Установлено, что они способны включать большее количество поливалентных переходных элементов, а также сульфатов и хлоридов, чем боросиликатные, но менее устойчивы к кристаллизации и имеют более короткий интервал изменения вязкости расплава [1].

В ВАО важнейшими из продуктов деления урана являются изотопы цезия, переходящие в стекло. Кроме того, стекла с цезием могут применяться в качестве источников ионизирующего излучения (ИИИ) [2].

Рассчитанные составы стекол имитируют распад катионов цезия с течением времени до бария. С целью изучения влияния распада на фазовый состав и структуру стекла были синтезированы стекла 7 составов серии (мол.%) 30 Na₂O, (10-x) Cs₂O, x BaO, 10 Al₂O₃, 10 Fe₂O₃, 40 P₂O₅ и контрольный образец 40 Na₂O, 10 Al₂O₃, 10 Fe₂O₃, 40 P₂O₅, не содержащий цезия, массой по 30 г. Учитывая, что масса изотопов цезия, приходящаяся на 1 Ки ¹³⁷Cs составляет около 30 мг [3], активность исходного образца (x=0) составит $8,2 \times 10^{12}$ Бк (222 Ки).

Варка стекол осуществлялась в кварцевых тиглях в электропечи при температуре 1180°C с выдержкой 40 мин. Закаленные образцы получали путем отливки расплава на металлическую подложку, а отожженные – инерционным охлаждением в отключенной печи, что имитирует температурный режим в 200-литровых канистрах на ПО «Маяк». Полученные образцы исследовали на рентгеновском дифрактометре EMPYREAN (CuK_α излучение, Ni фильтр) и ИК-спектрофотометре Shimadzu IR Prestige 21.

Все закаленные стекла и отожженные стекла Cs0, Cs1, Cs4 рентгеноаморфны (рис. 1). В отожженных образцах Cs2 и Cs3 наблюдается объемная кристаллизация фаз AlPO₄ и Na₃Fe₂(PO₄)₃, а в образцах Cs5 и Cs6

присутствует только AlPO_4 в форме фосфотридимита. Из полученных результатов следует, что закаленные образцы будут оставаться аморфными в течение всего времени, необходимого для распада изотопов цезия до уровня естественного фона. Если охлаждение в хранилище отсутствует, через ~ 30 лет ($T_{1/2} = 30$ лет) ^{137}Cs) образцы, по крайней мере, частично закристаллизуются с выделением ортофосфата натрия-железа и фосфотридимита. Ситуация будет усугубляться присутствием ^{90}Sr с близким значением $T_{1/2} \approx 28$ лет [3].

Структура стекол была изучена методом ИК-спектроскопии. В спектрах закаленных натриево-цезиевых алюможелезофосфатных стекол присутствуют полосы, ответственные за колебания орто- и пирофосфатных групп и мостиков Р-О-Р, связывающих группы между собой. Ряд полос ниже 700 cm^{-1} соответствуют колебаниям связей Al-O и Fe-O. На основе расположения и интенсивности полос поглощения, соответствующих различным колебаниям групп PO_3 и PO_4 , можно сделать вывод, что принципиальных различий в формах спектров в стеклах с добавлением оксида цезия и бария от стекол с оксидом натрия не наблюдается, следовательно, стекла имеют схожую структурную сетку, и она не меняется при эквимолярной замене Cs_2O на BaO , как это имеет место при радиоактивном распаде изотопов цезия.

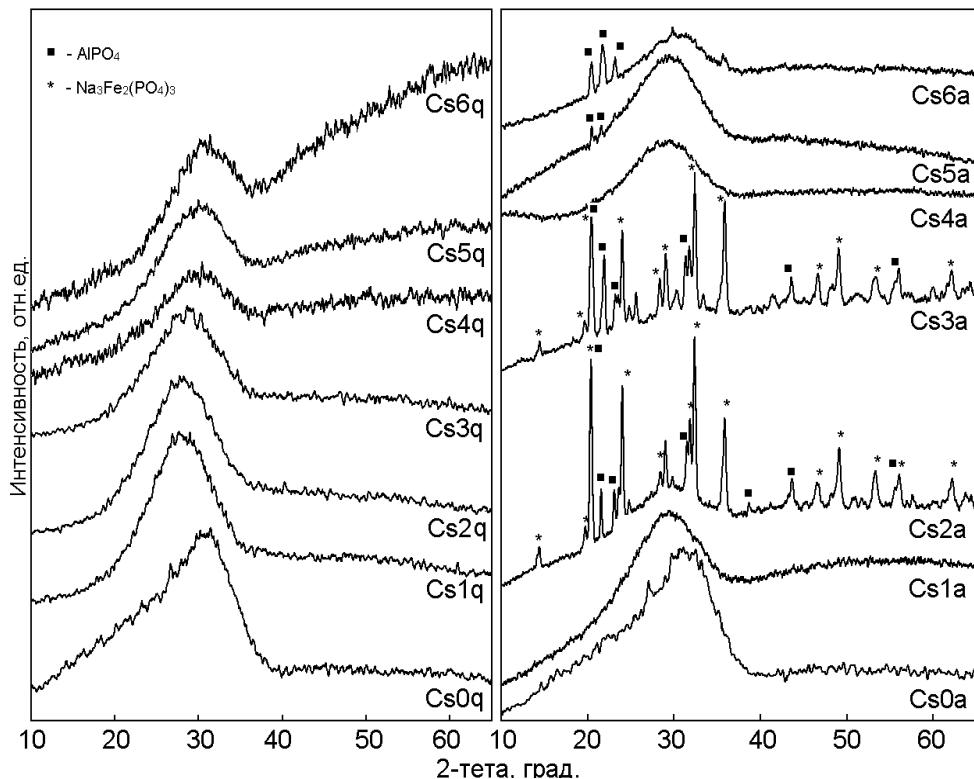


Рисунок 1 – Дифрактограммы закаленных (слева) и отожженных (справа) образцов.

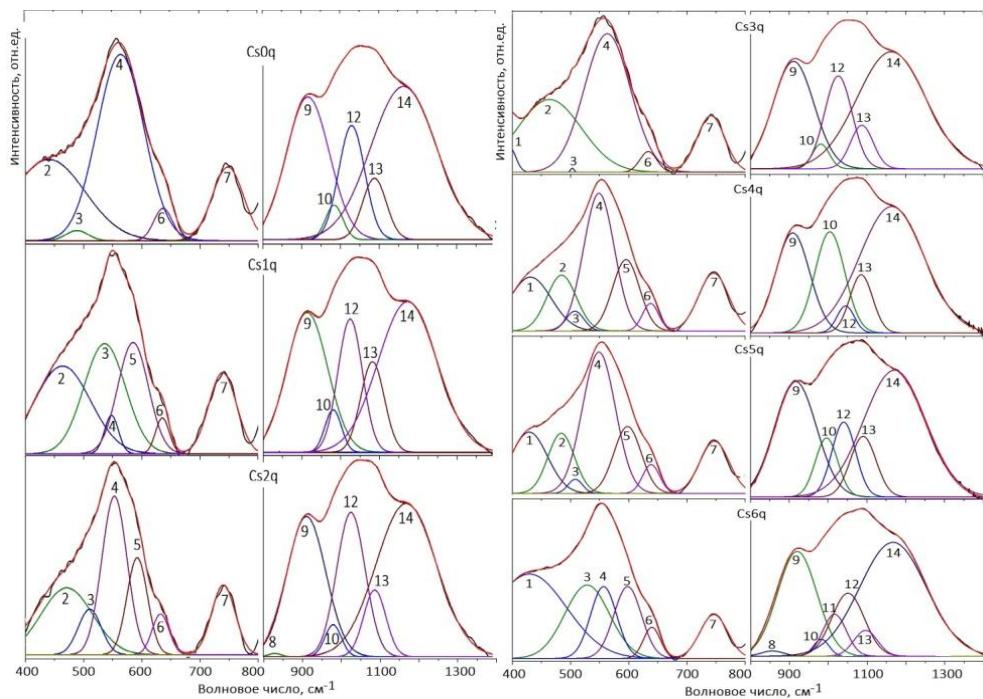


Рисунок 2 – ИК-спектр отожженных образцов.

Литература

1. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 172 с.
2. Источники гамма-излучения с цезием-137. Озерск: ФГУП ПО «Маяк», 2013. 232 с.
3. Химия долгоживущих осколочных элементов. М.: Атомиздат, 1970. 328 с.

УДК

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЗРЫВОПОЖАРОБЕЗОПАСНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Родин А.В.

*Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: alexrodin2605@mail.ru*

При переработке отработавшего ядерного топлива обращаются с веществами и материалами, представляющими потенциальную опасность в отношении возникновения неуправляемых химических реакций, сопровождающихся газовыделением и возможным взрывом. К ним относятся экстракционные смеси, содержащие окислитель (азотная кислота, нитраты металлов), азотокислые растворы с восстановителями (гидразин, карбогидразид, комплексоны и др.), сорбционные материалы в контакте с азотной кислотой и нитратами. Важной задачей обеспечения взрывопожаробезопасности таких процессов является анализ влияния отказов и нарушений в работе технологической системы, включая проектные и запроектные аварии. Для технологических процессов радиохимических производств оценка взрывопожароопасности осложняется наличием в технологических средах тепловыделяющих изотопов, затрудняющими проведение оценки классическими методами [1,2], предполагающими в качестве источника тепла только химические реакции. Проведение же натурных испытаний также затруднено, по причине сложности обеспечения безопасности исследователей, особенно в случае наличия радиоактивных элементов. А в ряде случаев вообще исключено, если речь идет о килограммах и тоннах веществ и материалов.

В этом случае одним из способов оценки взрывопожаробезопасности является проведение численного математического моделирования, с учетом как тепловыделения за счет химических (реакции окисления) и физических (распад ядер) источников, так и теплопотерь в окружающую среду. Данный подход был рекомендован для оценки безопасности сорбционных систем при переработке отработавшего ядерного топлива (РБ-125-17 [3]). Одним из самых сложных этапов проведения оценки является создание кинетической модели неуправляемых реакций, протекающих в сорбционной системе, позволяющей рассчитывать изменение температуры и глубины превращения во времени. Для этой цели могут быть использованы данные дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), по результатам обработки которых возможно определить структуру модели и кинетические параметры уравнений [4,5]. Проведение ДСК исследований возможно проводить с образцами массой порядка 10-15 мг.

Указанные подход по созданию кинетической модели неуправляемых реакций был опробован на сорбенте ВП-1АП в нитроформе и показано, что применение полученной модели позволяет прогнозировать условия возникновения теплового взрыва для укрупненных объектов (по сравнению с условиями ДСК эксперимента).

Поскольку условия проведения ДСК эксперимента могут значительно отличаться от условий применения потенциально опасных веществ и материалов (по атмосфере, катализирующему действию конструкционных материалов и т.д.) полученные модели рекомендуется проверять с применением независимых методов (адиабатической калориметрии, испытаний укрупненных образцов и т.д.).

Указанный подход с применением моделирования позволяет оценивать безопасность технологических процессов радиохимических производств в условиях нормальной эксплуатации, а также при отклонениях от нормальной эксплуатации, включая аварии.

Литература

1. Франк-Каменецкий Д.А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике, 2-е издание, Наука, М. 1967.
2. Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И., Квазистационарная теория теплового взрыва самоускоряющихся реакций, // Ж. Физ. Хим., 1960, 34 (N10), С. 2235-2243.
3. РБ-125-17 Руководство по безопасности при использовании атомной энергии "Оценка взрывопожароопасности сорбционных систем при переработке отработавшего ядерного топлива".
4. A. Kossoy and Yu Akhmetshin / Identification of Kinetic Models for the Assessment of Reaction Hazards (DOI 10.1002/prs.10189) Process Safety Progress (Vol. 26, №3) 2007.
5. A. Kossoy / The system for investigation of reactive hazards of chemical products and processes based on combined use of methods of thermal analysis and calorimetry and mathematical simulation // RTAC-2016, Saint-Petersburg, Russia 2016 vol.1 – 29-32 p.

УДК 621.039:552

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ПО РАЗЛИЧНЫМ
МИНЕРАЛЬНЫМ ФАЗАМ ПОРОД В ЗОНЕ ЭКЗОКОНТАКТА
НИЖНЕКАНСКОГО ГРАНИТОИДНОГО МАССИВА¹**

**Родионова А.А. ¹, Петров В.Г. ¹, Власова И.Э. ¹, Калмыков С.Н. ¹,
Полуэктов В.В. ², Петров В.А. ², Хаммер Й.Р. ³**

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3;
e-mail: skigirla@mail.ru

² ИГЕМ РАН, 119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

³ Федеральное ведомство по геонаукам и природным ресурсам, Ганновер, Германия

В данной работе было изучено распределение радионуклидов Ra (II), Am (III), Pu (IV) по различным минералам горных пород, расположенных в зоне экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива на глубине 166-476 м. Методом цифровой авторадиографии была установлена относительная сорбционная эффективность минералов по отношению к изученным радионуклидам.

Развитие атомной энергетики невозможно без решения проблем, связанных с утилизацией радиоактивных отходов. Наиболее предпочтительным и безопасным способом изоляции отверженных РАО является их захоронение в глубоких слабопроницаемых геологических формациях, которые обладают достаточной стабильностью к выходу радионуклидов и являются последним барьером препятствующим попаданию радионуклидов в биосферу [1]. На данный момент в России реализуется проект по созданию хранилища ВАО в зоне экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива (НГМ) на участке Енисейский на глубине 400-500 метров [2]. Одной из ключевых задач является прогнозное моделирование миграционного поведения радионуклидов (РН) в среде вмещающих пород, которые представлены различным минеральным составом и характеризуются различными параметрами пористой среды. Для решения данной задачи необходимо количественно оценить распределение РН по минералам пород.

Для проведения сорбционных экспериментов с образцами пород были использованы 5 образцов керна из скважины Р12 участка Енисейский с различной глубины 166, 417, 443, 459, 476 м. Распределение РН по участкам пород было изучено на примере ²³⁸Pu(IV), ²²⁶Ra(II), ²⁴¹Am (III). Концентрация изучаемых РН составила 10⁻⁹ моль/л. Сорбционные эксперименты были проведены при комнатной температуре в пластиковой посуде с использованием модельной воды, pH системы 7-8.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 16-13-00049

Микрораспределение РН по поверхности образцов пород исследовалось методом компьютерной радиографии с запасающими пластиинами «Imaging Plate»(Cyclone Storage System, Perkin Elmer). В результате чего были получены радиограммы, по которым возможно визуально установить области локализации РН. Определение минералов, входящих в состав образцов, определяли при помощи растровой электронной микроскопии с рентгено-спектральным микроанализом (РЭМ с РСМА). В результате исследования было установлено, что образцы пород содержат такие минералы, как кварц (Qtz), магнетит (Mt), плагиоклаз (Pl), роговая обманка (Hbl), хлорит (Chl), биотит (Bt), мусковит (Ms), гранат (Grt), цеолит (Zeol), калиевый полевой шпат (Kfs), ильменит (Ilm), апатит (Ap), кальцит (Cal), серицит (Ser), монацит (Mon), глины (Clay).

Сравнивая радиограмму и изображение, полученное при помощи РЭМ с РСМА, удалось установить распределение РН по минеральным фазам образца и выявить наиболее предпочтительные минеральные фазы для сорбции РН (рис.1.).

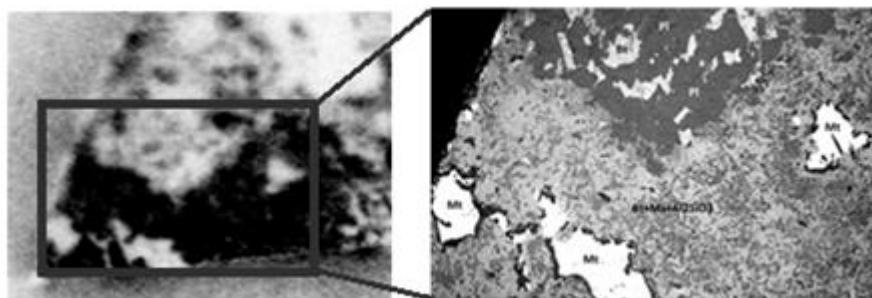


Рис.1. Радиограмма сорбции радия на поверхности образца керна с глубины 417 (слева) и РЭМ-изображение выделенного участка этого же образца (справа).

Для проведения анализа радиограмм с целью количественной оценки распределения РН по минеральным фазам образцов была разработана методика, основанная на применении программы ImageJ. Данная программа позволила преобразовать черно-белое изображение радиограммы в индексированное цветное изображение, состоящее из 16 цветов, распределённых по интенсивностям люминесценции. Так как интенсивность фотостимулированной люминесценции в каждом пикселе радиограммы прямо пропорциональна значению запасенной энергии излучения на пластине Imaging Plate и пропорциональна активности исследуемого РН, то путем построения гистограмм, описывающих зависимость интенсивности люминесценции от количества пикселей, в программе ImageJ удалось определить долю сорбции РН на минеральной фазе и долю площади с определенной интенсивностью, которую занимает минеральная фаза. Таким образом, для каждого минерала, минеральных ассоциаций и смеси минералов была найдена относительная эффективность сорбции (ОЭС) РН из следующего соотношения (1):

$$OEC = \frac{\text{доля сорбции РН на минеральной фазе}}{\text{доля площади, занимаемая минеральной фазой}} \quad (1)$$

Исходя из полученных данных (рис.2.), Ra(II) преимущественно сорбировался на слюдах, глинистых минералах и цеолитах по механизму ионного обмена (относительная эффективность сорбции 2). В отличие от Ra(II) актиниды Am(III) и Pu(IV), для которых характерны реакции комплексообразования на поверхности минералов, преимущественно сорбировались на фосфатах (апатит), карбонатах (кальцит), Fe-, Ti- содержащих минералах (магнетит, ильменит). Слюды проявили среднюю относительную эффективность сорбции в районе 1 по отношению к изученным актинидам.

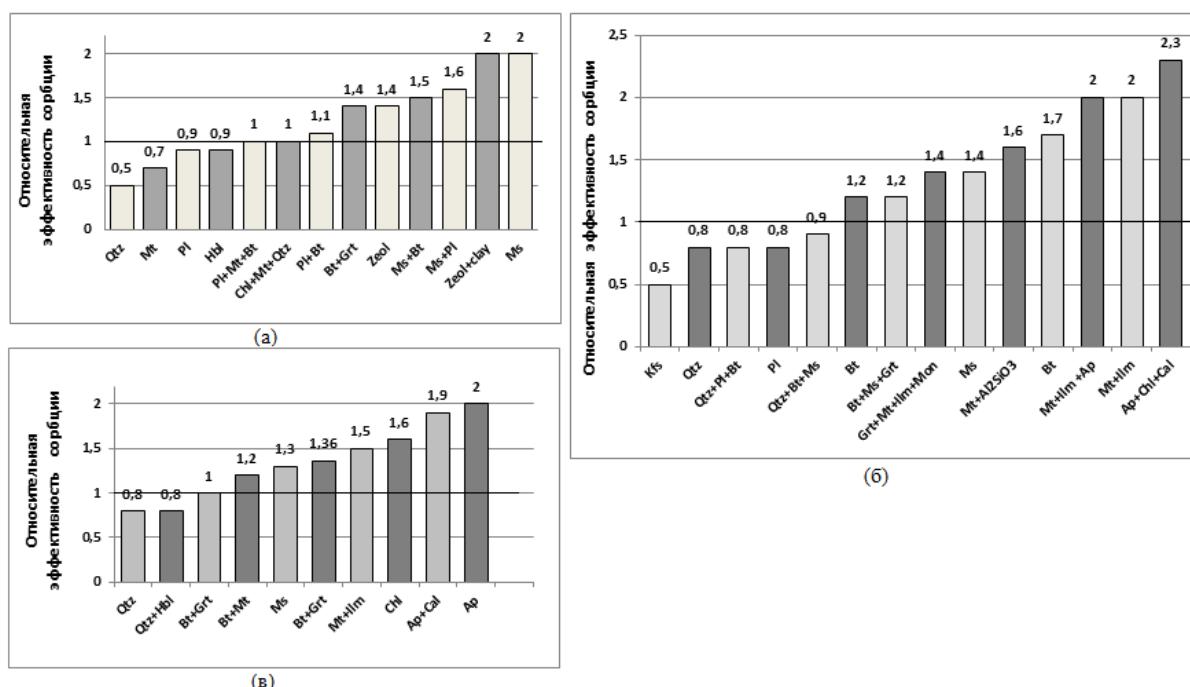


Рис. 2. Относительная эффективность сорбции радия (а), плутония (б), америция (в) для минералов, минеральных ассоциаций и смеси минералов

Методом цифровой авторадиографии в сочетании РЭМ с РСМА было установлено, что распределение радионуклидов Pu(IV), Ra(II), Am (III) на образцах пород экзоконтакта НГМ проходит крайне неравномерно. Впервые разработанная методика анализа радиограмм позволила дать количественную оценку распределения сорбции радионуклидов на образцах пород.

Литература

1. Safety Standards series. Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste. Specific Safety Guide No. SSG-14. Vienna : IAEA, 2011.
2. Андерсон Е. Б., Белов С. В., Камнев Е. Н. и др. Подземная изоляция радиоактивных отходов. М. : Горная книга, 2011.

УДК 544

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ Cs(I) НА ГЛИНАХ¹

Семенкова А.С.¹, Романчук А.Ю.¹, Крупская В.В.^{1,2},
Закусин С.В.^{1,2}, Верма П.К.³, Калмыков С.Н.¹

¹МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, 119234 Ленинские горы 1 стр. 10,
e-mail: annamik88@rambler.ru

²ИГЕМ РАН, 119017 Москва, Старомонетный переулок 35

³ Центр Ядерных Исследований Бхабха, Мумбай

Развитие атомной промышленности в XX веке привело к локальному загрязнению ряда территорий. Для безопасного использования таких районов и прилегающих к ним областей необходимо прогнозировать поведение и распространение радионуклидов в почве. Необходимо создание модели, действующей в широком диапазоне геохимических условий.

Глины, являющиеся одним из основных компонентов почв, во многом определяют сорбционное и миграционное поведение радионуклидов.

Исследование сорбционного поведения высокомобильного радионуклида Cs(I) при взаимодействии с различными глинами, а также определение характеристик, влияющих на это взаимодействие, стало целью данной работы.

Были исследованы глины различных месторождений: 10 Хутор (Хакасия, Россия), Катч (Индия), Фебекс (Испания), отличающихся по составу глинистых фракций и примесей (кальцит, кварц, оксиды железа) (Таблица 1). Было оценено влияния катионной формы глины (Na-, Ca-, Li-формы глины Фебекс) на сорбционное поведение. Также были исследованы сорбционные свойства каолинита, являющимся одним из основных компонентов природных глин, и имеющим структуру 1:1.

В ходе эксперимента варьировали концентрацию радионуклидов в широком диапазоне (от 10^{-9} М до 10^{-1} М), ионную силу раствора (0,01 – 1М) и значение pH суспензии (2-9). Полученные результаты сорбционных экспериментов были описаны с применением термодинамической модели.

На сорбцию цезия сильное влияние оказывают ионная сила, а также катионная форма и структура глинистого минерала. Было показано, что увеличение ионной силы приводит к снижению сорбции цезия. Меньшие значения сорбции на образцах Li-формы глины Фебекс (глин с иммобилизованным межслоевым пространством) и каолинита (глиной со структурой 1:1 и отсутствующим межслоевым пространством) по

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-53-45030).

сравнению с остальными демонстрируют участие межслоевого пространства во взаимодействии с цезием. Максимальная сорбция Cs(I) среди исследуемых образцов наблюдается на образе Na-форма Фебекса.

Для образцов глины Катч показано, что на сорбцию Cs сильно влияет растворимость глинистого минерала – уменьшение сорбции Cs на очищенной глине Катч при pH 2-8 соответствуют вымыванию Ca, Mg и Al из образца.

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов глин

Образец	Тип слоя	Удельная поверхность, м ² /г	Состав
10 Хутор (Хакасия, Россия)	2:1	15	Na-форма смектита (65%), кварц (16 %) и др.
Катч исходный (Индия)	2:1	115	Na- и Ca- формы смектита (90%), гетит (3%) и др.
Катч очищенный (Индия)	2:1	150	Na- формы смектита с высоким содержанием структурного железа
Фебекс исходный* (Испания)	2:1	45	Ca-, Mg- и Na- формы смектита (94%)
Каолинит (Aldrich)	1:1	6	каолинит (98%)

*Для проведения сорбционных экспериментов были получены монокатионные формы: Na-, Ca- и Li-форма с блокированным межслоевым пространством.

УДК 544

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ
СТОЙКОСТИ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ АМИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
В РАЗБАВИТЕЛЯХ F-3 и FS-13¹**

Скворцов И.В., Калистратова В.В., Белова Е.В.

*Лаборатория радиационных и радиоэкологических проблем ИФХЭ РАН, 119071,
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: skvortsov.ivan.68@gmail.com*

Пожаровзрывобезопасность экстракционных систем, применяемых на объектах ядерного топливного цикла, в значительной степени определяется их термической и радиационной устойчивостью в условиях осуществления технологического процесса. При этом обеспечение термической устойчивости связано с выявлением и предотвращением нежелательных взаимодействий между компонентами системы при повышенных температурах.

Это относится и к экстракционным процессам фракционирования высокоактивных радиоактивных отходов, включая UNEX-процесс [1]. В этом процессе в качестве перспективных экстрагентов могут быть использованы ди(N-этил-4-фторанилид) 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты, ди(N-этил-4-этиланилид) 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYR-9) и ди(N-этил-4-гексиланилид) 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYR-7), а в качестве разбавителя используют 1-нитро-3-(трифторметил)бензол (F3) или трифторметилфенилсульфон (FS-13).

Целью исследования было определение влияния азотной кислоты дозы облучения на термическую устойчивость модельных экстракционных систем на основе амидов дикарбоновых кислот в разбавителях F-3 и FS-13 на предмет безопасности их использования в качестве экстракционной смеси в процессе фракционирования высокоактивных радиоактивных отходов.

Дифференциально-сканирующая калориметрия чистых экстрагентов проводилась с использованием прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Основные параметры экспериментов: материал тигля – корунд, навеска вещества от 10 до 14 мг, атмосфера воздушная, скорости нагрева 1, 2, 4 К/мин.

Для исследования термической стабильности экстракционных систем в контакте с 14M азотной кислотой в условиях обеспечения

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №16-19-00191.

постоянной температуры использовали установку для исследования при атмосферном давлении, содержащую регулятор температуры и систему измерения объема выделяющихся газов. Температура термостата составляла 150°C.

Установка для исследования процессов при повышенном давлении состояла из газового термостата, внутрь которого помещали автоклав объемом 300 см³. В автоклаве находился испытуемый образец. Внутри автоклава находился датчик давления; по высоте ячейки и по высоте автоклава располагались датчики температуры. Сигналы от измерительных датчиков записывали в файл данных. Температура термостата составляла 170-200°C.

Ионизирующее излучение радионуклидов имитировали с помощью облучения образцов на линейном ускорителе электронов УЭЛВ -10-10 С70 с вертикально сканирующим пучком электронов.

Сравнительная характеристика трёх индивидуальных экстрагентов с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии показала, что тепловые эффекты для всех веществ наблюдаются в одинаковых диапазонах температур: плавление при температуре от 90°C до 100°C, эндотермические эффекты в диапазоне от 350°C до 400°C, но различные по своим значениям тепловых эффектов. Из данных экспериментов можно сделать вывод об относительной стабильности рассмотренных веществ при

температуре до 350°C, т.к. в данной области не наблюдались тепловые эффекты, характерные для реакций разложения.

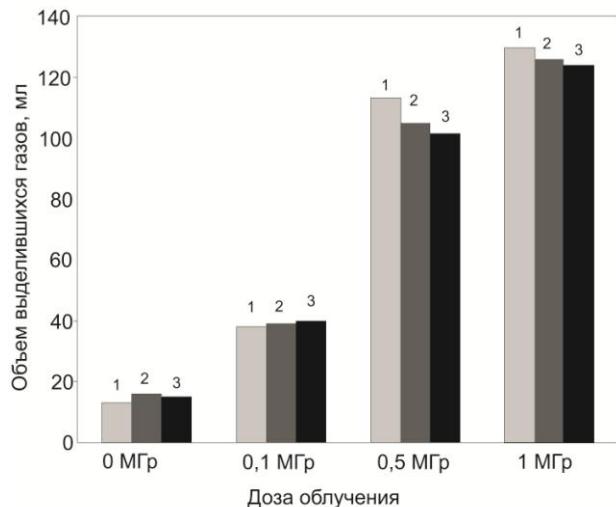


Рис. 1. Изменение суммарного объема выделившегося газа в зависимости от дозы облучения при термолизе экстракционных систем при температуре 150°C при атмосферном давлении в разбавителе F-3 на основе 1 – DYR-7, 2- ДИ(Н-ЭТИЛ-4-ФТОРАНИЛИД)-2,6-ПИРИДИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ,3- DYR-9.

суммарного объема выделившихся газов (рис.1).

Также установлено, что максимальная удельная скорость газовыделения мало изменяется как с ростом дозы облучения, так и с

в результате проведенных экспериментов при атмосферном давлении выявлено резкое повышение суммарного объема выделяющихся газов при предварительном облучении исходного раствора до дозы 0.5 МГр. Дальнейшее увеличение (с 0.5 МГр до 1 МГр) дозы облучения экстракционных систем сопровождается незначительным ростом

ростом концентрации азотной кислоты и незначительно превышает значения по сравнению с данными для необлученных смесей.

В закрытых аппаратах для необлученных двухфазных систем заметное газовыделение наблюдается при температурах около 130°C, при этом экзотермические эффекты не носят ярко выраженного характера. Таким образом, в необлученных системах в исследуемом диапазоне температур, экзотермические процессы слабы и не представляют угрозы резкого повышения давления, как в открытых, так и в закрытых аппаратах. Предварительное облучение исходных систем незначительно влияет на параметры газообразования и тепловые эффекты при термолизе (рис. 2)

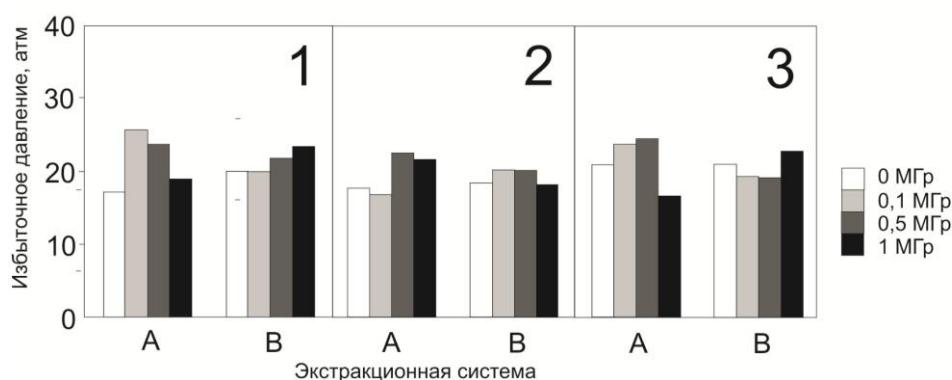


Рис. 2. Сравнительная диаграмма максимального давления в автоклаве при температуре 170°C для систем на основе: 1 - DYR-7, 2- ДИ(Н-ЭТИЛ-4-ФТОРАНИЛИД)-2,6-ПИРИДИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ 3- DYR-9 в разбавителе А-FS 13, В- F-3 в контакте с 14М азотной кислотой.

Как показало исследование выбор разбавителя практически не влияет на термическую стойкость экстракционных систем на основе амидов при дозах от 0 до 1 МГр

Полученные данные в ходе работы свидетельствуют о том, что основные пожароопасные характеристики, определяющие температурный режим использования исследованных систем в разбавителях F-3 и FS-13, в том числе и облученного, значительно выше максимальных рабочих температур проведения технологических операций по регенерации ОЯТ. Следовательно, использование экстракционных систем в регламентных условиях проведения экстракционного процесса переработки ВАО (UNEX-процесс) можно считать пожаровзрывобезопасным.

Литература

- Romanovskiy VN, Smirnov IV, Babain VA, Todd TA, Herbst RS, Law JD, Brewer KN (2001) The universal solvent extraction (UNEX) process I. Development of the UNEX process solvent for the separation of cesium, strontium, and the actinides from acidic radioactive waste. Solvent Extr Ion Exch 19:1–21. doi:[10.1081/SEI-100001370](https://doi.org/10.1081/SEI-100001370)

УДК 544

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДОВ ОТХОДОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ИХ ИММОБИЛИЗАЦИИ

Скворцов М.В.^{1,2}, **Степановская О.И.**², **Степановский С.В.**²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 г.

Москва, Миусская пл., д.9, Тел.: (499) 978-85-20. E-mail: priet@muctr.ru

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН). Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем, 119071 г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4, Тел.: (495) 954-86-73.

E-mail: serge.stefanovsky@yandex.com

Развитие атомной энергетики сопровождается образованием большого количества радиоактивных отходов (РАО), которые необходимо утилизировать. К наиболее перспективным методам утилизации высокоактивных отходов (ВАО) относится их остекловывание. В связи с этим во всем мире разрабатываются составы стёкол, отвечающих ряду требований обеспечивающих безопасное хранение. Для остекловывания ВАО используют в основном боросиликатные стекла [1]. Цель исследования – оценка возможности использования стёкол для иммобилизации ВАО СХК и исследование их физико-химических свойств.

Упрощенные составы ВАО (в пересчете на оксиды, масс. %): Cs₂O – 8,14; BaO – 5,64; SrO – 3,63; Y₂O₃ - 1,7; ZrO₂ – 8,23; Mo₂O₃ – 1,25; RuO₂ – 6,2; REE₂O₃ – 34,54 (Nd₂O₃); NiO – 0,5; Fe₂O₃ – 1,1; Cr₂O₃ – 3,13; Na₂O – 14,64. в скобках – оксиды–имитаторы ВАО) и стеклообразующих добавок приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Составы боросиликатных стекол.

оксиды	Содержание оксидов имитатора ВАО, масс. %			
ВАО	20,00	25,00	30,00	35,00
B ₂ O ₃	19,6	18,375	17,15	15,925
SiO ₂	44	41,25	38,5	35,75
K ₂ O	10	9,375	8,75	8,125
Na ₂ O	6,4	6	5,6	5,2

Стекла варили при температуре 1200 °C и выдерживали при данной температуре 1 ч, затем часть каждого расплава выливали на металлический лист (закалка), остальное охлаждали в тиглях в остывающей печи (отжиг). При визуальном осмотре и по данным рентгенофазового анализа полученные закалкой и отжигом образцы были подвержены частичной кристаллизации. Закаленные образцы с содержанием оксидов ВАО до 25 масс.% оставались однородными, а при большем содержании оксидов ВАО в них наблюдается поверхностная кристаллизация (рис. 1). На

поверхности и в объеме найдены 2 кристаллические фазы (рис. 2): бадделеит (ZrO_2) и кварц (SiO_2). При увеличении концентрации отходов интенсивность пиков бадделеита возрастает, а кварца понижается, в связи с увеличением концентрации ZrO_2 и уменьшением SiO_2 , из чего можно сделать вывод, что бадделеит является продуктом кальцинации ВАО, а кварц – продуктом неполного растворения кремнезема в боросиликатном расплаве.

По данным ИК спектроскопии интенсивные полосы в диапазоне 750-1200 cm^{-1} и 400-550 cm^{-1} относятся к валентным и деформационным колебаниям в кремнекислородной сетке стекла, а полосы с максимумами при ~1400, 1280 и 720 cm^{-1} - к валентным и деформационным колебаниям связей O-B-O в борокислородных группах с трехкоординированным бором [2]. При увеличении содержания имитатора ВАО от 20 до 35 масс.% максимумы полос поглощения в диапазонах 850-1250 cm^{-1} и 700-800 cm^{-1} незначительно смещаются в сторону меньших волновых чисел, демонстрируя повышение доли тетраэдров SiO_4 с меньшим числом мостиковых ионов кислорода, что указывает на общее понижение степени связности структурной сетки стекла (рис. 3).

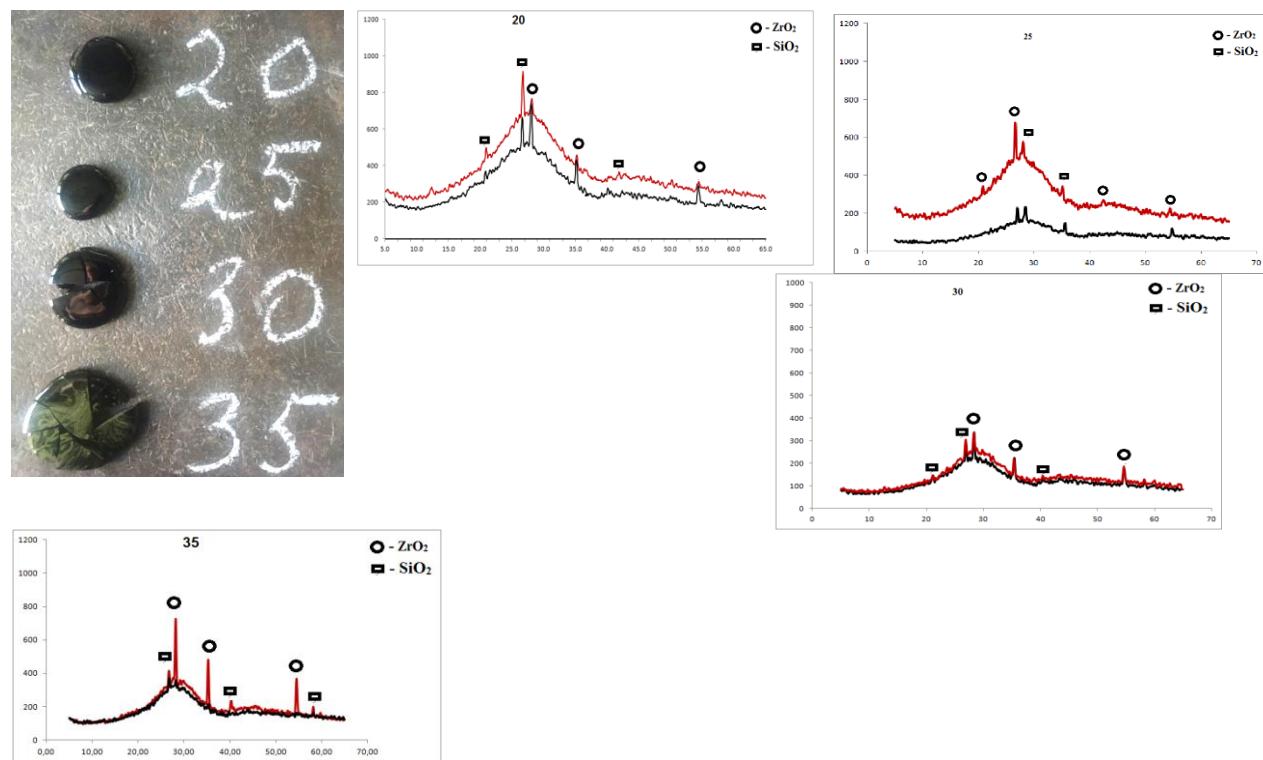


Рис. 1. Внешний вид
закаленных образцов.

Рис. 2. Рентген дифрактограммы отожженных образцов с различным содержанием оксидов ВАО.

Компьютерное моделирование показывает, что интенсивные полосы являются суперпозицией нескольких полос колебаний кремне- и других элемент-кислородных групп с различным числом мостиковых ионов

кислорода. Детальный анализ результатов компьютерного моделирования будет выполнен отдельно.

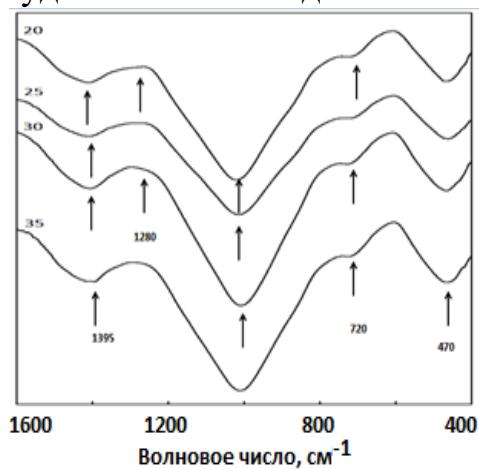


Рис. 3. ИК спектры стекол с различным содержанием оксидов ВАО.

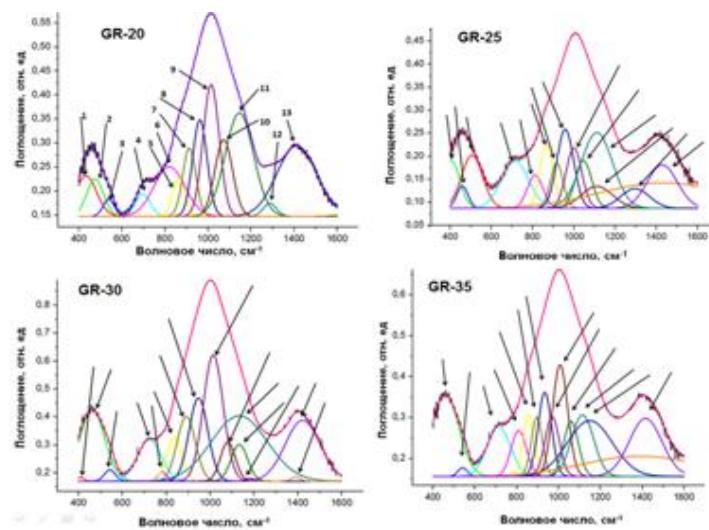


Рис. 4. Компьютерное разложение ИК спектров стекол с различным содержанием оксидов ВАО.

Литература

1. I.W. Donald. Waste Immobilisation in Glass and Ceramic Based Hosts. Wiley, Chichester, 2010.
2. J. Wong, C.A. Angell. Glass Science by Spectroscopy. New York, Marcel Dekker, 1976.

УДК 544

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФЕРРИЦИАНИД-ИОНОВ ВОДОРОДОМ: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ¹

Соловов Р. Д.¹, Абрамчук Н. В.², Якимова Е. Е.², Ершов Б. Г.¹

¹ ИФХЭ РАН, лаборатория радиационно-химических превращений материалов, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

² МИРЭА, Московский Технологический Университет, Россия, Москва, проспект Вернадского, д. 86
roman_sоловов@mail.ru, +79150277931

Известно, что палладий поглощает до 850 объемов водорода. Адсорбированные молекулы H_2 диссоциируют на поверхности металла. Считается, что водород диффундирует внутри металла и через металлические пленки палладия в атомном состоянии. H-атомы химически связаны с поверхностными атомами палладия. Взаимодействие 1s-электрона водорода с электронным газом палладия может привести к ионизации атомов и передаче электрона «в металл». Этот механизм, вероятно, будет связан с катализитическими процессами с участием палладия(0) и молекулярного водорода.

Цель данной работы заключалась в изучении особенностей протекания каталитической реакций восстановления гексацианоферрат(III)-ионов водородом в водном растворе в присутствие наночастиц Pd и Pd-H₂ в качестве катализатора. Наночастицы палладия были получены фотохимическим методом при облучении ксеноновой лампой раствора Pd(II) и стабилизатора полиакрилата натрия. Их каталитическая активность изучена на примере модельной реакции восстановления гексацианоферрата(III) калия (далее феррицианид калия) водородом.

Показано, что скорость реакции линейно зависит, как от давления водорода, так и от количества добавленных наночастиц, что объясняется первым порядком по водороду и прямой пропорциональностью скорости реакции активной поверхности катализатора. Обнаружено, что предварительное насыщение золя палладия водородом (превращение частиц Pd в Pd-H₂) приводит к ускорению процесса восстановления феррицианид-иона приблизительно в 6 раз. Такой результат может быть связан с тем, что во время насыщения золя водородом на поверхности НЧ происходит обратимая диссоциативная адсорбция. Известно, что процесс диссоциативной адсорбции водорода на поверхности металла – безактивационный. Данное предположение подтверждается отсутствием зависимости скорости наблюдаемого процесса от температуры.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-02068 А).

УДК 544

НОВЫЕ ТРИХЛОРАЦЕТАТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА И НЕПТУНИЛА

**Уханов А.С.¹, Савченков А.В.¹, Пушкин Д.В.¹, Григорьев М.С.²,
Федосеев А.М.³, Сережкин В.Н.¹**

¹ Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева,

443086, Самара, ул. Ак. Павлова, 1, e-mail: pushkin@samsu.ru

² Лаборатория анализа радиоактивных материалов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

³ Лаборатория химии трансурановых элементов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

В последние десятилетия систематически изучаются комплексы уранила [1] и нептунила с разнообразными по составу и строению карбоксилатными лигандами. Ацетатоуранилаты широко применяются в аналитической практике, технологии переработки урана. В то же время, данные о взаимодействии ионов уранила и нептунила с анионами галогензамещенных аналогов уксусной кислоты в литературе практически отсутствуют.

Методом изотермического испарения из водных растворов были получены новые комплексные соединения: $[UO_2(CCl_3COO)_4](CCl_3COOH)_2$ (I) $b_4[UO_2(CCl_3COO)_5](CCl_3COO)(CCl_3COOH)(H_2O)_3$ (II) и $K_4[NpO_2(CCl_3COO)_5](CCl_3COO)(CCl_3COOH)(H_2O)_3$ (III). Кристаллическая структура комплексов I–III установлена методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов, причем II и III оказались изоструктурны.

В структурах соединений I–III все атомы находятся в общих позициях. Атомы урана и нептуния реализуют КЧ 7, образуя КП в виде пентагональной бипирамиды AnO_7 (An – U или Np), в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода ионов AnO_2^{2+} . Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана и нептуния представляют собой пентагональные призмы, объемы которых равны 9.14, 9.22 и 9.14 Å³ для I–III соответственно, что хорошо согласуется со средними значениями 9.3(2) Å³ и 9.2(2) Å³, установленными для атомов U(VI) и Np(VI) в окружении атомов кислорода [2, 3].

В структуре I ион уранила координирует в экваториальной плоскости четыре трихлорацетат иона (рис. 1а), образуя комплексные группировки $[UO_2(L)_4]^{2-}$ ($L = CCl_3COO^-$). Три из пяти экваториальных атомов кислорода принадлежат трем монодентатным (тип координации M¹), а оставшиеся два – бидентатно-циклическому (тип координации B⁰¹-4) трихлорацетат-ионам. Типы координации указаны в соответствии с методикой [4]. Структурными единицами кристаллов I являются слои,

параллельные плоскостям (001) и связанные друг с другом за счет галогенных связей.

В структурах II и III ионы уранила и нептунила в экваториальной плоскости координируют пять трихлорацетат-ионов (рис. 1б), которые реализуют тип координации M^1 . Актинидсодержащие структурные группировки связаны в каркас за счет взаимодействий с внешнесферными ионами и молекулами.

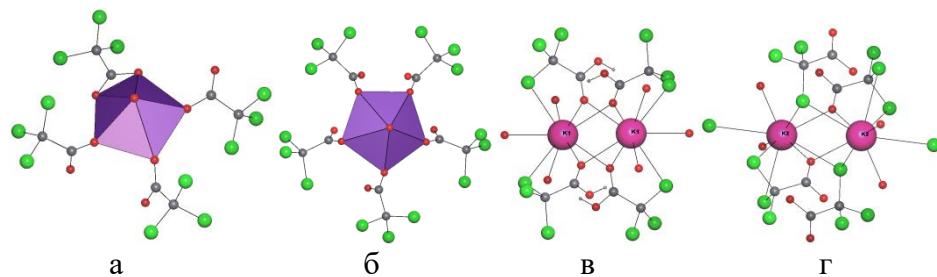


Рис. 1. Фрагменты структуры соединений $K_2[UO_2(CCl_3COO)_4](CCl_3COOH)_2$ (I) и $K_4[NpO_2(CCl_3COO)_5](CCl_3COO)(CCl_3COOH)(H_2O)_3$ (III).

Атомы калия в структурах I и III формируют димеры с короткими расстояниями $K \dots K$ ($d = 3.72\text{--}4.07 \text{ \AA}$, рис. 1 в, г). Аналогичные димеры $Rb \dots Rb$ присутствуют и в структуре II. Связывание атомов щелочных металлов в димеры осуществляется за счет молекул трихлоруксусной кислоты и трихлорацетат-ионов.

Литература

1. Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkinger C. The crystal chemistry of uranium carboxylates. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 266–267. № 1. P. 69–109.
2. Сережкин В.Н., Каравес М.О., Сережкина Л.Б. О причинах нелинейности ионов уранила в структурах кристаллов. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 2. С. 97–105.
3. Сережкин В.Н., Андреев И.В., Блатов В.А. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов нептуния (IV–VII) в структуре кислородсодержащих соединений. // Координац. химия. 1997. Т. 23. № 10. С. 781–784.
4. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. Crystallochemical formula as a tool for describing metal–ligand complexes – a pyridine-2,6-dicarboxylate example. // Acta Cryst. 2009. V. B65. Part 1. P. 45–53.

**СЕКЦИЯ
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

*Председатель секции –
д.х.н. В.Н. Андреев*

*Ученый секретарь –
к.х.н. Л.А. Бекетаева*

УДК 66.087.3

**ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В СЛАБОКИСЛОМ
РАСТВОРЕ НА ЭЛЕКТРОДЕ С КАТАЛИЗАТОРОМ НА ОСНОВЕ
САЖИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛОТОМ:
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ¹**

**Аркадьева И.Н.¹, Богдановская В.А.², Василенко В.А.¹,
Фокина Е.А.¹, Кольцова Э.М.¹, Малеева Е.А.²**

¹ 125047 Москва, Миусская пл., 9 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, e-mail: iarkadyeva@gmail.com

² Лаборатория «Электрокатализ», 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
e-mail: bogd@elchem.ac.ru

Проведены экспериментальные исследования процесса электроокисления глюкозы в слабокислом буферном растворе ($\text{pH} = 4.5$) на электроде с катализатором на основе сажи, модифицированной золотом. Показано, что кислород не принимает участие в указанной реакции. Предложен возможный механизм процесса и проведено его математическое моделирование.

Данная работа является продолжением начатых ранее исследований по разработке безмембранных безмедиаторных биотоптивных элементов (БТЭ). В качестве топлива в БТЭ предполагается использовать глюкозу и кислород как наиболее доступные, широко распространенные и экологически чистые субстраты. В качестве катода в [1] авторами данной работы был обоснован выбор катализатора для катода (лакказа - медьсодержащий фермент, обеспечивающий в условиях прямого биоэлектрокатализа восстановление кислорода до воды). Применение данного катализатора предопределяет требования к условиям функционирования анода – слабокислая среда и мягкие условия.

Процесс электроокисления глюкозы является наиболее изученным при использовании платиновых катализаторов и в щелочной среде, однако такие электроды крайне неселективны и легко подвержены отравлению. Золото эффективно окисляет глюкозу до глюконовой кислоты и проявляет активность в широком диапазоне pH . Установливающийся на таком катализаторе стационарный потенциал в содержащем глюкозу растворе более отрицательный в сравнении с катализаторами на основе других металлов. Однако механизм электроокисления глюкозы в нейтральных и слабокислых растворах, является мало изученным. По версии авторов [2]

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-08-01140-А)

ключевой стадией в условиях отсутствия гидроксил-ионов является образование гидратированной глюкозы на поверхности атомов золота, которая активирует молекулу кислорода посредством нуклеофильной атаки с образованием глюконовой кислоты.

В данной работе исследовали процесс электроокисления глюкозы на электроде, изготовленном из углеродной бумаги Toray, на который наносили суспензию сажи XC-72R, модифицированную золотом (XC-72R+20%Au, методика получения описана в [3]). После высыхания суспензии на углеродной бумаге слой катализатора подвергали прессованию. Площадь активной поверхности электрода – 1 см². Исследования проводили в фосфатно-ацетатном буферном растворе (рН ~4.5), приготовленном из Na₂HPO₄, уксусной кислоты марки «х.ч.» и деионизованной воды с добавлением глюкозы для получения растворов заданной концентрации. В качестве вспомогательного электрода использовали углеродную бумагу Toray. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными электродными пространствами. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl. В работе использовали потенциостат IPC-Pro 3A, с помощью которого записывали циклические вольтамперограммы (ЦВА).

Электроокисление глюкозы (рис. 1) протекает при 200-400 мВ, о чем свидетельствует возникновение заметного пика окисления в данном диапазоне потенциалов после добавления глюкозы. Указанный процесс имеет место как в присутствии, так и в отсутствие кислорода. Это, в свою очередь, говорит о том, что кислород не принимает участия в реакции окисления глюкозы. Однако, при потенциалах, отрицательнее 200 мВ, наблюдается его активное восстановление, которое, вероятно, протекает на доступной для адсорбции молекулярного кислорода поверхности сажи.

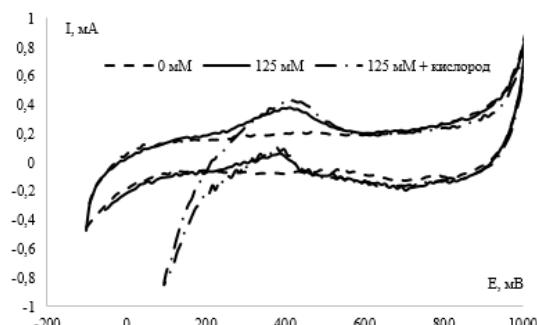


Рис. 1 ЦВА, записанные на электроде в отсутствие глюкозы (в атмосфере аргона) и в присутствии глюкозы (в атмосфере аргона и кислорода). Скорость изменения потенциала 10 мВ/с.

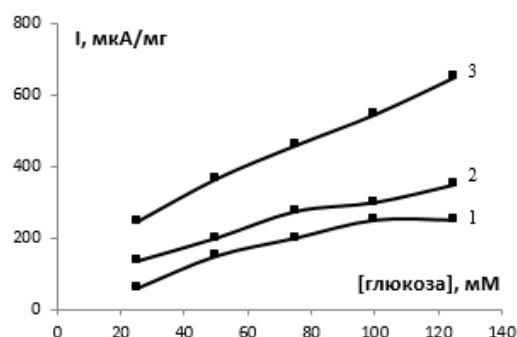
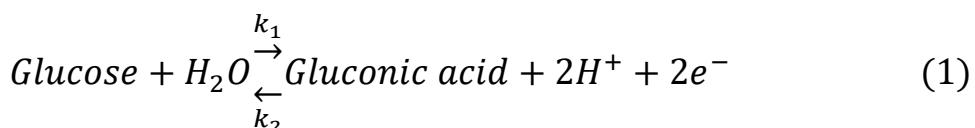


Рис. 2 Зависимость активности электрода в реакции электроокисления глюкозы при $E=400$ мВ в присутствии кислорода с разным количеством нанесенного катализатора на основе XC-72R+20%Au от концентрации глюкозы в растворе: 1) 0.5 мг; 2) 1 мг; 3) 1.5 мг

Таким образом, электрод с катализатором на основе XC-72R+20%Au может быть использован в качестве анода для электроокисления глюкозы в безмембранным БТЭ с катодом на основе лакказы. Активность электрода данного типа линейно зависит от содержания глюкозы в растворе (рис. 2).

Моделирование и имитация, раскрывающие суть физико-химических явлений электродных процессов, могут сыграть основополагающую роль в дальнейшем понимании и развитии БТЭ. Адекватные модели, совместно с лабораторными исследованиями, могут быть использованы для исследования реакционной среды, проектирования новых конструкций электродов и ускорения разработки применимых на практике систем. Ранее авторами были разработаны основные подходы к моделированию процессов БТЭ [4], которые были использованы и в настоящей работе.

Предположили, что электродный процесс протекает по следующей схеме:



Математическая модель включает в себя уравнения сохранения массы (3 уравнения) и потенциала (заряда) (2 уравнения) с учетом пористой структуры активного слоя электрода, который, как предполагается, вследствие шероховатостей, пористости и других неоднородностей может быть описан с использованием математического аппарата, разработанного для фрактальных структур. Параметры модели были найдены методом сканирования, в качестве начального приближения приняли литературные данные.

В результате моделирования были получены профили концентраций компонентов по толщине активного слоя электрода, а также профили потенциалов. Адекватность разработанной модели проверяли сопоставлением расчетных и экспериментальных данных зависимости активности электрода (наблюдаемого тока с единицы поверхности) от приложенного потенциала.

Литература

1. V.A. Bogdanovskaya, I.N. Arkadeva, M.A. Osina. Bioelectrocatalytic oxygen reduction by laccase immobilized on various carbon carriers // Russian Journal of Electrochemistry, 2017, vol.53 № 12, p. 1352 – 1362.
2. C. Megias-Sayago, L.F. Bobadilla, S. Ivanova, A. Penkova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola “Gold catalyst recycling study in base-free glucose oxidation reaction” // Catalysis Today (2017) in press
3. O.B. Трипачев, О.В., Тараксевич М.Р., Малеева Е.А. Электрохимическая энергетика. 2011, 11(1), 11-17
4. В.А. Василенко, И.Н. Аркадьева, А.С. Скичко, Э.М. Кольцова Разработка математической модели биотопливного элемента на основе лакказы и глюкозодегидрогеназы // Успехи в химии и химической технологии, 2016, Т. 30, № 4 (173), С. 87–90.

УДК 544.653.2/.3

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТОДНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА
ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПОТЕРИ
МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА
H₂-ВОЗДУХ**

**Бирюков Г.М.¹, Богдановская В.А.¹, Филимонов В.Я.¹,
Кузов А.В.¹, Радина М.В.¹, Осина М.А.²**

¹ Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: biryukov.georgy@yandex.ru
² ФГБОУ ВО «НИУ МЭИ»,
111250, Москва, Красноказарменная, д. 14

Аннотация: В настоящей работе были исследованы характеристики двух катодных катализитических систем: на основе PtCo и моноплатиновой. Из исследуемых катализаторов были приготовлены катализитические «чернила», сформированы мембранные-электродные блоки (МЭБ) и проведены испытания катализитических систем в составе МЭБ.

При практической реализации твёрдополимерного низкотемпературного топливного элемента (ТЭ) водород-воздух одними из наиболее важных параметров являются как активность и стабильность катодной катализитической системы в целом, так и коррозионная устойчивость углеродного носителя (УН). В связи с этим возникает необходимость в создании недорогого, активного, стабильного катодного катализатора [1].

В качестве такой катализитической системы можно рассматривать биметаллические системы состава PtM, где M – переходные металлы (Fe, Ni, Co, Cr и др.), нанесённые на углеродные нанотрубки. Образующиеся в таких системах сплавы со структурой ядро-оболочка [2] позволяют увеличить активность платины и снизить её расход.

В ходе испытаний МЭБ было установлено, что характеристики бинарной катодной катализитической системы, сформированной по принципу ядро-оболочки, при малой загрузке по платине оказались сопоставимы с характеристиками моноплатиновой системы (рис. 1), загрузка которой была в два раза больше (табл. 1).

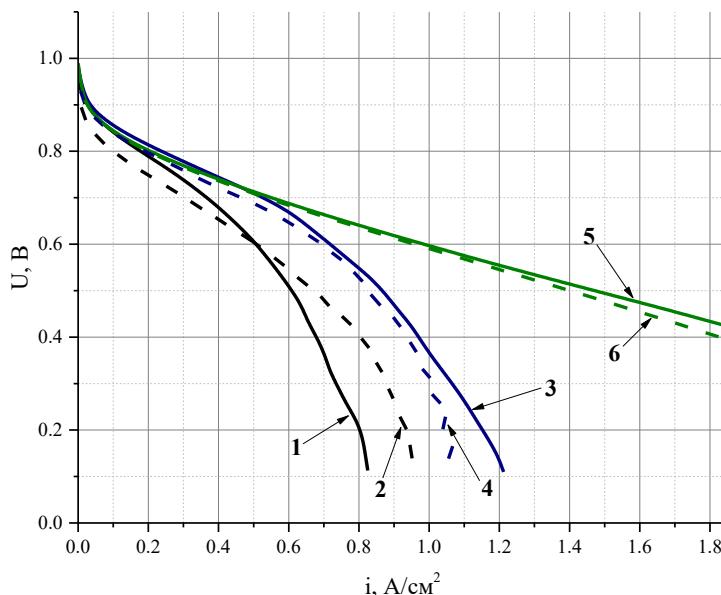


Рис. 1. Разрядные кривые ТЭ с МЭБ 25 см², мембрана Nafion 212, 65 °C, ГДС 10ВС, 1500 кг. Катоды 22 % PtCo/УНТ, 0.21 мг_{Pt}/см² и 22 %Pt/УНТ, 0.44 мг_{Pt}/см², Nf/C = 0.6. Аноды 20 % Pt/C, 0.31 мг_{Pt}/см², Nf/C = 1.0 и 60 % Pt/C, 0.29 мг_{Pt}/см², Nf/C = 1.0: 1, 3, 5 – 22 % PtCo/УНТ в атмосферах H₂-воздух (1 ата), H₂-воздух (2 ата) и H₂-O₂ (1 ата) соответственно; 2, 4, 6 – 22 % Pt/УНТ в атмосферах H₂-воздух (1 ата), H₂-воздух (2 ата) и H₂-O₂ (1 ата) соответственно.

Таблица 1. Характеристики ТЭ с катодами на основе 22 % PtCo/УНТ и 22 % Pt/УНТ.

Катализатор p	Загрузка, мг _{Pt} /см ²	Атмосфера, давление	U, В при $i = 0.5 \text{ A}/\text{см}^2$	$i, \text{A}/\text{см}^2$ при $U = 0.4 \text{ В}$	Доля потерь при $i = 0.5 \text{ A}/\text{см}^2$, мВ/%		
					$\Delta U_{\text{ом}}$	$\Delta U_{\text{э-х}}$	$\Delta U_{\text{трансп}}$
22 % PtCo/УНТ	0.21	H ₂ -воздух, 1 ата	0.606	0.679	65.0/1 1	394.4/6 7	130.3/2 2
		H ₂ -воздух, 2 ата	0.711	0.970	65.0/1 3	405.4/8 0	34.1/7
		H ₂ -O ₂ , 1 ата	0.713	—	65.0/1 3	409.3/8 3	20.9/4
22 % Pt/УНТ	0.44	H ₂ -воздух, 1 ата	0.604	0.804	65.0/1 1	413.4/7 0	113.5/1 9
		H ₂ -воздух, 2 ата	0.688	0.935	65.0/1 2	409.7/7 8	52.4/10
		H ₂ -O ₂ , 1 ата	0.709	1.828	65.0/1 3	407.4/8 2	26.5/5

Было установлено, что наибольший вклад в общую поляризацию вносят электрохимические потери. Анализ разрядных кривых в полулогарифмических координатах позволил определить ток обмена кислородной реакции i_0 , А/см²_{Pt} и наклон характеристики b , В (табл. 2).

Таблица 2. Результаты расчёта токов обмена катодных катализаторов на основе 22 % PtCo/УНТ и 22 % Pt/У НТ.

Катализатор	Загрузка, мгPt/см ²	Атмосфера, давление	<i>b</i> , мВ	$i_0 \cdot 10^8$, А/см ² Pt
22 % PtCo/УНТ	0.21	H ₂ -воздух, 1 ата	71	4.38
		H ₂ -воздух, 2 ата	72	3.99
		H ₂ -O ₂ , 1 ата	74	4.60
22 % Pt/УНТ	0.44	H ₂ -воздух, 1 ата	61	0.09
		H ₂ -воздух, 2 ата	64	0.22
		H ₂ -O ₂ , 1 ата	73	1.41

Результаты этих расчётов представлены в табл. 2. Зная эти величины, можно определить величину электрохимических потерь $\Delta U_{\text{э-х}}$, В. В случае бинарной системы их величина меньше, чем в случае моноплатиновой системы (разница составляет 4-20 мВ). Омические потери являются постоянной величиной для заданного значения плотности тока. Транспортные потери уменьшаются при переходе к биметаллической системе (в случае работы ТЭ на воздухе при повышенном давлении и на кислороде).

Дальнейшая оптимизация МЭБ с катодом на основе PtCo (некоторое увеличение процентного содержания платины и загрузки) позволит получить более высокие характеристики катализатора в составе МЭБ.

Литература

1. Тарасевич М.Р., Корчагин О.В. Экспресс-диагностика характеристик и стабильности топливных элементов с протонпроводящим электролитом // ЭЛЕКТРОХИМИЯ. 2014. Т. 50. № 8.
2. Тарасевич М.Р., Богдановская В.А. Механизм коррозии наноразмерных многокомпонентных катодных катализаторов и формирование core-shell структур // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2009. №12. С. 24-56.

УДК 544.653.2/3

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА УНТ С РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

Васильев Е.Е.¹, Богдановская В.А.¹, Радина М.В.¹, Новиков В.Т.²

¹ Лаборатория Электрокатализа ИФХЭ РАН,

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: ewyslv@gmail.com

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Рассмотрено влияние поверхностных кислородсодержащих групп, на величину поверхности, активность и стабильность функционализированных УНТ, а также моноплатиновых катализаторов, синтезированных на их основе.

Важным подходом увеличения каталитической активности катализатора для катодов топливного элемента с протонпроводящим полимерным электролитом (ППТЭ) является использование углеродного носителя с большой площадью поверхности. Перспективным носителем для данных применений являются углеродные нанотрубки (УНТ). Исходные УНТ имеют недостаточно активных центров для нанесения наночастиц металлической фазы, поэтому необходима модификация поверхности. Для этой цели широко используется функционализация [1], которая позволяет создать на поверхности носителя кислородсодержащие группы, являющиеся активными центрами. При этом, образующиеся мелкодисперсные частицы металлической фазы, обеспечивают значительную величину электрохимически активной поверхности (ЭАП) и, как следствие, активности катализатора в реакции восстановления кислорода (РВК).

Установлено [2], что карбоксильные группы обладают явным преимуществом над другими поверхностными группами углеродного материала (УМ) в отношении стабильности, величины поверхности и активности в реакции восстановления кислорода (РВК). Для разработки оптимальной методики функционализации, обеспечивающей максимальное влияние на ЭХ характеристики УНТ использовали ряд органических веществ: лимонная кислота (ЛК), изофталевая кислота (ИФК), и тримеллитовый ангидрид (ТМА). Структура данных веществ приведена на рисунке 1А. При обработке функциональный агент растворяли в этиловом спирте, пропитывали этой смесью УНТ и затем нагревали для удаления растворителя. Величину поверхности УНТ оценивали из циклических вольтамперограмм (ЦВА) по двойнослоевой

области в диапазоне потенциалов 1.0 – 1.1 В (овэ). Каталитическую активность различных УНТ в РВК определяли из поляризационных кривых (ПК), полученных на ВДЭ из углеситала (УС) при значении потенциала 0.1 В. Коррозионную устойчивость обработанных УНТ оценивали из ЦВА, снятых после 500, 1000 и 1500 циклов при скорости развертки 100 мВ/с и циклировании потенциала от 0.6 до 1.3 В (овэ).

ЭХ характеристики УНТ, обработанных органическими реагентами (ЛК, ТМА, ИФК), сравнивали с характеристиками исходных УНТ, УНТ обработанных в 1М NaOH по ранее описанной методике [1], а также с сажей XC72. Наибольшую удельную поверхность, активность в РВК и устойчивость имеют УНТ, обработанные органическими реагентами (рис. 1 и 2). Полученные ЭХ характеристики свидетельствуют о наличии большего числа кислородсодержащих групп на поверхности УНТ подвергнутых обработке ИФК, по сравнению с другими УМ (рис. 2). Это согласуется с данными, полученными методом РФЭС. При этом в случае УНТ, обработанных ТМА и ИФК обнаруживается 2 пика кислорода, соответствующие разному типу поверхностных групп, в то время, как для всех остальных образцов наблюдается всего один пик кислорода.

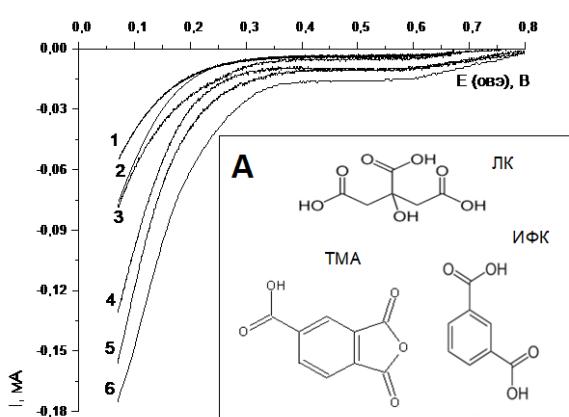


Рис. 1. Поляризационные кривые электровосстановления O_2 , где: 1 – XC72, 2 – УНТ_{исх}, 3 – УНТ_{NaOH}, 4 – УНТ_{ЛК}, 5 – УНТ_{ТМА}, 6 – УНТ_{ИФК} ($150 \text{ мкг}/\text{см}^2$, 0.5 М H_2SO_4 , 10 мВ/с, 1530 об/мин, 25 °C)

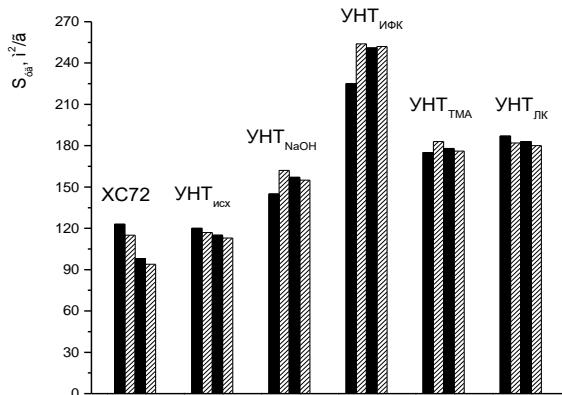


Рис. 2. Изменение удельной поверхности УМ при ЭХ тестировании : 0, 500, 1000 1500 циклов ($150 \text{ мкг}/\text{см}^2$, 100 мВ/с, $\Delta E=0.6 - 1.3$ В (овэ), 0.5 М H_2SO_4)

Полиольным методом на всех исследованных носителях были синтезированы моноплатиновые катализаторы 20Pt/C (20 мас. % Pt). ЭАП Pt определяли по области десорбции водорода на ЦВА. Активность электрокатализатора в РВК определяли по ПК при потенциале 0.9 В (овэ). Данные по ЭАП и массовой активности представлены на рис. 3. Устойчивость катализаторов оценивали по изменению величины поверхности Pt, определенной после 500 и 1000 циклов при скорости развертки 100 мВ/с и циклировании потенциала от 0,6 до 1,3 В (овэ). Видно (рис. 3), что катализатор 20Pt/УНТ_{ИФК} имеет более высокие

значения ЭАП и массовой активности. Тенденция к деградации катализатора 20Pt/УНТ_{ифк} в ходе ЭХ коррозионного тестирования меньше, чем у всех остальных катализаторов (10 %-ое изменение поверхности против 30 % после 1000 циклов), что говорит о его высокой стабильности.

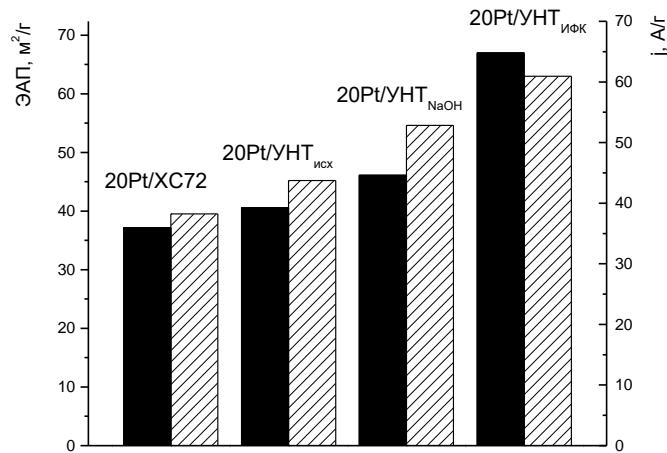


Рис.3. Электрохимически активная поверхность (черный столбец) и массовая активность (белый столбец со штрихами) для катализаторов, синтезированных на различных носителях

В результате проделанной работы была разработана методика функционализации, позволяющая увеличить величину поверхности исходных УНТ почти в 2 раза. Наблюдается корреляция между ЭХ характеристиками носителя и катализатора на его основе. Чем больше поверхность (за которую отвечают кислородсодержащие группы) и стабильность носителя (УМ), тем выше ЭАП катализатора и его коррозионная устойчивость при тестировании методом циклирования потенциала. Природа и количество групп на поверхности УНТ также имеет большое значение. Методом РФЭС показано, что при обработке поверхности УНТ возникает несколько пиков кислорода, свидетельствующее о наличии различных кислородных групп.

Литература

- Богдановская В.А., Кольцова Э.М., Жутаева Г.В. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок как носителей для катодных катализаторов топливных элементов. Структура поверхности и коррозионная устойчивость. Физикохимия поверхности и защита материалов. Т. 52. № 1. С. 41. 2016.
- Sanga Y., Fua A., Lia H. Experimental and theoretical studies on the effect of functional groups on carbon nanotubes to its oxygen reduction reaction activity. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 506 (2016) 476–484.

УДК 544

**УПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ МЕМБРАНЫ РЕГУЛИРУЮТ
ТРАНСМЕМБРАННУЮ ДИМЕРИЗАЦИЮ ГРАМИЦИДИНА И ЕГО
ЛАТЕРАЛЬНУЮ КЛАСТЕРИЗАЦИЮ**

Кондрашов О.В. ^{1,2}, Галимзянов Т.Р. ^{1,3}, Акимов С.А. ^{2,3}

¹ Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: academicOleg@yandex.ru

² Московский физико-технический институт, 141700 Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, 4

В рамках теории упругих деформаций, адаптированной к липидным мембранам, было показано, что характеристики грамицидинового канала зависят от упругих свойств липидного окружения. Деформации мембранны определяют взаимодействие между мономерами грамицидина и обуславливают его кластеризацию.

Грамицидин является пептидным антибиотиком, вырабатываемым бактерией *Bacillus brevis*. При взаимодействии с липидной мембраной грамицидин встраивается в нее преимущественно в виде $\beta^{6,3}$ спирали. За счет трансмембранный димеризации в мемbrane может образоваться ионный канал, обусловливающий антимикробное действие грамицидина. Формирование канала регистрируется в электрофизиологических измерениях как увеличение электрической проводимости мембранны. Зависимость проводимости от времени при этом имеет вид дискретных уровней («ступенек»). Грамицидиновый канал характеризуется величиной проводимости, вероятностью образования канала (вероятность трансмембранный димеризации) и средним временем жизни проводящего состояния. Характеристики канала (вероятность образования и время жизни) зависят от упругих свойств липидного бислоя, в частности, от латерального натяжения, толщины, спонтанной кривизны монослоев.

В настоящей работе мы рассматриваем непрерывную траекторию образования проводящего димера из двух исходно изолированных мономеров. Предполагается, что упругие деформации мембранны возникают уже вблизи изолированных молекул грамицидина, поскольку длина его спирали меньше толщины гидрофобной зоны липидного монослоя. При сближении мономеров грамицидина индуцированные ими деформации начинают перекрываться, что приводит к эффективному латеральному взаимодействию. В рамках теории упругости жидкких кристаллов, адаптированной к липидным мембранам, мы рассчитали профиль энергии взаимодействия в зависимости от расстояния между

мономерами, изменение энергии деформаций при формировании проводящего димера, вероятность образования и время жизни канала. Результаты расчетов соотнесены с имеющимися экспериментальными данными [1,2]. Мы демонстрируем, что характеристики профиля энергии взаимодействия двух мономеров позволяют объяснить сохранение проводимости мембранный большой площади в течение длительного времени, наблюдаемое в работе [3], без предположения о внутреннем гейтинге грамицидинового канала. Профиль энергии взаимодействия позволяет предсказать кластеризацию грамицидина при поверхностной плотности, превышающей $C_{crit} = 0.05 \text{ nm}^{-2}$, что хорошо согласуется с данными работы [4].

Литература

1. *Goulian M.* et al. Gramicidin channel kinetics under tension //Biophysical Journal. – 1998. – Т. 74. – №. 1. – С. 328-337.
2. *Lundbaek J.A., Andersen O.S.* Spring constants for channel-induced lipid bilayer deformations estimates using gramicidin channels //Biophysical journal. – 1999. – Т. 76. – №. 2. – С. 889-895.
3. *Jones T. L. et al.* Gramicidin channels are internally gated //Biophysical journal. – 2010. – Т. 98. – №. 8. – С. 1486-1493.
4. *Diociaiuti M. et al.* Aggregation of gramicidin A in phospholipid Langmuir–Blodgett monolayers //Biophysical journal. – 2002. – Т. 82. – №. 6. – С. 3198-3206.

УДК 544

ВЛИЯНИЕ ЛИЗОФОРМ ЛИПИДОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ДОМЕНОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ

Краснобаев В.Д. ^{1,2}, **Акимов С.А.** ¹, **Батищев О.В.** ^{1,2}

¹ *Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5; e-mail: vladimir-krasniy@yandex.ru*

² *Кафедра биофизики ФОПФ МФТИ(ГУ)
141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д.9*

Основу мембранны живой клетки составляет двойной слой молекул липидов. Липиды - это амфифильные молекулы, имеющие полярную "голову", несущую заряд или обладающую дипольным моментом, и гидрофобные "хвосты". Многообразие форм и видов липидов в составе мембранны приводит к тому, что часть из них может объединяться в домены жидкко-упорядоченной фазы. Домены отличаются по высоте от прилегающей области мембранны примерно на 1 нм. В работе с помощью атомной силовой микроскопии показано, что лизолипиды, молекулы с большей площадью сечения полярной части по сравнению с гидрофобной, могут аккумулироваться на границах таких доменов, влияя на их характерный размер, т.е. проявлять так называемую линейную активность. Так, в модельных мембранных в присутствии пальмитоил- гидрокси-фосфатидилхолина в диапазоне концентраций от 0 до 2 мольных процента приводило к заметному уменьшению радиуса доменов, от сотен до десятков нанометров. Это согласуется с результатами, полученными ранее в лаборатории для других линейно-активных молекул, таких как моносиаланглиозиды, и подтверждает справедливость выдвинутой нами гипотезы о линейной активности лизолипидов.

УДК 544

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА НАТРИЯ И ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА¹

**Кузьмина А.А.¹, Гаврилин И.М.², Кулова Т.Л.¹,
Скундин А.М.¹, Стенина И.А.³**

¹Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: nyurka_92@mail.ru

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Зеленоград

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Методами гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии определена обратимая емкость при внедрении натрия в наноструктурированный германий, полученный методом электролиза из водного раствора. Исследование германия с помощью РЭМ и ПЭМ показало, что синтезированные образцы представляют собой нитевидные структуры диаметром от 100 до 150 нм. Средняя толщина слоя германия составила около 850 нм. Зарядно-разрядные кривые, отражающие процесс внедрения-экстракции натрия в германий, показывают, что внедрение натрия в германий протекает при потенциалах близких к потенциалу натриевого электрода, в то время, как процесс экстракции протекает в области потенциалов 600–700 мВ. Циклические вольтамперограммы германиевого электрода показывают, что процесс внедрения натрия описывается четким пиком в области потенциалов 50–60 мВ, в то время как процесс экстракции описывается ответным пиком в области потенциалов 700–710 мВ. Зависимости токов в максимумах вольтамперограммы от корня квадратного из скорости развертки потенциала линейны и проходят через начало координат, что свидетельствует о диффузионном характере процесса внедрения-экстракции натрия в германий.

Таким образом, установлено, что наноструктурированный германий, полученный электрохимическим осаждением из водного раствора, характеризуется обратимой емкостью по внедрению натрия около 590 мАч г⁻¹, что соответствует сплаву Na_{1.6}Ge, и является перспективным материалом для отрицательного электрода натрий-ионного аккумулятора.

Теми же методами определена обратимая емкость при внедрении натрия в титанат натрия (Na₂Ti₃O₇), полученный твердофазным синтезом. Установлено, что на электродах из титаната натрия при малых токах (C/8)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 16-13-00024).

реализуются ёмкости, близкие к теоретическим, обратимая ёмкость составляет 155 мАч г^{-1} . Так же, как и в литиевой системе, процесс внедрения-экстракции натрия в титанат натрия протекает по двухфазному механизму. В соответствии с этим, при экстракции натрия на гальваностатических кривых отмечается участок с практически постоянным потенциалом около 0.3 В относительно натриевого электрода сравнения.

Таким образом, установлено, что наноструктурированный германий, полученный электрохимическим осаждением из водного раствора, и титанат натрия, приготовленный твердофазным синтезом, являются перспективными материалами для отрицательного электрода натрий-ионного аккумулятора.

УДК 544

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМООРГАНИЗАЦИИ БЕЛКОВОГО КАРКАСА ВИРУСА ГРИППА НА МОДЕЛИ ГИГАНТСКИХ ОДНОСЛОЙНЫХ ВЕЗИКУЛ

Люшняк А.С.^{1,2}, Акимов С.А.^{1,3}, Батищев О.В.^{1,2}

¹ Лаборатория биоэлектрохимии, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский просп. 31, корп. 4; e-mail: anna.lyushnyak@yandex.ru

² Московский физико-технический институт (Государственный Университет)
141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9.

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва,
Ленинский проспект, д. 4, 119049

Вирус гриппа является оболочечным вирусом с сегментированным РНК-геномом. Свою липидную оболочку он получает из плазматической мембранны инфицированной клетки при отпочковывании. С внутренней стороны липидная мембрана вириона выстилается матриксным белком M1, обеспечивающим механическую защиту вируса и играющим одну из главных ролей в процессе высвобождения генетического материала и формировании новых вирусных частиц.

Отпочковывание вирионов является одним из наименее изученных вопросов в вирусологии, так как высвобождение везикул во внешнюю среду не типично для большинства живых клеток, поэтому изучение данного процесса особенно актуально. В данной работе с помощью флуоресцентной микроскопии изучалось влияние матриксного белка M1 вируса гриппа на отпочковывание дочерних вирионов с поверхности модельной клетки. В качестве модельных клеток выступали гигантские однослойные везикулы (GUV). Было показано, что адсорбция белка M1 на поверхности гигантских однослойных везикул приводит к отпочковыванию дочерних везикул внутрь GUV, либо образованию протуберанцев околоцилиндрической формы также внутри материнской везикулы. Также было показано, что для многокомпонентных GUV, в которых возможно формирование липидных доменов (рафтов) адсорбция белка M1 приводит к реорганизации рафтовой и нерафтовой фаз, которая приводила к разделению на две везикулы. Полученные результаты позволяют предложить возможные механизмы участия белка M1 в отпочковывании дочерних вирионов с поверхности инфицированной клетки.

УДК 544

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ИСКРИВЛЕННОМ ЛИПИДНОМ БИСЛОЕ¹

Романов С. А. ^{1,3}, **Башкиров П.В.** ^{1,2}, **Кузьмин П.И.** ², **Чекашкина К.В.** ^{1,2}

¹ ФГБУ ФНКЦ ФХМ ФМБА России,
119435, Москва, Малая Пироговская, д. 1а;
e-mail: romanov.s@phystech.edu

² Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

³ Московский физико-технический институт (государственный университет)

Клеточная мембрана состоит из огромного количества разных липидов, которые отличаются молекулярной формой, зарядом, степенью насыщенности и т.д. Такое разнообразие липидного состава играет важную роль в функционировании клеточной мембранны, в том числе и в поддержании ее латеральной гетерогенности. Факторами, которые могут лежать в основе неравномерного пространственного распределения липидов, являются, например геометрическая кривизна и электрическое поле. Так липиды конической формы могут накапливаться в искривленной поверхности мембранны, а отрицательно заряженные липиды в областях с положительным электрическим потенциалом.

В данной работе мы продемонстрировали, что искривленный липидный бислой, одновременно содержащий конические электронейтральные и отрицательно заряженные цилиндрические липиды, проявляет пьезоэлектрический эффект - его кривизна регулируется текущим значением потенциала. В качестве модели искривленного липидного бислоя использовались мембранные нанотрубки (НТ), вытянутые из бислойных липидных мембран (БЛМ). Показано, что увеличение значения положительного потенциала в люмене НТ сопровождается с увеличением его радиуса. Данное наблюдение объясняется в рамках разработанного нами формализма изгибной упругости мембранны, учитывающей перераспределение липидов различной молекулярной формы в градиенте кривизны мембранны.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 17-75-30064.

УДК 541.138

**КИНЕТИКА КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ НА ПОЛОЖИТЕЛЬНОМ
ЭЛЕКТРОДЕ Li-O₂ АККУМУЛЯТОРА С АПРОТОННЫМ
ЭЛЕКТРОЛИТОМ**

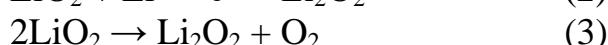
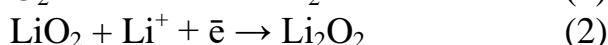
Синенко Г.Д.¹, Корчагин О.В.²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.1; e-mail: grigorisin@gmail.com

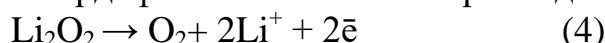
² Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.5, стр.2

Измерены кинетические кривые кислородной реакции на материалах XC-72, УНТ-T_{NaOH}, PtCo/УНТ-T_{NaOH} и соответствующие зарядно-разрядные кривые ЛКА в растворителях ДМСО и тетраглиме. Полученные результаты объяснены на основании электрохимических и структурных характеристик материалов и свойств растворителей.

Согласно современным оценкам, практическая реализация литий-кислородных источников тока может стать прорывом в электрохимической энергетике благодаря высокой теоретической удельной энергии литий-кислородного аккумулятора (ЛКА), превышающей 800 Вт*ч/кг, что в 5–6 раз превосходит удельную энергию современных литий-ионных аккумуляторов. При разряде ЛКА на положительном электроде происходит восстановление кислорода (катодная реакция), при этом образуется пероксид лития, обладающий высоким омическим сопротивлением:



При заряде происходит твердофазное окисление пероксида лития:



Полное заполнение положительного электрода пероксидом, соответствующее достижению максимальной емкости ЛКА, характеризуется резким падением напряжения ЛКА. Основной задачей создания ЛКА является сочетание высокой разрядной емкости с возможностью перезаряда системы. Решение этой задачи требует разработки активного материала, не только обладающего большим объемом пор для накопления пероксида, но и обеспечивающего ускорение как реакции восстановления кислорода, так и обратного процесса. Для объективной оценки роли катализатора необходимо исследовать кинетику составляющих кислородной реакции (процессов восстановления и выделения кислорода) в условиях минимального влияния омического сопротивления осадка на перенапряжение процесса. Целью данной работы

является измерение кинетических кривых кислородной реакции на ряде активных материалов и их сопоставление с соответствующими разрядно-зарядными кривыми ЛКА.

В качестве активных материалов положительного электрода были рассмотрены углеродные материалы с различным объемом пор и площадью наружной поверхности (ХС-72 и УНТ- T_{NaOH}), а также катализатор 20PtCo/УНТ- T_{NaOH} . Электролиты готовили на основе растворителей ДМСО и тетраглима, широко применяемых для ЛКА, в качестве соли использовали $LiClO_4$. Эксперименты проводили в макете ЛКА типа «Swagelok» в герметизированном сухом боксе, деаэрированном аргоном (ос.ч.). В качестве анода использовали литиевую фольгу. Положительные электроды формировали путем нанесения тонкого слоя активного материала ($100 \text{ мкг}/\text{см}^2$) на полипропиленовую пленку.

При разработке методики измерения кинетических кривых был частично использован подход, предложенный авторами [1], основу которого составляет экстраполяция электрохимических данных на бесконечно малое заполнение поверхности электрода пероксидом лития. Исследования показали, что кривые восстановления кислорода, соответствующие катализатору и углеродному носителю УНТ- T_{NaOH} , практически совпадают в среде ДМСО, в то время как для тетраглима наблюдается уменьшение перенапряжения процесса при переходе от УНТ- T_{NaOH} к PtCo/УНТ- T_{NaOH} . Аналогичные тенденции наблюдаются и в случае реакции выделения кислорода.

В ходе работы были проведены измерения зарядно-разрядных кривых ЛКА в условиях полного заполнения поверхности электрода пероксидом лития, результаты которого приведены в таблице:

Таблица. Зарядная емкость активных материалов в различных растворителях

Активный материал	Q в ДМСО, мА*ч/г(С)	Q в тетраглиме, мА*ч/г(С)
PtCo/УНТ- T_{NaOH}	14500	7500
УНТ- T_{NaOH}	12000	7300
ХС-72	3000	2200

Перенапряжения заряда ЛКА с исследуемыми материалами заметно различались только в среде тетраглима, уменьшаясь в ряду ХС-72≈УНТ- T_{NaOH} >PtCo/УНТ- T_{NaOH} .

По результатам измерения кинетических кривых было обнаружено, что при отнесении тока к внешней поверхности материала перенапряжение кислородной реакции снижается при переходе от ХС-72 к УНТ- T_{NaOH} , что говорит о возможности катализа этой реакции на индивидуальных углеродных материалах. Уменьшение перенапряжений кислородной реакции в случае катализатора наиболее выражено в среде тетраглима, что

можно объяснить преимущественным протеканием реакции (1) через адсорбированную форму LiO_2 в растворителях с низким донорным числом [2]. В среде ДМСО влияние каталитических свойств материала менее заметно вследствие протекания восстановления кислорода через супероксид-ион (O_2^-), растворенный в объеме раствора.

При анализе кривых разряда ЛКА можно отметить, что большие емкости в случае УНТ- T_{NaOH} по сравнению с ХС-72 объясняются большим объемом пор в нанотрубках, что обеспечивает больший объем электрода, доступный для осаждения пероксида лития. Влияние каталитических свойств материала на параметры разряда является слабо выраженным. Увеличение емкостей разряда в ДМСО по сравнению с тетраглином объясняется большим коэффициентом диффузии кислорода в ДМСО, а также образованием более крупнодисперсного осадка пероксида в высокодонорном растворителе, что снижает эффект блокировки электрода [2, 3]. Снижение перенапряжения заряда ЛКА при использовании катализатора в электролите с тетраглином в соответствии с [4] может быть обусловлено образованием осадка с лучшей адгезией к поверхности по сравнению с осадком, образующимся на углеродном материале, что облегчает окисление пероксида лития.

Таким образом, в работе были измерены и сопоставлены кинетические кривые кислородной реакции на материалах ХС-72, УНТ- T_{NaOH} , PtCo/ УНТ- T_{NaOH} и соответствующие зарядно-разрядные кривые ЛКА в двух аprotонных электролитах. Полученные результаты согласуются с имеющимися литературными данными и могут быть интерпретированы на основании структурных и каталитических характеристик материалов и физических свойств растворителей. В дальнейшем предложенные подходы будут использованы при исследовании широкого круга пар активный материал/растворитель для ЛКА.

Литература

1. Viswanathan V., Nørskov J. K., Speidel A., Scheffler R., Gowda S., Luntz A.C./ Li-O₂ Kinetic Overpotentials: Tafel Plots from Experiment and First-Principles Theory. // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013. V.. P. 556.
2. Johnson L., Li C., Liu Z., Chen Y., Freunberger S.A., Ashok P.C., Praveen B.B., Dholakia K., Tarascon J.-M., Bruce P.G./ The role of LiO₂ solubility in O₂ reduction in aprotic solvents and its consequences for Li–O₂ batteries. // *Nat. chem.* 2014. V. 6. P. 1091.
3. Khetan A., Luntz A., Viswanathan V./ Trade-Offs in Capacity and Rechargeability in Nonaqueous Li–O₂ Batteries: Solution-Driven Growth versus Nucleophilic Stability. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. V. 6. P. 1254.
4. Y. Yang, W. Liu, Y. Wang et al./ A PtRu catalyzed rechargeable oxygen electrode for Li–O₂ batteries: performance improvement through Li₂O₂ morphology control // *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2014. V. 16. P. 20618.

УДК 544.653.2/.3

«ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ В Li^+ СОДЕРЖАЩЕМ АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ДМСО»¹

Панченко Н.В.¹, Богдановская В.А², Новиков В.Т.¹, Радина М.В².

¹*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, Россия, ул. Героев Панфиловцев, д. 20,
e-mail: nadv.09@yandex.ru*

²*Лаборатория Электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Исследовано влияние площади поверхности и структуры углеродных материалов(УМ) (сажи: XC72 и Super P и нанотрубки) на кислородную реакцию (КР) в аprotонном электролите 0.25M $\text{LiClO}_4/\text{ДМСО}$.

Для успешного создания $\text{Li}-\text{O}_2$ источника тока (ИТ) с использованием аprotонного электролита, проводится широкий круг исследований, которые включают в себя изучение фундаментальных свойств отдельных компонентов системы и испытания в макетах $\text{Li}-\text{O}_2$ в условиях, приближенных к реальным. Основное внимание направлено на оптимизацию состава и структуры положительного электрода, на котором протекает КР, включающая реакцию восстановления и выделения кислорода. В качестве активного компонента применяют УМ, отличающиеся по своим свойствам [1]. Другим важным параметром, определяющим эффективность работы $\text{Li}-\text{O}_2$ источника тока, является электролит на основе аprotонного растворителя с химическими и термодинамическими характеристиками, обеспечивающими проводимость и подачу реагентов в зону реакции [1]. Известно [2], что ДМСО является перспективным кандидатом с точки зрения его применения в качестве электролита в $\text{Li}-\text{O}_2$ источнике тока. Задача настоящей работы состоит в выяснении влияния структуры УМ на кислородную реакцию в Li^+ содержащем аprotонном электролите на основе ДМСО с целью выбора наиболее эффективного УМ для положительного электрода в $\text{Li}-\text{O}_2$ ИТ.

Исследования проводили в модельных условиях (трехэлектродная ячейка) методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в широкой области потенциалов 2.0 \div 4.0 В (отн. Li/Li^+), при различных скоростях изменения потенциала в атмосфере аргона или кислорода в 0.25M $\text{LiClO}_4/\text{ДМСО}$. По ЦВА, измеренным в атмосфере аргона, оценивали состояние поверхности исследуемого материала и определяли диапазон потенциалов, соответствующий устойчивости электролита. Поляризационные кривые, характеризующие катодную и анодную составляющие КР, записывали в атмосфере O_2 . УМ наносили на

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00378 А.

поверхность дискового электрода в виде суспензии в количестве 0.10 мг/см². По ЦВА были рассчитаны характеристические параметры КР: величины удельного количества электричества на катодной и анодной составляющих ($\sum Q_k$, $\sum Q_A$, Кл/мг), их отношение ($\sum Q_A / \sum Q_k$, %), выражающее степень обратимости КР. Кроме того, определяли количество монослоёв образующегося пероксида лития $N_{[Li_2O_2]}$ при восстановлении O₂. Расчёт проводили с использованием $\sum Q_k$ и удельной величины $Q = 0.26$ (мКл/см²), соответствующей монослою пероксида лития (табл.) [3]. Представлены поляризационные кривые в тафелевских координатах ($\partial E / \partial \lg i$, мВ), с целью выяснения механизма восстановления кислорода в аprotонном электролите.

На рис.1а, б приведены ЦВА, записанные на УМ в атмосфере Ar(а) и O₂ (б). Наличие катодных и анодных максимумов в атмосфере кислорода свидетельствует о том, что катодное образование Li₂O₂ происходит только в присутствии кислорода, а анодный участок кривой соответствует его окислению согласно реакции:

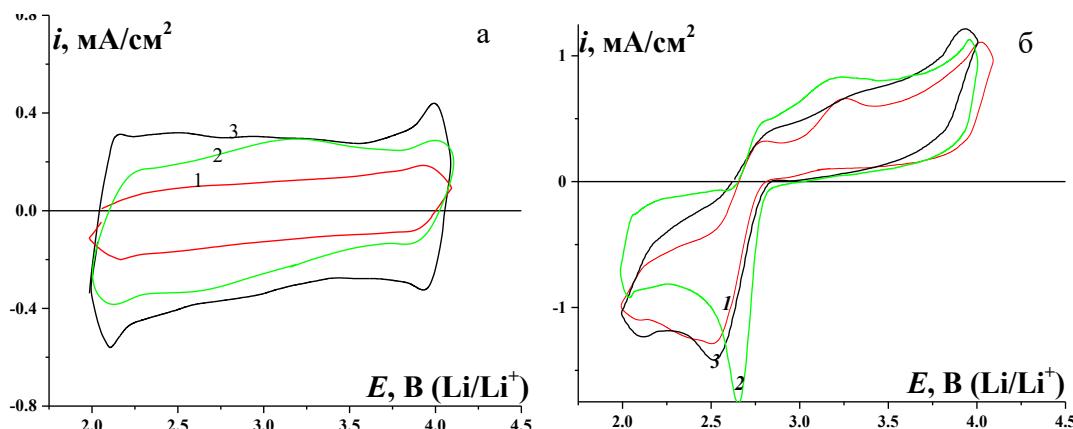
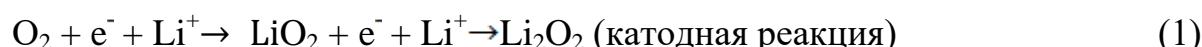


Рис. 1. ЦВА, записанные на исследуемых УМ: Super P (1), XC72 (2), УНТ (3); а- инертная атмосфера, б- атмосфера кислорода. Скорость изменения потенциала 0.1 В/с

Показано, при различной скорости изменения потенциала на Super P, имеющем наименьшую наружную поверхность среди исследуемых УМ, образуется наибольшее число монослоёв пероксида лития, при этом обратимость КР самая низкая (табл.). Для XC72 и УНТ значения характеристических параметров практически совпадают. Однако $\sum Q_k$ (табл., значения в скобках) и $N_{[Li_2O_2]}$ для УНТ немного выше. С увеличением скорости изменения потенциала $\sum Q_k$ и $N_{[Li_2O_2]}$ значительно

снижаются на всех УМ, при этом степень обратимости КР увеличивается, что может быть связано со снижением электрохимически доступной поверхности УМ и образованием меньшего количества Li_2O_2 .

Таблица. Влияние типа углеродного материала на электрохимические параметры кислородной реакции в аprotонном Li^+ -содержащем электролите на основе ДМСО. В скобках приведены величины $\sum Q_{\text{K}}$ (Кл/мг).

Параметры кислородной реакции	Тип углеродного материала					
	SuperP($S_{\text{нап.}}=58 \text{ м}^2/\text{г}$)		XC72($S_{\text{нап.}}=150 \text{ м}^2/\text{г}$)		УНТ($S_{\text{нап.}}=240 \text{ м}^2/\text{г}$)	
	Скорость изменения потенциала, В/с					
	0.002	0.05	0.002	0.05	0.002	0.05
$(\sum Q_{\text{A}}/\sum Q_{\text{K}}) \text{, \%}$	8.0 (2.5)	38 (0.24)	30.9 (1.1)	66 (0.15)	31.5(1.9)	60 (0.17)
$N_{[\text{Li}_2\text{O}_2]}$	18	2.0	1.70	0.23	2.70	0.20

В области потенциалов, близких к стационарному, величина наклонов на тафелевской зависимости для всех исследуемых материалов варьируется в пределах 100-130 мВ, что в рамках формальной электрохимической кинетики свидетельствует о замедленном переносе первого электрона. Увеличение наклона при высоких плотностях тока указывает на смену лимитирующей стадии, которая может быть связана с диффузией O_2 и ионов Li^+ в зону реакции. Согласно полученным результатам, в качестве активного материала положительного электрода наиболее перспективным является УНТ, характеризующийся высокими структурными и электрохимическими параметрами, а также более высокой коррозионной устойчивостью.

Литература

1. *Zhong Ma, Xianxia Yuan, Lin Li,Zi-Feng Ma,David P. Wilkinson, Lei Zhangand Juijun Zhang. A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium-air batteries.* Energy Environ. Sci., 2015, vol. 8, 2144—2198.
2. *Zhangquan Peng, Stefan A. Freunberger, Yuhui Chen, Peter G. Bruce.* A Reversible and Higher-Rate Li-O₂ Battery. Science,2012, vol. 337.
3. Трипачев О.В., Тарасевич М.Р., Малеева Е.А. Электрохимическая энергетика. 2011, 11(1), 11-17.

УДК 544.653.2/.3

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОРМА ЛИПИДОВ ОПРЕДЕЛЯЕТ ПУТЬ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ МЕМБРАНЫ ПРИ КРИТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ¹

Чекашкина К. В.¹, Фролов В.А.^{2,3}, Башкиров П.В.^{1,4}

¹ Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: ksenia.chekashkina@gmail.com

² Biophysics Unit (CSIC, UPV/EHU) and Department of Biochemistry and Molecular
Biology, University of The Basque Country, 48940, Spain, Leioa

³ IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011, Spain, Bilbao

⁴ ФГБУ ФНКЦ ФХМ ФМБА России, 119435, Москва, Малая Пироговская, д. 1а

Липидный бислой (ЛБ) представляет собой наноструктурированную конденсированную среду и является уникальным природным метаматериалом. Свойства ЛБ определяются структурой его компонентов, упорядоченных особым образом, и кардинально отличаются от свойств составляющих его компонентов. Одним из таких “приобретенных” макроскопических свойств является изгибная жесткость мембраны, которая для малых деформаций хорошо описывается в рамках линейно упругого приближения, предложенного в 70-х годах прошлого века. В тоже время существует целый класс клеточных процессов, в которых реализуется слияние/деление мембран, требующих генерации существенных изгибных деформаций (прекурсоров), приводящих к локальному нарушению бислойной структуры липидной мембраны – спонтанному образованию структур полуслияния/полуделения. Радиус кривизны таких структур сравним с толщиной липидного монослоя, кроме того, количество образующих их молекул весьма ограничено. Упругие свойства ЛБ при таких кривизнах на сегодняшний день изучены слабо, и применимость линейно-упругого приближения для их описания остается предметом диспута.

В данной работе мы формировали прекурсор деления мембраны, сжимая липидную цилиндрическую нанотрубку (НТ) с помощью ENTH домена белка эпсина или осмотического давления. Нами показано, что структура прекурсора деления мембраны сохраняла свойства линейно-упругого тела, характеризующегося модулем макроскопической изгибной жесткости. Большой изгибный стресс ЛБ прекурсора индуцировал появление мембранных дефектов, которые приводили к его топологической перестройке. При чем путь топологической перестройки мембраны определялся молекулярной геометрией липидов, из которых она состояла.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 15-14-00060.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ

«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

1. ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ АЛКИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА РЕЦЕП-ТОРНЫЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ ДИТИА-АЗА-КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕМИЦИАНИНОВ <i>Александрова А.В., Шокуров А.В., Арсланов В.В., Селектор С.Л.</i>	6
2. ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЕВ КОНДЕНСАТА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PBS С РАЗЛИЧНЫМИ ЛИГАНДАМИ <i>Александров А.Е., Тамеев А.Р.</i>	8
3. РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ АМИННОГО ТИПА В ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЯХ <i>Ануфриенко Е.П., Чалых А.Е.</i>	11
4. УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ β-ИМИДАЗОЛИЛПОРФИРИНОВ <i>Воронова Т.В., Бирин К.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</i>	13
5. ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА <i>Дудочкина Д.П., Матвеев В.В., Щербина А.А.</i>	15
6. ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ И МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ <i>Ермакова Е.В., Бессмертных-Лемён А.Г., Гиляр Р., Мейер М., Райтман О.А., Арсланов В.В.</i>	18
7. эпоксиаминные композиции, модифицированные Нитридом титана <i>Жаворонок Е.С., Панов А.В., Сенчихин И.Н.</i>	20
8. ПОЛУЧЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЕВ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ <i>Звягина А.И., Аверин А.А., Тамеев А.Р., Малов В.В., Баранчиков А.Е., Ежсов А.А., Гришанов Д.А., Ермакова Е.В., Арсланов В.В., Калинина М.А.</i>	21
9. ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ДИФИЛЬНОГО СПИРООКСАЗИНА В РАСТВОРАХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ <i>Ивахненко А.А., Волошин Н.А., Арсланов В.В., Райтман О.А.</i>	24
10. МОНОСЛОИ НА ОСНОВЕ НОВОГО ДИФИЛЬНОГО СПИРОПИРАНА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА <i>Ивахненко Д.А., Любимов А.В., Любимова Г.В., Зайченко Н.Л., Арсланов В.В., Райтман О.А.</i>	26

11. КОМПЛЕКСЫ СУЛЬФОКИСЛОТНЫМИ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ	ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИФЕНА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ	С ДЛЯ
<i>Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Некрасов А.А.</i> 28		
12. Pd(II)-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ- МИЯУРА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ АРИЛВИНИЛХЛОРИНОВ	<i>Кожемякин Г.Л., Беляев Е.С., Лонин И.С., Цивадзе А.Ю.</i>	30
13. РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРАУН-ЗАМЕЩЕННОГО БИС- ФТАЛОЦИАНИНАТА ЕВРОПИЯ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНОЙ СУБФАЗЫ32	<i>Кудинова Д.С., Шокуров А.В., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Арсланов В.В., Селектор С.Л.</i>	32
14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ СОБСТВЕННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДАВ ТОНКОЙ ПЛЁНКЕ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТА	<i>Малов В.В., Саранин Д.С., Тамеев А.Р.</i>	34
15. НОВЫЙ ТИП КРЕМНЕЗЕМНЫХ ЧАСТИЦ-КОНТЕЙНЕРОВ: ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НА ТЕМПЛАТЕ ИЗ ВЕЗИКУЛ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ДЕКАМЕТОКСИНА И ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЕГО ДЕСОРБЦИИ	<i>К.А. Наумова</i>	36
16. ФОТОРАЗРУШЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ БИСЛОЕВ СФИНГОМИЕЛИНА, СОДЕРЖАЩИХ ДИПРОПОКСИБАКТЕРИОПУРПУРИНИМИД	<i>Новак Д.Н., Шокуров А.В., Грин М.А., Арсланов В.В., Селектор С.Л.</i>	38
17. ЭМУЛЬСИОННЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОРФИРИНОВОГО МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА	<i>Нугманова А.Г., Мешков И.Н., Калинина М.А.</i>	40
18. ПОРФИРИНЫ, АННЕЛИРОВАННЫЕ С 5- И 6-ЧЛЕННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ	<i>Поддубная А.И., Бирин К.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</i>	42
19. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ИМИДАЗОЛИЛПОРФИРИНОВ	<i>Пупкова А.Д., Бирин К.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</i>	44
20. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ БЕЗЗАТРАВОЧНОГО СИНТЕЗА ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	<i>Салаватов Н.А.</i>	45
21. Пальмитат олигогексаметиленгуанидина – новый модификатор эпоксиных олигомеров	<i>Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С., Матвеев А.В., Урюпина О.Я., Родугин В.И.</i>	48
22. НОВЫЙ ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА ПОРФИРИНА ЦИНКА И СЛОИСТОГО ГИДРОКСОХЛОРИДА ЕВРОПИЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА		

<i>Соколов М.Р., Звягина А.И., Ширяев А.А., Аверин А.А., Япрынцев А.Д., Баранчиков А.Е., Калинина М.А.</i>	50
23. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ НОВОГО ТЕТРАФОСФОРИЛИРОВАННОГО ЦИКЛЕНА ПО ОТНОШЕНИЮ К БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫМ ПЕРЕХОДНЫМ МЕТАЛЛАМ <i>Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Иванова И.С., Соловьев В.П., Пятова Е.Н., Цивадзе А.Ю.</i>	52
24. СЛОЙ АКИВНОГО УГЛЯ С ПРИВИТЫМИ ПОЛИМЕРАМИ ИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭТАНОЛАМИНОВ НА ПЛЕНКЕ ИЗ ПВХ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТКАНЯХ <i>Шабанов М. П.</i>	55
25. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИТРАТА СЕРЕБРАДЛЯ СИНТЕЗА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ <i>Шабатин А.В., Шабатин В.П., Сенчихин И.Н.</i>	57
26. БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В ПОЛИСЛОЙНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИМИДА И ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА <i>Шепелева И.И., Шокуров А.В., Коновалова Н.В., Арсланов В.В., Селектор С.Л.</i>	60
27. ФИЗИКОХИМИЯ НАНОАЛМАЗА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ КАК НОСИТЕЛЯ В СИСТЕМАХ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ <i>Яковлев Р.Ю.</i>	62

СЕКЦИЯ

«ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА И АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ»

28. ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СВОЙСТВА МОНОСЛОЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe <i>Аль-Алави А.Ж., Чумаков А.С., Шинкаренко О.А., Беглецова Н.Н., Вениг С.Б., Глуховской Е.Г.</i>	66
29. РАСЧЁТ АДСОРБЦИИ И ПЛОТНОСТИ МЕТАНА В УГЛЕРОДНЫХ ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ <i>Анучин Н.М., Фомкин А.А., Анучин К.М.</i>	69
30. ФОРМИРОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В МИЦЕЛЛАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА	

<i>Беглецова Н.Н., Селифонова Е.И., Аль-Алвани А.Ж.К., Ермаков А.В., Чумаков А.С., Кузнецов Н.О., Гавриков М.В., Чернова Р.К., Глуховской Е.Г.</i>	70
31. ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CDSE МЕТОДОМ АНАЛИЗА ТУННЕЛЬНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ВАХ	
<i>Гавриков М.В., Кабанов В.Ф., Шмырев А.А., Глуховской Е.Г.</i>	73
32. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СПЕЦИФИКУ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЕВ АРАХИНОВОЙ КИСЛОТЫ	
<i>Qassime M.M.K., Горячева В.А., Al-Alwani A.J.K., Луговицкая Т.Н., Шиповская А.Б., Глуховской Е.Г.</i>	76
33. РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СМАЧИВАЮЩИХ ПЛЕНКАХ УГЛЕВОДОРОДОВ И АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРЕННОЙ ВОДЫ НА ИЗБЫТОЧНУЮ ЭНЕРГИЮ ПЛЕНОК	
<i>Емельяненко К.А.</i>	78
34. К ТЕРМОХИМИИ НАНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА	
<i>Спицын Б.В., Жевненко С.Н.</i>	80
35. АДСОРБЦИЯ МЕТАНА В МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ	
<i>Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Прибылов А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е.</i>	83
36. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И ШУНГИТНОЙ МАТРИЦЫ	
<i>Кулькова Т.А., Петухова Г.А., Буряк А.К.</i>	86
37. ОПИСАНИЕ СПЕКТРА ВРЕМЕН β_k-ПРОЦЕССА РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИЭТИЛЕНАХ РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ	
<i>Мазурина С.А., Ломовской В.А.</i>	87
38. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТАХ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ	
<i>Матюшин Д.Д., Милюшкин А.Л., Буряк А.К.</i>	90
39. ХРОМАТОГРАФИЯ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В ИДЕНТИФИКАЦИИ ПЕПТИДОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИНА И ЛЕЙЦИНА	92
<i>Милюшкин А.Л., Матюшин Д.Д., Буряк А.К.</i>	92
40. ФАЗОВАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ДЕТОНАЦИОННОЙ АЛМАЗСОДЕРЖАЩЕЙ ШИХТЫ	
<i>Овчинников-Лазарев М.А., Спицын Б.В.</i>	94
41. ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА	
<i>Попов Д.А.</i>	97
42. ПОЛУЧЕНИЕ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ ИЗ СМЕСИ АМИНОКИСЛОТ И ХЛОРИДА СЕРЕБРА В УСЛОВИЯХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ	

<i>Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С.</i>	100
43. ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «AL-2B» В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ <i>Рязанцева А.А.</i>	102
44. ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ВОДНЫХ СРЕД С ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ <i>Чулкова Е.В.</i>	105
45. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ПОД МОНОСЛОЕМ ЖИРНОЙ КИСЛОТЫ <i>Чумаков А.С., Ермаков А.В., Аммар Аль-Альвани Ж.К., Беглецова Н. Н., Шинкаренко О.А., Цветкова О.Ю., Селифонова Е.И., Глуховской Е.Г.</i>	107
46. ВЛИЯНИЕ рН СУБФАЗЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ МОНОСЛОЯ ПИРЕНБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ <i>Шинкаренко О.А., Чумаков А.С., Аль-Альвани А.Ж.К., Цветкова О.Ю., Глуховской Е.Г.</i>	109
47. АДСОРБЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАЗОВ В МОДЕЛЬНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОПОРИСТЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И УГЛЕВОДОРОДОВ <i>Школин А. В., Фомкин А. А.</i>	112

СЕКЦИЯ

«ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ, ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ И ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ КОРРОЗИИ И ОКИСЛЕНИЯ»

48. ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ТВЕРДЫХ CVD ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ β -W <i>Аванесян А.Г., Душик В.В., Рожсанский Н.В., Рыбкина Т.В.</i>	116
49. ФОРМИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЁВ 5-ТРИФОРМЕТИЛ-3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ НА МЕДИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ <i>Архипушкин И.А., Шихалиев Х.С., Казанский Л.П.</i>	118
50. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ NO_3^- НА МОНОКРИСТАЛЛАХ Pt(100) и Pt(111)В ПРИСУТСТВИИ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ Bi^{3+} В РАСТВОРЕ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ <i>Ботрякова И.Г.</i>	120
51. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФАТНО-ОКСАЛАТНЫХ РАСТВОРОВ Cr(III) В ПРИСУТСТВИИ КАПРОЛАКТАМА И АКРИЛАМИДА <i>Ветлугин Н.А., Глухов В.Г., Поляков Н.А.</i>	122

52. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСЛОЕВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ. СОВМЕЩЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО И ЦИКЛИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОГО МЕТОДОВ <i>Гладких Н.А., Петрунин М.А., Рыбкина А.А., Маршакова А.И.</i> 124
53. МОДИФИКАЦИЯ СУЛЬФИНИРОВАННЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ АЛЮМИНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ АДСОРБЦИЕЙ НА НЕЙ 5-ХЛОР-1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА <i>Графов О.Ю., Лукьянец Е.А., Казанский Л.П.</i> 127
54. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СПЛАВА Re-Ni, ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <i>Жуликов В.В., Гамбург Ю.Д.</i> 128
55. ЗАЩИТНЫЕ БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ 1441 <i>Корякин А.С., Кузенков Ю.А.</i> 130
56. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЗАЩИТЫ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ ИНГИБИТОРОМ КОРРОЗИИ КЛАССА ТРИАЗОЛОВ <i>Кузнецов Д.С., Фролова Л.В., Андреева Н.П., Макарычев Ю.Б., Авдеев Я.Г.</i> 131
57. ЗАЩИТА МЕДИ M1 ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ КАМЕРНЫМ СПОСОБОМ <i>Лучкин А.Ю., Андреев Н.Н., Гончарова О.А.</i> 133
58. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА УОТТСА <i>Наркевич Е.Н., Поляков Н.А.</i> 134
59. ЗАЩИТА МАГНИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ <i>Огородникова В.А., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П.</i> 136
60. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ЭТАНОЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ И СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ <i>Семилетов А.М.</i> 137
61. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ КОМПЛЕКСАМИ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ УСИЛЕНИЯ ЕЕ ПАССИВАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ <i>Чугунов Д.О., Чиркунов А.А.</i> 138
62. СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ CVD ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДА В α -W <i>Шапоренков А.А., Душик В.В., Рожсанский Н.В., Рыбкина Т.В.</i> 140
63. ЗАЩИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

Юрасова Е.Н., Авдеев Я.Г., Ваграмян Т.А. 142

**СЕКЦИЯ
«ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАДИОАКТИВНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ, РАДИОЭКОЛОГИЯ И
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ»**

64. МАКСОВИТ КАК МОДИФИКАТОР МАТЕРИАЛА ИНЖЕНЕРНОГО БАРЬЕРА	
<i>Андрющенко Н.Д.</i>	146
65. КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОКИСЛЕНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ ОРГАНИКИ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ АЭС	148
<i>Басиев А.А., Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Басиев А.Г.</i>	148
66. МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДОВ	
<i>Белова К.Ю., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Торопченова Е.С., Тюпина Е.А.</i>	151
67. РАЗРУШЕНИЕ РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ	
<i>Егорин А.М., Мисько Д.С., Калашникова А.М., Портнягин А.С., Токарь Э.А.</i>	154
68. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СТРОНЦИЯ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАРГАНЦА	
<i>Егорин А.М., Мисько Д.С., Калашникова А.М., Токарь Э.А.</i>	157
69. ПОЛУЧЕНИЕ «ЧИСТОГО» ГИДРОЗОЛЯ СЕРЕБРА, КАК ЭФФЕКТИВНОГО АНТИМИКРОБНОГО МАТЕРИАЛА	
<i>Еришов В.А., Абхалимов Е.В., Сафонов А.В., Еришов Б.Г.</i>	159
70. ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН НА ИХ СОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПО ОТНОШЕНИЮ К ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{233}U , ^{241}Am	
<i>Жаркова В.О., Еришова Я.Ю., Закусин С.В., Макаров А.В., Прядко А.В.</i>	162
71. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО ТРИТИЯ В КЛЕТКАХ РАСТЕНИЙ, ВЫРАЩЕННЫХ В АТМОСФЕРЕ НТО165	
<i>Звягинцева Т.А., Королева В.С., Сазонов А.Б.</i>	165
72. ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ СОРБЕНТОВ	
<i>Зеленин П.Г., Милютин В.В., Тюпина Е.А.</i>	168
73. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АНИОНИТОВ НА ПРИМЕРЕ ВП-1АП В НИТРАТНОЙ ФОРМ	
<i>Калистратова В.В., Родин А.В., Емельянов А.В., Милютин В.В.</i>	171
74. СТАБИЛИЗАЦИЯ ФОРМ ТЕХНЕЦИЯ ДЛЯ ДОЛГОВРЕМЕННОГО ХРАНЕНИЯ В ЦЕМЕНТНОМ КОМПАУНДЕ	
<i>Каморный Д.А., Сафонов А.В., Тюпина Е.А., Герман К.Э.</i>	174
75. ПОВЕДЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ НАНОФИЛЬТРАЦИИ	

<i>Каптаков В.О., Милутин В.В., Некрасова Н.А.</i>	176
76. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ФОРМЫ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛИН	
<i>Коневник Ю.В.</i>	178
77. ДИНАМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ – ТБФ – ФОРМАЛЬ n2 В ЭКСТРАКЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА	180
<i>Конников А.В., Тананаев И.Г.</i>	180
78. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДЕЙТЕРИЯ И ТРИТИЯ В МОЛЕКУЛАХ УГЛЕВОДОВ	
<i>Королева В.С., Звягинцева Т.А., Шестаков И.А., Сазонов А.Б.</i>	184
79. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ БЕНЗО-15-КРАУН-5 В ХЛОРОФОРМЕ С ЗАМЕЩЕННЫМИ УКСУСНЫМИ КИСЛОТАМИ	
<i>Краснова О.Г., Левина А.В., Костикова Г.В., Григорьев М.С., Жилов В.И.</i>	187
80. АКТИНОМЕТРИЯ ИМПУЛЬСНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СПЛОШНОГО СПЕКТРА КОМПЛЕКСАМИ ОКСАЛАТА УРАНИЛА	
<i>Левичев Н.А., Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Еришов Б.Г.</i>	189
81. Экстракция СКАНДИЯ ТетраОктилДиГликольамидом ИЗ азотнокислых растворов	
<i>Мальцева И.Е., Горшков Д.М., Костикова Г.В.</i>	190
82. ПРОДУКТЫ РАДИОЛИЗА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТОДГА В 1-ДЕКАНОЛЕ С ИЗОПАР-М И ТОДГА В 1-НОНАНОЛЕ С ИЗОПАР-М	
193	
<i>Никитина Ю.В., Кадыко М.И., Белова Е.В.</i>	193
83. ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ АКТИНИДОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕНИТРАЦИЕЙ ИХ АЗОТНOKИСЛЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ	
<i>Пилищенко К.С., Куляко Ю.М., Трофимов Т.И.</i>	196
84. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Cs ₂ O НА BaO НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ НАТРИЙ АЛЮМО-ЖЕЛЕЗО ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ	
<i>Прусаков И.Л., Стефановский С.В.</i>	197
85. ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЗРЫВОПОЖАРОБЕЗОПАСНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	
<i>Родин А.В.</i>	200
86. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ПО РАЗЛИЧНЫМ МИНЕРАЛЬНЫМ ФАЗАМ ПОРОД В ЗОНЕ ЭКЗОКОНТАКТА НИЖНЕКАНСКОГО ГРАНИТОИДНОГО МАССИВА	
<i>Родионова А.А., Петров В.Г., Власова И.Э., Калмыков С.Н., Полуэктов В.В., Петров В.А., Хаммер Й.Р.</i>	202
87. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ Cs(I) НА ГЛИНАХ	
<i>Семенкова А.С., Романчук А.Ю., Крупская В.В., Закусин С.В., Верма П.К., Калмыков С.Н.</i>	205

88. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АМИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РАЗБАВИТЕЛЯХ F-3 и FS-13 <i>Скворцов И.В., Калистратова В.В., Белова Е.В.</i>	207
89. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДОВ ОТХОДОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ИХ ИММОБИЛИЗАЦИИ <i>Скворцов М.В., Стефановская О.И., Стефановский С.В.</i>	210
90. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФЕРРИЦИАНИД-ИОНОВ ВОДОРОДОМ: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ <i>Соловьев Р.Д., Абрамчук Н.В., Якимова Е.Е., Еришов Б.Г.</i>	213
91. НОВЫЕ ТРИХЛОРАЦЕТАТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА И НЕПТУНИЛА <i>Уханов А.С., Савченков А.В., Пушкин Д.В., Григорьев М.С., Федосеев А.М., Сережкин В.Н.</i>	214

**СЕКЦИЯ
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

92. ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В СЛАБОКИСЛОМ РАСТВОРЕ НА ЭЛЕКТРОДЕ С КАТАЛИЗАТОРОМ НА ОСНОВЕ САЖИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛОТОМ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ <i>Аркадьева И.Н., Богдановская В.А., Василенко В.А., Фокина Е.А., Кольцова Э.М., Малеева Е.А.</i>	217
93. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТОДНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПОТЕРИ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА H ₂ -ВОЗДУХ <i>Бирюков Г.М., Богдановская В.А., Филимонов В.Я., Кузов А.В., Радина М.В., Осина М.А.</i>	220
94. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА УНТ С РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ <i>Васильев Е.Е., Богдановская В.А., Радина М.В., Новиков В.Т.</i>	223
95. УПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ МЕМБРАНЫ РЕГУЛИРУЮТ ТРАНСМЕМБРАННУЮ ДИМЕРИЗАЦИЮ ГРАМИЦИДИНА И ЕГО ЛАТЕРАЛЬНУЮ КЛАСТЕРИЗАЦИЮ <i>Кондрашов О.В., Галимзянов Т.Р., Акимов С.А.</i>	226
96. ВЛИЯНИЕ ЛИЗОФОРМ ЛИПИДОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ДОМЕНОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ <i>Краснобаев В.Д., Акимов С.А., Батищев О.В.</i>	228

97. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА НАТРИЯ И ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА	
<u>Кузьмина А.А., Гаврилин И.М., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Стенина И.А.</u>	229
98. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМООРГАНИЗАЦИИ БЕЛКОВОГО КАРКАСА ВИРУСА ГРИППА НА МОДЕЛИ ГИГАНТСКИХ ОДНОСЛОЙНЫХ ВЕЗИКУЛ	
<u>Люшняк А.С., Акимов С.А., Батищев О.В.</u>	231
99. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ИСКРИВЛЕННОМ ЛИПИДНОМ БИСЛОЕ	
<u>Романов С. А., Башкиров П.В., Кузьмин П.И., Чекашкина К.В.</u>	232
100. КИНЕТИКА КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ НА ПОЛОЖИТЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ Li-O ₂ АККУМУЛЯТОРА С АПРОТОННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ	
<u>Синенко Г.Д., Корчагин О.В.</u>	233
101. «ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ В Li ⁺ СОДЕРЖАЩЕМ АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ДМСО»	236
<u>Панченко Н.В., Богдановская В.А., Новиков В.Т., Радина М.В.</u>	236
102. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОРМА ЛИПИДОВ ОПРЕДЕЛЯЕТ ПУТЬ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ МЕМБРАНЫ ПРИ КРИТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ	
<u>Чекашкина К. В., Фролов В.А., Башкиров П.В.</u>	239

ФИЗИКОХИМИЯ – 2017: XII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 5-7 декабря, 2017. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2017. – 250с. ISBN 978-5-4465-1598-1

ISBN 978-5-4465-1598-1



9 785446 515981 >

Подписано в печать 01.12.2017 г.

Формат 60x84

Усл. печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 11,0. Тираж 100 экз.

Заказ № 30

Отпечатано в Федеральном
государственном бюджетном учреждение науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук