

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

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

**ФИЗИКОХИМИЯ – 2020**

**4-11 декабря 2020**



**Тезисы докладов**



*Москва*



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

ХV КОНФЕРЕНЦИЯ  
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ  
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН

**ФИЗИКОХИМИЯ – 2020**

4 – 11 декабря 2020

**Тезисы докладов**

Москва 2020

УДК 544  
ББК 24.5  
Ф50

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

**Ф50 ФИЗИКОХИМИЯ – 2020: XV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 4-11 декабря, 2020. Сборник тезисов докладов.** – М.: ИФХЭ РАН, 2020. – 175с. ISBN 978-5-4465-3105-9

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, II и III 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

**Председатель конференции**

академик А.Ю. Цивадзе

**Заместители председателя:**

член-корреспондент РАН А.К. Буряк  
академик РАН Л.Б. Бойнович  
член-корреспондент РАН Б.Г. Ершов  
д.х.н. В.Н. Андреев  
к.ф.-м.н. О.В. Батищев  
д.х.н. В.А. Котенев  
д.х.н. Ю.И. Кузнецов

**СЕКЦИЯ**  
**«ОБЪЕДИНЕННАЯ СЕКЦИЯ КАНДИДАТОВ НАУК»**

*Председатель секции –  
академик А.Ю. Цивадзе*

*Ученый секретарь –  
Т.А. Кулькова*

УДК 544.032

**ЗАРЯДОВАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ И МЕТАСТАБИЛЬНОЕ  
СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЗАРЯЖЕННОЙ ПРОВОДЯЩЕЙ  
КАПЛИ ПРИ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИИ ЖИДКОСТИ****Самухина Ю.В.**

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-  
спектрометрии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [juliesam2008@mail.ru](mailto:juliesam2008@mail.ru)*

В данной работе рассмотрены критерии неустойчивости и распада жидких проводящих капель в процессе электрораспыления. Продемонстрированы некоторые формы искажения жидкой капли от сферической для случая превышения критерия устойчивости Рэлея. В результате анализа развития зарядовой неустойчивости показана возможность существования квазиустойчивого состояния в процессе распада жидкой капли в области неустойчивости согласно критерию Рэлея.

In this study the criteria of instability and decay of liquid conducting droplets in the process of electrospray are considered. Some forms of distortion of a liquid drop from a spherical one for the case of exceeding the Rayleigh stability criterion are demonstrated. As a result of the analysis of the development of charge instability, the possibility of the existence of a metastable equilibrium during the decay of a liquid drop in the region of instability according to the Rayleigh criterion is shown.

На сегодняшний день анализ органических и биоорганических молекул имеет актуальное значение для различных направлений в химии, биологии, физики и современной технологии. Например, в целях подбора оптимальной концентрации лекарственных средств [1]; для поиска и выявления биомаркеров патологических состояний в медицине [2]; в области протеомики, предметом изучения которой является белковый состав биологических объектов [3]; для исследования катализа [4] и в других областях. Решение данных задач обеспечивается методами масс-спектрометрии, обладающими высокой чувствительностью и возможностью получения структурной информации. Однако при анализе нелетучих, термолабильных соединений, к которым относится большинство веществ биоорганического происхождения (например, пептиды и белки) возникают трудности, связанные с невозможностью перевести молекулы в газовую фазу без разрушения ковалентных связей. В таких случаях необходимым является применение неразрушающих методов испарения и ионизации веществ в масс-спектрометре. Для этого

используются методы "мягкой" ионизации, одним из которых является метод электрораспыления [5].

Изучен характер зависимости поверхностной плотности сил от параметра Рэлея, равного отношению удвоенной энергии кулоновского взаимодействия к энергии поверхностного натяжения. В работе проведен энергетический анализ зарядовой неустойчивости, основанный на рассмотрении свободной энергии заряженной капли в начальном состоянии и в конечном состоянии, которое обусловлено развитием неустойчивости. Исследовано изменение энергии проводящей капли искаженной от сферической формы в зависимости от заряда, сообщенного капле, и формы капли.

В результате анализа развития зарядовой неустойчивости получен новый результат: найдена новая несферическая форма капли, для которой процесс распада будет очень медленным, а величина изменения энергии будет практически равна нулю.

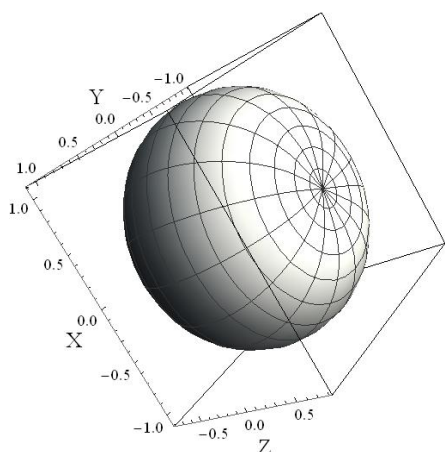


Рис. 1. 3D график формы искажённой от сферической капли, находящейся в квазистабильном состоянии.

### Литература

1. *McShane A. J., Bunch D. R., Wang S.* Therapeutic drug monitoring of immunosuppressants by liquid chromatography–mass spectrometry // *Clinica Chimica Acta*. 2016. V. 454. P.1-5.
2. *Haouala A. et al.* Therapeutic drug monitoring of the new targeted anticancer agents imatinib, nilotinib, dasatinib, sunitinib, sorafenib and lapatinib by LC tandem mass spectrometry // *Journal of Chromatography B*. 2009. V. 877. №. 22. P. 1982-1996.
3. *Conrotto P., Souchelnytskyi S.* Proteomic approaches in biological and medical sciences: principles and applications // *Exp. Oncol.* 2008. V. 30. No. 3. P. 171–180.
4. *Schröder D.* Applications of Electrospray Ionization Mass Spectrometry in Mechanistic Studies and Catalysis Research // *Accounts of Chemical Research*. 2012. №45 (9). C. 1521-1532.
5. *Kearle P., Verkerk U.H.* // *Mass Spectrom. Rev.* 2009. V. 28. P. 898–917.

УДК 620.197.3

**ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16****Семилетов А.М.**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [semal1990@mail.ru](mailto:semal1990@mail.ru)*

Рассмотрены возможности защиты алюминиевого сплава Д16 органическими ингибиторами. Защитная способность получаемых слоев оценена электрохимическими методами и коррозионными испытаниями. Эффективность обработки сплава Д16 в водных растворах ингибиторов соотнесена с защитной способностью хроматных пленок.

The possibilities of protecting the aluminum alloy D16 with organic corrosion inhibitors are considered. The protective ability of the obtained layers was evaluated by electrochemical methods and corrosion tests. The efficiency of passivation alloy D16 in aqueous solutions of inhibitors is correlated with the protective capacity of chromate films.

В настоящее время, для предотвращения преждевременного разрушения алюминиевых сплавов широко используются конверсионные и лакокрасочные покрытия. Традиционные методы подготовки поверхности алюминия и его сплавов перед нанесением покрытий основаны на применении соединений Cr (VI). Однако в виду высокой токсичности хроматов им на смену пришли бесхроматные технологии, в которых ингибиторами коррозии (ИК) применяют молибдаты, перманганаты и органические ИК. Во многих случаях применение органических ИК не только превосходят по экологической безопасности токсичные хроматы, но и обеспечивают гораздо лучшую защиту.

Цель настоящей работы изучить возможность защиты от атмосферной коррозии алюминиевого сплава Д16 тонкими покрытиями, нанесенными из водных растворов органических ИК, и сравнить их эффективность с хроматной пассивацией. Предложен смесевой ИК, являющийся композицией олеилсаркозината и флюфенамината натрия. Согласно результатам РФЭС исследований при адсорбции ОСН и ФФН формируется монослойное покрытие (2-3 нм), прочно связанное с поверхностью. Высокая эффективность композиции может быть связана с образованием более толстых пленок толщиной 18÷20 нм.



УДК 544 + 541.117

**КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НИТРАТА СЕРЕБРА И  
АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО ПРЕПАРАТА ДИОКСИДИНА****Шабатин А.В.<sup>1</sup>, Соловьев А.В.<sup>2</sup>, Морозов Ю.Н.<sup>2</sup>, Шабатина Т.И.<sup>2</sup>**<sup>1</sup> *Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,**119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [5dr.on5@mail.ru](mailto:5dr.on5@mail.ru)*<sup>2</sup> *Лаборатория химии низких температур, МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.*

Нитрат серебра получен путем криохимической сушки водных растворов различной концентрации, изучены его физикохимические свойства в зависимости от концентрации. Криохимической модификацией методом сублимации – совместной низкотемпературной конденсации с углекислым газом получены наноформы диоксидина, фазовый состав которых зависит от величины потока газа-носителя.

Silver nitrate was obtained by cryochemical freeze drying technique of aqueous solutions of various salt concentrations; physicochemical properties of the samples were studied depending on the concentration. Cryochemical modification of dioxidine by the method of sublimation - joint low-temperature condensation with carbon dioxide produced drug nanoforms, the phase composition of which depended on the carrier gas flow.

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, особенно когда исследуемое вещество является медицинским препаратом. Следует учесть также эффект полиморфизма, потому что от фазового состава полученного материала зависят не только физикохимические свойства (температура плавления, плотность, термодинамическая стабильность, скорость растворения), но и терапевтические характеристики вещества.

В качестве исходного сырья для синтеза криомодифицированного нитрата серебра использовали 1-16 % водные растворы нитрата серебра (ч.д.а., Merck), для которых была проведена лиофильная сушка. В результате криосинтеза получены белые порошки с насыпной массой от  $\approx 0.045$  г/см<sup>3</sup> до  $\approx 0.364$  г/см<sup>3</sup>. Синтезированный нитрат серебра обладает

мономодальным пиком плавления при 210 °С, обладает летучестью в низком вакууме, а также повышенной скоростью растворения в различных растворителях по сравнению с исходным нитратом серебра, который имеет несколько максимумов на пике плавления и не обладает летучестью.

Криохимической модификацией методом сублимации – совместной низкотемпературной конденсации с углекислым газом получены наноформы диоксида, идентичные по химическому составу исходному фармакопейному диоксиду (согласно данным УФ/Вид-спектрофотометрии), но отличные по твердофазной структуре. Для сублимации исходного фармакопейного диоксида (98.9%, ООО «МирФарм») использовали специальные сеточные сублиматоры, конструкция которых описана в патенте [1]. В качестве газа – носителя использовали углекислый газ, поток которого был единственным изменяемым параметром синтеза.

**Структурно-размерные характеристики  
криохимически модифицированного диоксида**

| Расход<br>CO <sub>2</sub> ,<br>л/ч | Поток CO <sub>2</sub> ,<br>молекул*с <sup>-1</sup> *см <sup>-2</sup> *10 <sup>-16</sup> | Отношение<br>потоков<br>диоксид/CO <sub>2</sub> | Фазовый<br>состав | Удельная<br>поверхность,<br>S/m, м <sup>2</sup> /г | Средний<br>размер<br>частиц, нм |
|------------------------------------|---|---|-------------------|--|---------------------------------|
| 0                                  | 0,0   | 0   | T:H = 7:1         | 9,6  | 414±80                          |
| 0,2                                | 1,4   | 1,85  | T:M = 2:1         | 33   | 120±24                          |
| 0,45                               | 3,1   | 4,16  | T:M = 1 : 1       | 34   | 118±23                          |
| 1,00                               | 7,0   | 9,24  | T:M = 1 : 1,5     | 37   | 108±22                          |
| 1,5                                | 10,5  | 13,88   |                   | 43   | 93±20                           |
| 4,5                                | 31,4  | 41,63   | T: ? = 3:2        | 71   | 56±11                           |
| 7,5                                | 52,3  | 69,40   |                   | 71   | 56±11                           |
| 10,0                               | 69,7  | 92,50   | T: ? = 3:2        | 78   | 51±10                           |

По данным порошкового рентгенофазового анализа (п-РФА) фазовый состав получаемых образцов зависит от величины потока газа-носителя CO<sub>2</sub>. Обнаружено, что образцы, полученные при высоких значениях потока газа-носителя, содержат новую не идентифицированную кристаллическую фазу, при этом увеличение потока газа – носителя - CO<sub>2</sub> приводит к закономерному уменьшению среднего размера частиц препарата. Скорость растворения в воде модифицированного диоксида превышает таковую у исходного в 8 - 14 раз.

### Литература

1. В.С. Комаров, С.П. Михалев, Ю.Н. Морозов, Г.Б. Сергеев, Способ сублимации труднолетучих органических соединений, патент РФ № 2295511, Патент РФ № 2295511 от 30.12.2005.

УДК 543.544; 543.63

**ПОИСК НОВЫХ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-  
ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА КОМПЛЕКСОМ  
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ  
МЕТОДОВ**

**Шолохова А.Ю.**

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и  
хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [shonastya@yandex.ru](mailto:shonastya@yandex.ru)*

Для построения структуры продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в работе использованы одномерная и двумерная газовая хромато-масс-спектрометрия и методы машинного обучения.

1D and 2D gas chromatography and machine learning methods were used for the search for transformation products of 1,1-dimethylhydrazine.

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) используется в качестве горючего в ракетно-космической отрасли, однако является высоко токсичным веществом. Применение НДМГ неизбежно приводит к попаданию токсичных компонентов в окружающую среду, что требует постоянного контроля за его содержанием и содержанием продуктов трансформации.

Хроматография и масс-спектрометрия традиционно используются для определения НДМГ и продуктов его трансформации. Однако из-за сложности объекта исследования, во многих случаях структурная формула конкретного соединения присваивается без достоверного подтверждения.

В работе с использованием методов газовой хроматографии (ГХ-МС) и двумерной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ×ГХ-МС) произведен поиск продуктов трансформации НДМГ; разработаны подходы к газохроматографическому нецелевому анализу сложных смесей с использованием методов машинного обучения.

Идентификация продуктов трансформации проводилась на основе масс-спектров, полученных в режиме ионизации электронами, химической ионизации и с учетом индексов удерживания. Однако экспериментальные масс-спектры собраны и доступны только для несколько сотен тысяч соединений. Так, в NIST 2017 всего 267736 молекул, из них количество соединений, для которых доступен экспериментальный индекс удерживания составляет 99400. Для ряда соединений, которые являются описанными в литературе продуктами трансформации, не только

отсутствует экспериментальный индекс удерживания, но некоторые соединения с установленной структурой даже отсутствуют в PubChem. Для предсказания индексов удерживания использовали глубокую сверточную нейронную сеть и градиентный бустинг [1, 2]. Сверточная нейронная сеть, позволяющая оценивать индекс удерживания использует прямую обработку строки SMILES. Используемая модель имеет производительность, которая лучше, чем у других современных моделей QSRR, обладает хорошей универсальностью и способна работать с различными наборами соединений. Градиентный бустинг основан на деревьях решений, последовательно корректирующих результаты друг друга.

Одной из важных проблем при анализе сложной смеси является разделение компонентов, поэтому был использован метод ГХ×ГХ, который позволяет проводить разделение на двух колонках и разделять соединения не только по температуре кипения, но и по полярности. Метод ГХ×ГХ-МС позволил разделить соединения, которые в режиме ГХ-МС разделить невозможно. Показаны примеры разделения соединений по полярности, которые в условиях одномерной газовой хроматографии соэлюируются.

Поиск кандидатов по базе данных является неотъемлемой составляющей ГХ-МС. Однако поиск по базе данных в ряде случаев приводит к неверной структуре, даже если определяемое соединение содержится в базе МС-данных. Авторами использована глубокая сверточная нейронная сеть для повышения точности алгоритма поиска по базе данных. Используемый алгоритм поиска по базе данных масс-спектров NIST с использованием глубокой сверточной нейронной сети позволяет сократить долю неверных идентификаций по сравнению с используемыми в настоящее время методами. Дополнительно выбран оптимальный способ учета индекса удерживания при поиске по библиотеке.

В работе проведен поиск продуктов трансформации НДМГ, образующихся при длительном хранении промывных вод топливных баков, в которых хранилось топливо, методами газовой хроматографии, масс-спектрометрии и методами машинного обучения.

### Литература

1. *Matyushin D. D., Sholokhova A. Y., Buryak A. K.* //Journal of Chromatography A. 2019. P. 460395.
2. *Matyushin D. D., Sholokhova A. Y., Buryak A. K.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 6. С. 630-635.

**СЕКЦИЯ**  
**«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И**  
**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»**

*Председатель секции –  
академик А.Ю. Цивадзе*

*Ученый секретарь –  
д.х.н. В.А. Котенев*

УДК 537.9

**ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ  
ПОРФИРИНАТА МЕДИ(II)<sup>1</sup>****Александров А.Е., Чернядьев А.Ю., Тамеев А.Р., Цивадзе А.Ю.**

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах  
Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [alexeyalex93@mail.com](mailto:alexeyalex93@mail.com)*

Исследованы характеристики прыжкового транспорта электронов и дырок в слоях флуоренил-порфирина меди(II) субмикронной толщины. Подвижность носителей заряда в случае стационарного тока в отсутствие захвата в ловушки на 2 - 3 порядка величины превышает подвижность неравновесных носителей заряда, претерпевающих захват в ловушки в переходном токе. Подвижность носителей заряда, имеющая высокое для органических полупроводников значение  $5.6 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ , ставит фоточувствительный флуоренил-порфирилат меди (II) в ряд перспективных материалов для современной оптоэлектроники.

The characteristics of the hopping transport of electrons and holes in fluorene-substituted copper(II) porphyrinate layers of submicron thickness have been studied. The mobility of charge carriers for a steady state current in the trap free regime is 2 - 3 orders of magnitude is higher than that for nonequilibrium charge carriers undergoing trapping in traps in a transient current. The obtained charge carrier mobility of  $5.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , which is a high value for organic semiconductors, makes photosensitive fluorene-substituted copper(II) porphyrinate one of the promising materials for modern optoelectronics.

Низкомолекулярные соединения привлекательны для применения в разработках тонкослойных электронных устройств благодаря их простому синтезу и очистке, четко определенной структуре, монодисперсности и возможности относительно легкого управления электронными свойствами.

С целью выяснения перспективности применения флуоренил-порфирилат меди (II) (Рис. 1) в роли фотоактивного материала в фотоэлектрических устройствах, таких как светодиод (СД), фотодиод (ФД), солнечный элемент (СЭ), были исследованы зарядо-транспортные характеристики их пленок толщиной 100 нм в разных режимах протекания тока. В диодной структуре (электрод ИТО)/порфирин/(электрод Al) были измерены вольт-амперные характеристики стационарного тока, включая

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 075-15-2020-779).

режим тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) [1]. В другом подходе, применяемом также для диодной структуры, были измерены переходные токи при линейном росте напряжения. Этот режим тока в литературе известен как метод CELIV (carrier extraction by linearly increasing voltage) [2]. Метод CELIV связан с движением неравновесных носителей заряда, испытывающих многократный захват и освобождение из ловушек в процессе дрейфа.

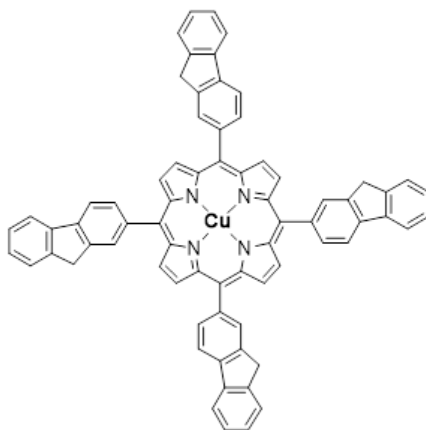


Рис. 1. Структура флуоренил-порфирина меди (II).

В докладе обсуждаются полученные характеристики прыжкового транспорта электронов и дырок в слоях. Подвижность носителей заряда в случае стационарного тока в отсутствие захвата в ловушки на 2 - 3 порядка величины превышает подвижность неравновесных носителей заряда, претерпевающих захват в ловушки. Подвижность носителей заряда в режиме ТОПЗ имеет высокое для органических полупроводников значение  $5.6 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ . В связи с тем, что в устройствах СД, ФД, СЭ рабочий режим тока совпадает или близок к режиму ТОПЗ, полученные характеристики ставят фоточувствительный флуоренил-порфирилат меди (II) в ряд перспективных материалов для современной оптоэлектроники.

### Литература

1. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах // М.: Мир. – 1973 – С.416.
2. Juska G., Arlauskas K., Viliunas M. Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V.84, No.21. – P.4946-4949.

УДК 541.18

# ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ РТУТИ НА СТРУКТУРУ МОНОСЛОЯ КРАУН-СОДЕРЖАЩЕГО ГЕМИЦИАНИНОВОГО ХРОМОИОНОФОРА<sup>1</sup>

**Александрова А.В.<sup>1</sup>, Шокуров А.В.<sup>1</sup>, Бакиров А.В.<sup>2</sup>, Щербина М.А.<sup>2</sup>,  
Селектор С.Л.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [aleksandrova872@gmail.com](mailto:aleksandrova872@gmail.com)

<sup>2</sup> ИСПМ РАН, 117393, Москва, Профсоюзная улица, д.70

В настоящей работе исследуется влияние ионов ртути на надмолекулярную структуру монослоя Ленгмюра дифильного гемидицианинового хромоионофора при их взаимодействии на границе раздела воздух/вода.

In this work, we investigate the effect of mercury ions on the supramolecular structure of the Langmuir monolayer of an amphiphilic hemicyanine chromoionophore during their interaction at the air / water interface.

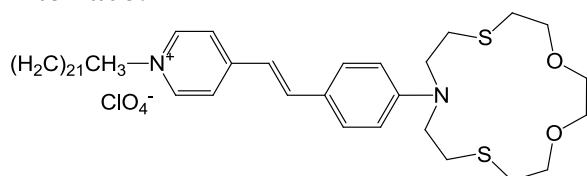


РИС. 1. ГЕМИЦИАНИНОВЫЙ ХРОМОИОНОФОР MOLC

Ионы тяжелых металлов относятся к одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Поступление даже небольшого количества тяжелого металла в организм человека приводит к серьезным

проблемам со здоровьем. Поэтому детектирование катионов тяжелых металлов в водных средах является актуальным направлением современной сенсорики. Исследуемый в данной работе дитиа-аза-краун-содержащий гемидицианиновый хромоионофор (MolC) (Рис. 1) способен селективно связывать катионы ртути в воде.

В настоящей работе с помощью *in situ* электронной спектроскопии поглощения при отражении и рентгеновской рефлектометрии исследуется влияние аналита (иона ртути) на надмолекулярную структуру предварительно сжатого монослоя Ленгмюра дитиа-аза-краун-замещённого гемидицианинового хромоионофора при их взаимодействии на границе раздела воздух/вода. Показано, что при низких концентрациях аналита ионы  $Hg^{2+}$  не способны образовывать комплексы с ионофорными краун-эфирными группами сжатого монослоя, сформированного на воде, и не нарушают организацию такого монослоя. Однако, достаточно высокие

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-20268)



концентрации ионов ртути в субфазе приводят к существенному изменению его структуры. Супрамолекулярная архитектура монослоя приобретает вид, идентичный тому, который наблюдается в случае связывания аналита с монослоем, предорганизованным катионами бария. Представленное исследование дает дополнительное понимание феномена такой предорганизации.

Продemonстрировано, что формирование монослоя  $\text{MolC}$  на субфазе, содержащей катионы бария, обеспечивает существенное снижение порога чувствительности монослоев по отношению к катионам ртути. Методом стоячих рентгеновских волн впервые получено прямое подтверждение того, что катионы бария не локализуются в сформированном монослое, а остаются в субфазе, в то время как катионы ртути из субфазы накапливаются в монослое за счет комплексообразования. Фундаментальное понимание механизмов такого супрамолекулярного подхода к предорганизации позволит разрабатывать и создавать более чувствительные датчики на катионы тяжёлых металлов.

УДК 546.05

**НОВАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА КАТИОННЫХ  
ФТАЛОЦИАНИНОВ — ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ  
ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ аФДТ<sup>1</sup>****Бунин Д.А.<sup>1</sup>, Мартынов А.Г.<sup>1</sup>, Сафонова Е.А.<sup>1</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>,  
Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [bunin\\_dm@mail.ru](mailto:bunin_dm@mail.ru)  
<sup>2</sup>ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31; e-mail: [yulia@igic.ras.ru](mailto:yulia@igic.ras.ru)

С использованием реакции восстановительного аминирования  $\alpha$ - и  $\beta$ -(*n*-формилфенокси)-фталонитрилов впервые получены катионные водорастворимые производные фталоцианината цинка. Исследованы фотофизические свойства синтезированных комплексов.

Novel cationic derivatives of zinc phthalocyaninate were synthesized *via* the reductive amination of  $\alpha$  - and  $\beta$ -(*p*-formylphenoxy)-phthalonitriles. Photophysical properties of complexes were investigated.

Среди различных видов терапии бактериальных заболеваний *антибактериальная фотодинамическая терапия* (аФДТ, [1]) обладает рядом преимуществ, важнейшим из которых является то, что у микроорганизмов не может появиться резистентность при применении ФДТ в отличие от антибиотикотерапии.

По ряду причин, в качестве фотосенсибилизаторов для аФДТ перспективны фталоцианины, замещенные катионными группами [2]. В роли последних могут выступать кватернизованные аминогруппы. В настоящей работе нами предложен новый синтетический путь получения катионных фталоцианинов.

Впервые применена оригинальная стратегия получения предшественников катионных фталоцианинов из  $\alpha$ - и  $\beta$ -(*n*-формилфенокси)-фталонитрилов с использованием реакции восстановительного аминирования (*Рис. 1*). Далее, последовательно путем темплатной конденсации в присутствии ацетата цинка и реакции кватернизации с выходами 52 и 55 % получены  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещенные фталоцианинаты цинка  $\text{Zn}[(\alpha\text{-ArO})_4\text{Pc}]^{4+}$  и  $\text{Zn}[(\beta\text{-ArO})_4\text{Pc}]^{4+}$  (*Рис. 1*).

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №19-13-00410.

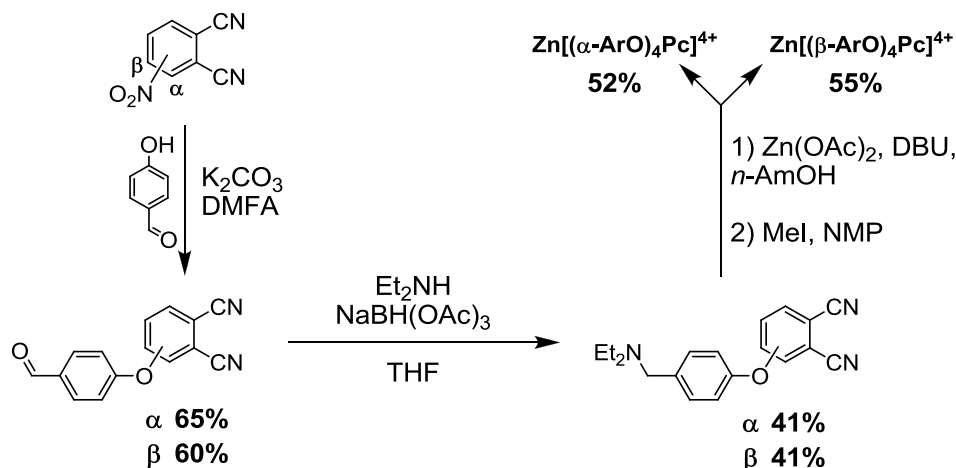
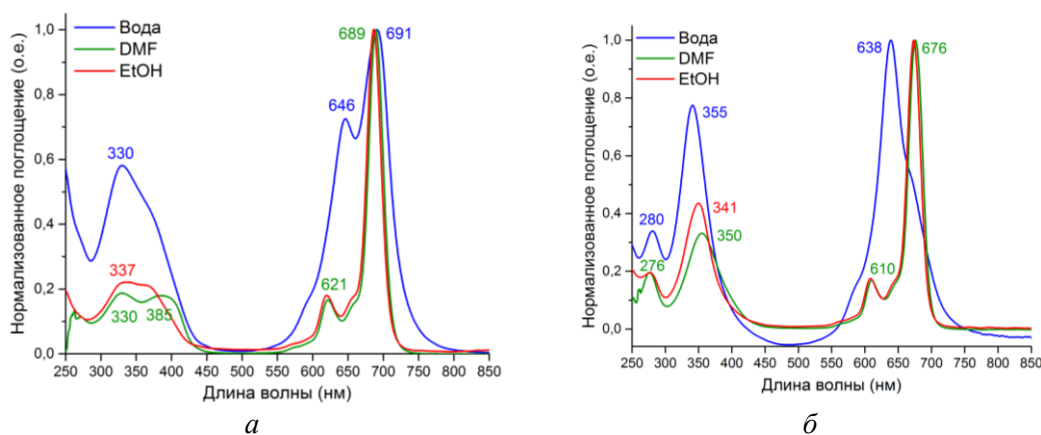


Рис. 1. Схема синтеза катионных производных фталоцианинов.

Для комплексов  $\text{Zn}[(\alpha\text{-ArO})_4\text{Pc}]^{4+}$  и  $\text{Zn}[(\beta\text{-ArO})_4\text{Pc}]^{4+}$  продемонстрирована возможность генерации синглетного кислорода с квантовыми выходами 45% и 55% в ДМСО при длине волны 675 нм. Также, комплексы умеренно растворяются в воде, что важно для потенциального терапевтического применения, при этом в водных растворах комплекс  $\text{Zn}[(\alpha\text{-ArO})_4\text{Pc}]^{4+}$  агрегирован в меньшей степени по сравнению с  $\text{Zn}[(\beta\text{-ArO})_4\text{Pc}]^{4+}$  (Рис. 2).


 Рис. 2. Электронные спектры поглощения в различных растворителях для (а) –  $\text{Zn}[(\alpha\text{-ArO})_4\text{Pc}]^{4+}$  и (б) –  $\text{Zn}[(\beta\text{-ArO})_4\text{Pc}]^{4+}$ .

Разработанная схема функционализации формил-замещенных фталонитрилов позволит получать фталоцианины с различным количеством и положением заместителей, что позволит контролировать гидрофильно-липофильный баланс фотосенсибилизаторов, определяющий их фотофизические и терапевтические свойства.

### Литература

1. Wainwright M, Maisch T, Nonell S, Plaetzer K, Almeida A, Tegos GP, Hamblin MR. Photoantimicrobials - are we afraid of the light?. // *Lancet Infect Dis*. 2017 T.17. №2. С. 49-55.
2. Macdonald I, Dougherty T. Basic principles of photodynamic therapy // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2001. Т.5. №2. С. 105-129.

УДК 544.77

**УЛЬТРАТОНКИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА  
ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПРОИЗВОДНЫХ  
ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА<sup>1</sup>****Гусарова Е.А.<sup>1,2</sup>, Звягина А.И.<sup>1</sup>, Кузьмина Н.В.<sup>1</sup>, Александров А.Е.<sup>3</sup>,  
Аверин А.А.<sup>4</sup>, Калинина М.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория биоэлектрохимии, *ИФХЭ РАН*, 119071, Москва, Ленинский  
проспект, 31, корп. 4, [liisagus@mail.ru](mailto:liisagus@mail.ru)

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991,  
Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 73

<sup>3</sup> Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах,  
*ИФХЭ РАН*, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

<sup>4</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем, *ИФХЭ РАН*, 119071, Москва,  
Ленинский проспект, 31, корп. 4

В данной работе предложен новый способ увеличения электропроводящих характеристик монослоев восстановленного оксида графена за счет уменьшения дефектности системы при введении 10,12-пентакозадиновой кислоты.

We demonstrated the new method for increasing the conductive characteristics of monolayers of reduced graphene oxide by reducing the defectiveness of the system upon the addition of 10,12-pentacosadiynoic acid.

Создание ультратонких проводящих систем на основе органических соединений в настоящее время является актуальной задачей. Их применение обусловлено низкой стоимостью материалов и большим синтетическим разнообразием органических молекул, что делает возможным получение материалов с широким диапазоном свойств. Особый интерес представляют проводящие элементы на основе восстановленного оксида графена (вОГ), дешевого и доступного аналога графена, который получают из оксида графена (ОГ) путем химического или термического восстановления. Однако структура вОГ содержит большое количество дефектов, образующихся при отрыве функциональных групп с поверхности листов ОГ, что негативно сказывается на проводящих характеристиках материала. В данной работе мы предлагаем «залечивать» дефекты в монослоях вОГ с помощью полимера 10,12-пентакозадиновой кислоты (ПДК) для увеличения проводящих характеристик восстановленного оксида графена. Планарное строение ультратонкой системы позволит обеспечить сопряжение двух

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-13-00279.

компонентов и протекание тока только по латерали без потери заряда в толще образца.

Ранее нами была показана возможность создания монослойных покрытий ОГ на основании его способности к самопроизвольному формированию адсорбционных слоев на межфазной границе масло/вода. Такие покрытия могут быть быстро и эффективно восстановлены с помощью микроволнового излучения [1, 2]. В данной работе на сформированные монослои ВОГ наносили тонкий слой ПДК путем переноса вещества с межфазной границы. Для этого подложку с нанесенным на нее монослоем ВОГ погружали в деионизованную воду и наслаивали сверху тонкий слой раствора ПДК в гексане. Систему выдерживали в течение некоторого времени, затем подложку вынимали с низкой скоростью и подвергали УФ-облучению для полимеризации ПДК. Присутствие обоих компонентов в полученных пленках подтверждается характеристическими полосами ВОГ и ПДК в спектрах поглощения. По данным атомно-силовой микроскопии полученные пленки представляют собой слоистые покрытия, в которых поверх плотного слоя ВОГ лежат двумерные кристаллы ПДК. Толщина таких пленок составляет около 5 нм, что соответствует двухслойной пленке ПДК на поверхности монослоя ОГ. Равномерность распределения ПДК по поверхности ВОГ подтверждается СЭМ-изображениями и картированием с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. По результатам измерений проводимости было показано увеличение электропроводящих характеристик монослоев ВОГ за счет «залечивания» дефектов системы при введении молекул ПДК. Проводимость полученного композита составила  $1,72 \cdot 10^{-2}$  См/см, что является высоким значением для тонких органических пленок.

Совокупность полученных свойств делает такие системы перспективными объектами для органической электроники. Также разработанный нами подход позволяет заменить ПДК на другие олигомерные ПАВ, тем самым варьируя свойства композитов в широком диапазоне.

### Литература

1. Zvyagina A. I. *et al.* A facile approach to fabricating ultrathin layers of reduced graphene oxide on planar solids //Carbon. – 2018. – Т. 134. – С. 62-70.
2. Zvyagina A. I. *et al.* Fabrication of uniform monolayers of graphene oxide on solid surfaces //Surface Innovations. – 2019. – Т. 7. – №. 3–4. – С. 210-218.

УДК 544

**ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА АММИАК НА ОСНОВЕ  
КОМПЛЕКСОВ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ С  
СУЛЬФОКИСЛОТНЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ****Кабанова В.А., Грибкова О.Л., 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](mailto:KabanovaVar@gmail.com)*

Электрохимически получены комплексы проводящих полимеров с сульфокислотными полиэлектролитами различного строения и исследованы их сенсорные свойства по отношению к  $\text{NH}_3$ . Показано, что структура и форма (кислота или соль) полиэлектролита оказывает влияние на чувствительность и время отклика полученных комплексов.

Complexes of conducting polymers with sulfonated polyelectrolytes of various structures were obtained and their sensing properties with respect to  $\text{NH}_3$  were studied. It is shown that the structure and form (acid or salt) of the polyelectrolyte affects the sensitivity and response time of the obtained complexes.

Одной из наиболее актуальных проблем современного мира является загрязнение окружающей среды, в частности воздушного пространства. Для ее решения сейчас идет активное развитие и совершенствование систем экологического мониторинга загрязняющих веществ в воздухе. На данный момент существуют множество газоанализаторов с различным принципом действия. В данной работе были исследованы оптические сенсорные свойства пленок электропроводящих полимеров (ЭПП), таких как полианилин (ПАНИ), поли-3,4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ) и полипиррол (ППи), по отношению к аммиаку. Эти проводящие полимеры были выбраны благодаря тому, что их оптические свойства меняются при взаимодействии с окислительными и восстановительными газами.

Пленки ЭПП были получены электрохимическим методом синтеза, использование которого имеет ряд существенных преимуществ, таких как получение пленок равномерных по толщине, с высокой адгезией к подложке, в одну стадию и образование более чистого продукта, свободного от примесей окислителя. Так же к преимуществам такого метода полимеризации относится возможность комбинации различных физическо-химических методов контроля при управлении процессом (толщина и морфология). Синтез ЭПП проводился в присутствии полимерных сульфокислотных электролитов, что дает возможность

модифицировать их структуру с целью изменения оптических, электрических свойств и морфологии полученных слоев.

В данной работе был осуществлен электрохимический синтез в гальваностатическом режиме комплексов проводящих полимеров с полимерными сульфокислотами различной структуры. Среди них гибкоцепные поликислоты: поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (ПАМПСК) и полистиролсульфокислота (ПССК) и жесткоцепные: поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота) дифенилентерефталамид (тере-ПАСК) и поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота) дифениленизофталамид (изо-ПАСК). Пленки ППи и ПЭДОТ были так же синтезированы в присутствии  $\text{Na}^+$ -солей перечисленных поликислот.

Полученные результаты показывают, что структура и форма (кислота или соль) полиэлектролита оказывает влияние на чувствительность и время отклика сенсоров на основе комплексов ЭПП с используемыми полиэлектролитами. Наиболее высокая чувствительность и меньшее время отклика наблюдаются для комплекса ПАНИ с гибкоцепной поликислотой ПАМПСК. В случае комплексов ПЭДОТ и ППи с сульфокислотными полиэлектролитами наибольшей чувствительностью характеризуются пленки, полученные в присутствии жесткоцепных поликислот – тере-ПАСК и изо-ПАСК.

УДК 544.723.23

**АКТИВАЦИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ MOF АДСОРБЕНТА  
БЕНЗОЛТРИКАРБОКСИЛАТА МЕДИ (II)<sup>1</sup>****Князева М.К., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю.**

*Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН,  
199071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;  
e-mail: [knyazeva.mk@phychel.ac.ru](mailto:knyazeva.mk@phychel.ac.ru)*

В работе установлена зависимость параметров пористой структуры металл-органической пористой структуры (MOF) Cu-BTC от условий термовакuumной активации. Оптимальной температурой активации MOF Cu-BTC является температура 230°C. Структурно-энергетические характеристики рассчитаны по изотерме стандартного пара азота при 77 К: удельная площадь поверхности  $S_{\text{БЭТ}} \sim 1700 \text{ м}^2/\text{г}$  и удельный объем микропор  $W_0 = 0.67 \text{ см}^3/\text{г}$ .

The work established the dependence of the parameters of the porous structure of Cu-BTC on the conditions of thermal vacuum activation. The optimum activation temperature for MOF Cu-BTC is 230 °C. The structural and energy characteristics were calculated from the isotherm of standard nitrogen vapor at 77 K: the specific surface area of  $S_{\text{BET}} \sim 1700 \text{ m}^2/\text{g}$  and the specific volume of micropores  $W_0 = 0.67 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Пористые материалы на основе metal-organic frameworks (MOF) привлекают внимание своими свойствами, которые позволяют применять их в качестве перспективных адсорбентов энергетически важных газов, в частности метана [1]. MOF обладают множеством преимуществ по сравнению с другими пористыми материалами: 1) разнообразием химического состава и топологии структур; 2) развитым объемом микропор; 3) большими значениями удельной площади поверхности; 4) высокой характеристической энергией адсорбции. Однако у таких материалов есть недостатки, например, не всегда соблюдается фактор прецизионной структуры при синтезе MOF, связанный, прежде всего с кристаллическостью каркасов, а также с активацией пористой структуры. То есть увеличение доступного для сорбции объема микропор.

Целью данной работы является исследование зависимости параметров структурно-энергетических характеристик пористой структуры MOF адсорбента при различных условиях термовакuumной активации. В данной работе проводили термовакuumную активацию MOF Cu-BTC,

---

<sup>1</sup> Работа выполнена в соответствии с государственным заданием. Тема № 01201353185.



синтезированную на основе соли меди (II), тримезиновой кислоты и органического растворителя N,N'-диметилформамида [2]. Пористую структуру Cu-BTC исследовали на адсорбционном анализаторе Quantochrome iQ. Перед проведением адсорбционных измерений, образцы Cu-BTC регенерировали при температурах от 130 до 250 °С. Расчеты проводили с использованием Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [3] (таблица)1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики адсорбента при различных температурах регенерации образца Cu-BTC.

| N | Трег, °С | $W_0$ , см <sup>3</sup> /г | $E_0$ , кДж/моль | $x_0$ , нм | $a_0$ , ммоль/г | $E$ , кДж/моль | $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г |
|---|----------|----------------------------|------------------|------------|-----------------|----------------|-------------------------------|
| 1 | 130      | 0.36                       | 38.4             | 0.31       | 10.5            | 12.7           | 900                           |
| 2 | 160      | 0.49                       | 39.4             | 0.30       | 14.2            | 13.0           | 1200                          |
| 3 | 230      | 0.67                       | 57.2             | 0.21       | 19.0            | 18.9           | 1700                          |
| 4 | 250      | 0.09                       | 25.6             | 0.47       | 2.5             | 8.5            | 230                           |

Как следует из таблицы 1, наибольшие значения структурно-энергетических характеристик достигаются при температуре 230 °С: удельный объем микропор  $W_0 = 0.67$  см<sup>3</sup>/г; стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу  $E_0 \sim 57$  кДж/моль, эффективная полуширина микропор  $x_0 = 0.21$  нм, удельная площадь поверхности  $S_{БЭТ} \sim 1700$  м<sup>2</sup>/г. Однако при повышении температуры до 250°С, значения  $S_{БЭТ}$  и  $W_0$  резко снижаются до 230 м<sup>2</sup>/г и до 0.09 см<sup>3</sup>/г соответственно, что свидетельствует о деградации пористой структуры MOF.

Адсорбент Cu-BTC обладает развитой пористой структурой, которая активируется за счет удаления молекул растворителя из каркаса MOF при термовакuumной регенерации. В ходе адсорбционных исследований установили, что структура Cu-BTC имеет самую высокую площадь удельной поверхности, объем микропор при температуре регенерации 230 °С. Параметры активированной пористой структуры Cu-BTC свидетельствуют о перспективности её применении в качестве адсорбента для задач хранения и транспортировки различных газообразных веществ, в том числе метана.

### Литература

1. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2019. Том 88, №9. С.925.
2. Князева М.К., Соловцова О.В., Цивадзе А.Ю., Фомкин А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л., Ширяев А.А., Высоцкий В.В., Киселев М.Р. // Журнал неорганической химии. 2019. Т.64, №12. С.1271.
3. Дубинин М.М.// Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972, 127 с.

УДК 546.05

# НОВЫЙ ТИП РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ФТАЛОЦИАНИНОВ: ОБРАТИМОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ АРОМАТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К МАКРОЦИКЛУ КОМПЛЕКСОВ ФОСФОРА (V)<sup>1</sup>

**Коломейчук Ф.М.<sup>1,2</sup>, Сафонова Е.А.<sup>2</sup>, Половкова М.А.<sup>2</sup>,  
Мартынов А.Г.<sup>2</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 1

<sup>2</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [kolomeychuk@gmail.com](mailto:kolomeychuk@gmail.com)

В работе продемонстрирован ранее не описанный тип реакционной способности фталоцианинов – обратимое нуклеофильное ароматическое присоединение к  $\alpha$ -пиррольному атому углерода макрокольца комплексов фосфора (V). Реакция сопровождается значительным смещением полос электронного спектра поглощения в ближнюю ИК область.

The study demonstrates unprecedented type of phthalocyanine reactivity - reversible nucleophilic addition to  $\alpha$ -pyrrolic carbon atom of the macrocycle core of P(V) complexes. The reaction is accompanied by dramatic bathochromic shift of the absorption bands to near-infrared region.

Одним из трендов современной химии фталоцианинов является обратимая пост-синтетическая модификация молекул, которая влечёт за собой изменение свойств вещества. Подобное переключение свойств может происходить под внешним воздействием различной природы: облучением светом, координирование небольших молекул и ионов и воздействие электрическим током<sup>[1]</sup>.

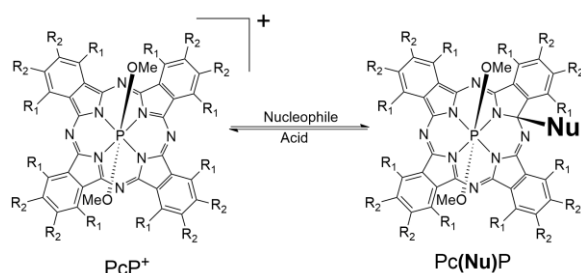


Рис. 1. схема реакции нуклеофильного присоединения к  $PcP^+$ .

Нами был разработан принципиально новый метод обратимого переключения полосы поглощения фталоцианинатов фосфора(V) в мягких условиях. На примере ряда фталоцианинов с различным типом замещения – незамещённого,  $\alpha$ - и  $\beta$ -бутоксизамещённого - было показано, что взаимодействие комплексов с основаниями приводит к нуклеофильному присоединению к

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-33-70145).

$\alpha$ -пиррольному атому углерода макрокольца (Рис. 1). Возникновение подобного рода реакционной способности активируется электронодефицитным ионом фосфора(V).

Следствием присоединения молекулой нуклеофила является нарушение  $18\pi$ -электронной ароматической системы, искажение плоского строения молекулы, ослабление диатропического кольцевого тока, а также нарушение симметрии молекулы, проявляющееся в смещении и расщеплении резонансов протонов в спектрах ЯМР. Спектр поглощения молекулы-аддукта батохромно смещается относительно исходного комплекса (Рис. 2).

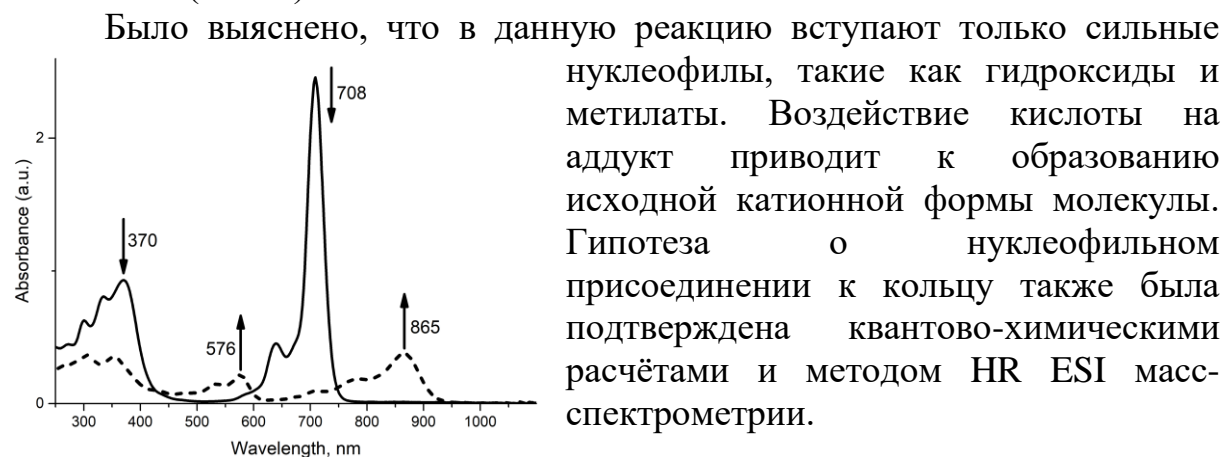


Рис. 2. Эволюция ЭСП раствора  $\text{CsP(OMe)}_2^+$  в  $\text{CHCl}_3$  при добавлении КОН.

### Литература

1. Martynov A.G., Safonova E.A., Tsivadze A.Y., Gorbunova Y.G. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 387, 325-347.

УДК 544.77

**ФОТОХРОМНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК  
ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ  
СПИРОПИРАНОВ<sup>1</sup>****Коряко Н.Е.<sup>1,2</sup>, Любимов А.В.<sup>3</sup>, Арсланов В.В.<sup>2</sup>, Райтман О.А.<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,  
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, e-mail: [nekitkoryako@mail.ru](mailto:nekitkoryako@mail.ru)<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047, г. Москва, Миусская пл., 9<sup>3</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

Представлены результаты исследования фотохромных и люминесцентных свойств 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индол]а в растворах и ультратонких пленках. Показано, что в двумерном упорядоченном состоянии фотохром на твердые подложки проявляет УФ-индуцированный флуоресцентный отклик.

The paper presents the results of a study of the photochromic and luminescent properties of 1'-hexadecyl-3',3'-dimethyl-6-nitro-1',3'-dihydrospiro [chromene-2,2'-indole] in solutions and ultrathin films. It is shown that, in a two-dimensional ordered state, photochrome on solid substrates exhibits a UV-induced fluorescence response.

На сегодняшний день разработка и создание фотохромных систем с заданными свойствами является одним из перспективных направлений органической химии. Интерес к таким системам обусловлен широким спектром возможных применений фотохромов. Фотопереключаемые материалы используются в устройствах хранения и передачи информации, различных компонентах молекулярной электроники, фотоактивных метках, флуоресцентных датчиках, молекулярных машинах и механизмах, фармакологии и т.п. Однако в аспекте практического применения фотохромов необходимо осуществить их закрепление на поверхности с сохранением функциональных характеристик. Одним из перспективных методов получения подобных систем на наноуровне является метод Ленгмюра-Блоджетт. Среди органических фотохромов спиропираны занимают особое место, благодаря высокой светочувствительности и термодинамической стабильности. Однако до сих пор свойства этих соединений в монослоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт остаются

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131\_a.

практически неизученными. В связи с этим основной целью настоящей работы является исследование фотохромных и фотофизических свойств 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспира [хромен-2,2'-индола] (рис.1) в растворенном в двумерном упорядоченном состоянии.

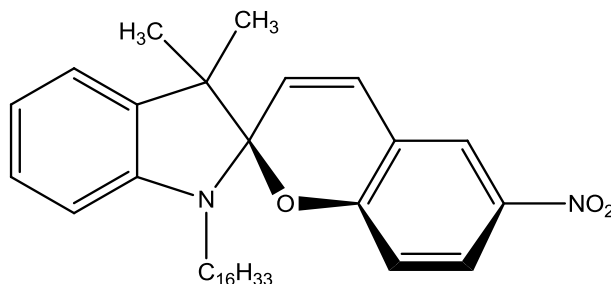


Рис. 1. Spiroпиран SP1(1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспира [хромен-2,2'-индол]).

Показано, что спиропиран проявляет фотохромные свойства в растворенном состоянии, причем скорость прямой реакции фотоокрашивания на порядок превосходит скорость темновой релаксации. С помощью флуоресцентной спектроскопии изучены фотофизические характеристики спиропирана. Обнаружено, что мероцианиновая форма фотохрома интенсивно излучает в видимой области спектра с квантовым выходом 38%. Таким образом выявлена возможность управления люминесцентными свойствами SP1 с помощью световых воздействий. Осуществлен перенос ультратонких пленок SP1 на твердые подложки спомощью техники Ленгмюра-Блоджетт, Ленгмюра-Шеффера и методом полива. Установлено, что изучаемое соединение сохраняет свои фотохромные и фотофизические свойства при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние, а максимальная интенсивность флуоресцентного отклика наблюдается в организованных пленках полученных методом Ленмюра-Блоджетт. Полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности создания фотопереключаемых люминесцентных устройств на основе спиропиранов.

УДК 541.18

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СБОРКА  
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТА НИКЕЛЯ С АКСИАЛЬНО-  
ЗАМЕЩЕННЫМ ФТАЛОЦИАНИНАТОМ РУТЕНИЯ НА  
ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ<sup>1</sup>**

**Куцыбала Д.С.<sup>1</sup>, Кройтор А.П.<sup>1</sup>, Шокуров А.В.<sup>1</sup>, Мартынов А.Г.<sup>1</sup>,  
Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Селектор С.Л.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071,  
Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,  
e-mail: [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru);*

<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
г. Москва Ленинский проспект, д. 31*

Соединения пяти- и шести-координационного никеля, в особенности в тетрапиррольном окружении, обладают рядом уникальных свойств. Проблема получения таких комплексов стабильных в растворе или твердом состоянии занимает внимание ученых уже на протяжении полувека. Но пока такие координационные состояния атома никеля удается получить только путем сложных синтетических манипуляций, а также с использованием агрессивных растворителей.

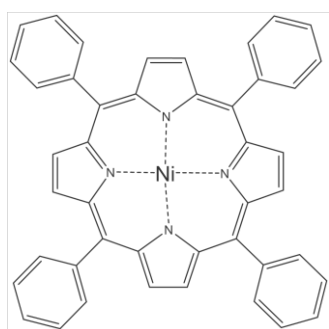
Five- and six-coordination nickel compounds, especially in tetrapyrrolic complexes, have a number of unique properties. The problem of obtaining such substances in solution or solid state has attracted significant attention for half a century. But so far, such coordination states can be obtained only by complex synthetic manipulations and with the use of aggressive solvents.

Данная работа посвящена изучению координационных свойств тетрафенилпорфирина никеля (NiTPP) (рис. 1а) в двухкомпонентной смеси с краун-замещенным фталоцианином рутения, замещенного аксиально молекулами пиразина (RuDiPyz) (рис. 1б), на поверхности раздела воздух/вода и в ультратонких пленках Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на твердых подложках. Растворы NiTPP и RuDiPyz в хлороформе с различным соотношением компонентов наносились на водную субфазу. После полного испарения растворителя с помощью подвижных барьеров, сформированный на поверхности воды, монослой сжимали, параллельно регистрируя изотермы сжатия и спектры поглощения монослоя. При относительно больших значениях поверхностного давления, около 15 мН/м, на электронных спектрах поглощения прослеживается смещение

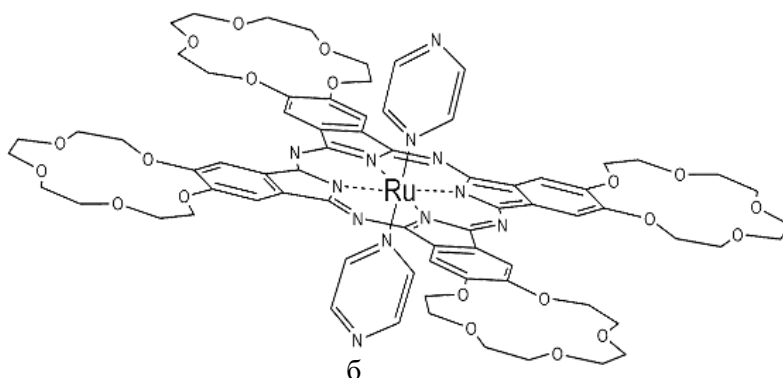
---

<sup>1</sup> <sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-20187 мол\_а\_вед).

полосы Soret комплекса никеля в красную область спектра, что может свидетельствовать об образовании у металлоцентра порфиринового лиганда дополнительной - пятой координационной связи. Дальнейшее сжатие вызывает дальнейшее смещение полосы поглощения и уже при давлении около 30 МПа происходит практически полное смещение полосы Soret в пользу компоненты, расположенной около 450 нм, что указывает на образование шестой координационной связи. Описанные спектральные изменения были зарегистрированы только для монослоя, содержащего комплексы NiTPP и RuDiPyz в соотношении 1:1. Методом Ленгмюра-Блоджетт при различных внешних условиях были получены однослойные пленки на твердых подложках. Однако спектры поглощения таких плёнок не совпадают со спектрами соответствующих монослоев исследуемых смесей и свидетельствуют о том, что в ПЛБ атом Ni предположительно возвращается в четырехкоординационное состояние. Скорее всего, такое поведение системы связано с метастабильностью супрамолекулярного агрегата NiTPP и RuDiPyz, структура которого предполагает существование шестикординатного катиона никеля в порфирине.



a



6

Рис. 1. Структуры молекул: а – NiTPP; б - RuDiPyz.

Таким образом, по результатам спектральных исследований продемонстрирована принципиальная возможность образования пятой и шестой координационных связей никелевого металлоцентра тетрафенилпорфирина на поверхности раздела воздух/вода за счет супрамолекулярной сборки с фталоцианинатов рутения. Дальнейшая работа будет направлена на повышение стабильности данной ассоциации с целью получения высоко-спиновых состояний никеля в твердых плёнках.

**УДК 541.64; 542.954****КОВАЛЕНТНОЕ ВВЕДЕНИЕ В ЭПОКСИДНЫЕ СОСТАВЫ  
ГУАНИДИНОСОДЕРЖАЩЕГО ОЛИГОМЕРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
УСТОЙЧИВЫХ ПОКРЫТИЙ С БИОЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ <sup>1</sup>****Меркулова М.С.<sup>1,2</sup>, Жаворонок Е.С.<sup>1</sup>, Сенчихин И.Н.<sup>2</sup>, Седишев И.П.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет,  
Москва, пр-т Вернадского, 86, 119571

<sup>2</sup>ИФХЭ РАН, лаборатория физикохимии коллоидных систем,  
Москва, Ленинский пр-т, 31, корп.4, 119071

E-mail: [mamerku@yandex.ru](mailto:mamerku@yandex.ru)

Разработка полимерных покрытий с выраженными биоцидными свойствами имеет важное значение. Одним из биоцидных компонентов могут быть соли олигогексаметиленгуанидина (ОГМГ), которые проявляют высокую активность по отношению к различным видам микроорганизмов. Однако их лиофобность препятствует введению в органорастворимые связующие для получения покрытий. В связи с этим, работа посвящена получению биоцидных покрытий путем ковалентного введения солей ОГМГ для их иммобилизации в эпоксиаминные составы.

It is important to develop polymer coatings with pronounced biocidal properties. One of the biocidal components can be oligohexamethyleneguanidine (OHMG) salts, which are highly active against various types of microorganisms. However, their lyophobicity prevents their introduction into organosoluble binders to obtain coatings. In this regard, the work is devoted to the production of biocidal coatings by covalent introduction of OHMG salts for their immobilization in epoxy-amine compositions.

В качестве объектов исследования были выбраны органические соли ОГМГ – гидросалицилат (ОГМГ-Гс), гидро-4-аминосалицилат (ОГМГ-Гас) и гидро-4-сульфосалицилат (ОГМГ-Гсс), специально синтезированные для настоящей работы из промышленно выпускаемого гидрохлорида ОГМГ ( $M_n=951$ , среднее количество разветвлений на молекулу 0.47). Эпоксиаминные составы представлены диановым эпоксидным олигомером (ЭО) Epikote 828 ( $M_n=376$ ) и олигооксипропилендиамином Jeffamine D-230 ( $M_n=230$ ). Для улучшения совмещения солей ОГМГ с эпоксиаминной матрицей использовали растворитель-компатибилизатор диметисульфоксид (х.ч.). Исследования проводили методами

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект №18-08-01252).



дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в приборе DSC Q-100 (TA Instruments), термогравиметрии (ТГА) в анализаторе TGA Q-500 (TA Instruments) в динамическом режиме, ИК-спектроскопии на фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher, США), а также методом ЯМР в фурье-спектрометре DPX-300 (Bruker) со сверхпроводящим магнитом (рабочая частота 300 МГц для  $^1\text{H}$  и 70 МГц, в режиме Inverse Gate для  $^{13}\text{C}$ ).

Методом ЯМР определены молекулярно-массовые характеристики ОГМГ-Гс, ОГМГ-Гас и ОГМГ-Гсс ( $M_n$ , среднее количество разветвлений на молекулу, содержание концевых остатков гуанидина и гексаметилендиамина) и степень замещения гидрохлорида на остаток органической соли.

В рамках определения термостабильности солей ОГМГ методом ТГА установлено, что заметная потеря массы солей начинается при температурах выше 200 °С.

Методом ИК-спектроскопии проведен контроль протекания химического взаимодействия между ЭО и ОГМГ в ДМСО. Анализ спектров позволил сделать вывод об участии в химическом процессе групп  $-\text{NH}-$  и  $-\text{CH}=\text{NH}$  и рассчитать степень превращения эпоксидных групп.

Методом ДСК определен экзотермический пик, отвечающий тепловому эффекту взаимодействия эпоксидных и аминогрупп. Сравнение молекулярно-массовых характеристик солей ОГМГ и их средней функциональности по реакционноспособным группам с результатами ДСК позволило оценить оптимальное стехиометрическое соотношение ОГМГ : ЭО и определить условия синтеза аддуктов ОГМГ с ЭО, исключаящие нежелательное гелеобразование.

Проведены предварительные эксперименты по оценке биоцидной активности эпоксиаминных пленок.

УДК 544.478-03

**ГИБРИДНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОРФИРИНОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ<sup>1</sup>****Нугманова А.Г.<sup>1</sup>, Сафонова Е.А.<sup>2</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>3</sup>, Калинина М.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [nugmanovaalsy@gmail.com](mailto:nugmanovaalsy@gmail.com)

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

<sup>3</sup> ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

Работа посвящена получению и исследованию гибридных материалов на основе оксида графена и порфириновых металлоорганических каркасов. Выявлены закономерности изменения свойств гибридных материалов в зависимости от условий синтеза, а также исследованы их каталитические свойства в реакциях фотоокислительной деструкции органических соединений, таких, как родамин 6G и 1,5-дигидроксонафталин.

The work is devoted to the synthesis and research of hybrid materials based on graphene oxide and porphyrin metal-organic frameworks. The regularities of changes in the properties of hybrid materials depending on the synthesis conditions are revealed, and their catalytic properties in photooxidative destruction reactions of organic compounds, such as rhodamine 6G and 1,5-dihydroxonaphthalene, are investigated.

Металлоорганические каркасы (МОК) представляют собой группу функциональных гибридных пористых материалов с высокой удельной поверхностью, с возможностью регулирования размера пор, химического состава и структурных свойств. [1] Представляют особый интерес для применения в суперконденсаторах, сенсорах, сорбентах и катализаторах. Однако традиционные МОК обладают плохой проводимостью и низкой стабильностью, что ограничивает их эффективность в катализе и других областях, требующих хорошей электропроводности.

С другой стороны, материалы на основе графена и его производных широко изучаются, и они обладают рядом преимуществ, таких как низкая токсичность и отличные электрические, термические, электрохимические и

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-04026 мк).

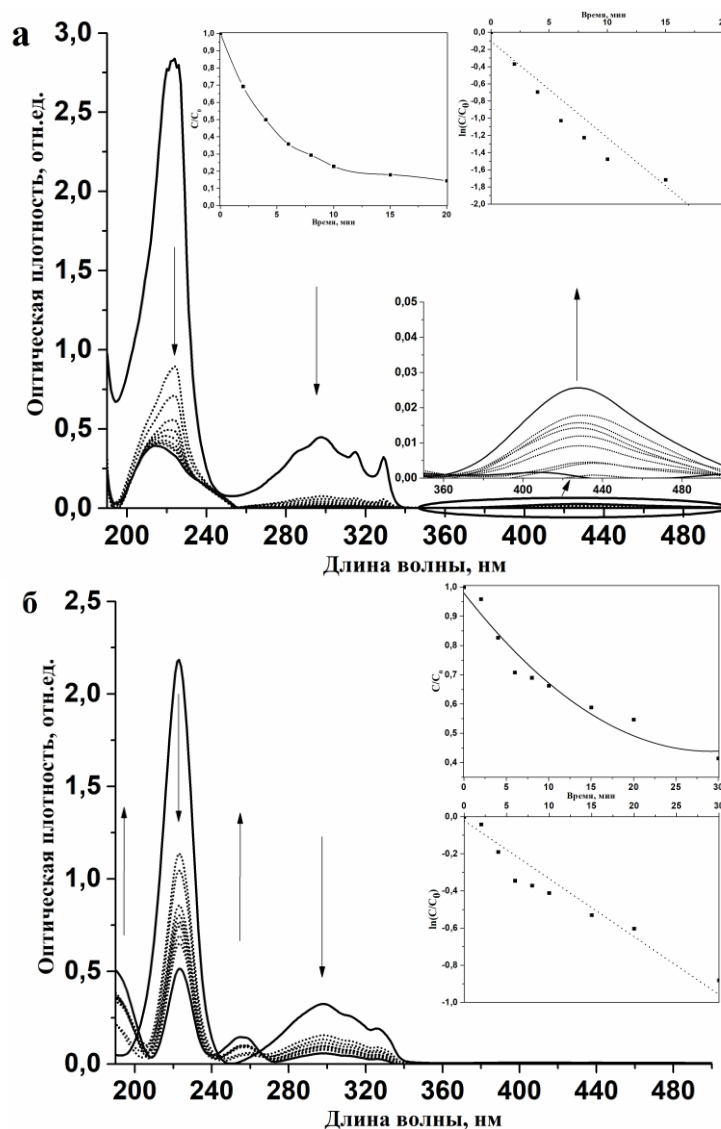


Рис. 1. ЭСП и кинетика процесса разложения 1,5-дигидрокси-нафталина под действием видимого света в присутствии порошка композита ОГ/МОК на основе порфирина 1 в воздушной (а) и инертной (б) среде.

механические свойства. Таким образом, композиты на основе МОК и графена или его производных могли бы сочетать преимущества каждого компонента и полностью устранить недостатки друг друга. Что еще более важно, материалы на основе, например, оксида графена играют незаменимую роль в процессе сборки гетероструктур, которые могут усиливать координационные связи и направлять рост МОК. [3]

В данной работе в качестве матрицы были использованы частицы оксида графена (ОГ), а в качестве активного компонента — металлоорганические каркасы (МОК) на основе ацетата цинка (II) и цинковых комплексов мезо-тетра(4-пиридил)порфирина (порфирин 1) либо мезо-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфирина (порфирин 2).

Композитный материал был получен с помощью использования эмульсионного синтеза в двухфазной системе вода/хлороформ или ДМСО/н-

гексан в случае использования порфирина 2. Частицы ОГ выступают в роли поверхностно-активного вещества, которое стабилизирует эмульсию Пикеринга, образующуюся в результате смешения двух фаз. Оксид графена при этом формирует собственную трехмерную, пространственно-организованную ячеистую структуру с включениями кристаллитов МОК, образующихся между листами оксида графена и препятствующих агрегированию углеродной матрицы.

Структурные характеристики и морфология полученных материалов были исследованы такими физико-химическими методами анализа, как сканирующая электронная микроскопия и рентгеновская порошковая дифракция. Варьирование таких факторов, как соотношение реагентов, природа растворителей и порфиринового линкера, существенно влияет на структуру и свойства получаемых материалов.

В результате проведенных исследований было установлено, что ключевую роль в обеспечении фотокаталитической активности гибридного материала играет природа порфиринового линкера, которая влияет на механизм реакции фотодеструкции родамина 6G и 1,5-дигидроксонафталина. Особый интерес представляет то, что такие материалы способны обесцвечивать водные растворы 1,5-дигидроксонафталина как в воздушной, так и в инертной атмосфере с изменением скорости и механизма реакции (Рис.1).

### Литература

1. H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks // *Science*. 2010. 329. P. 424–428.
2. L. Jiao, Y. Wang, H.-L. Jiang and Q. Xu. Metal–organic frameworks as platforms for catalytic applications // *Adv. Mater.* 2018. 30. 1703663.
3. I.N. Meshkov, A.I. Zvyagina, A.A. Shiryayev, M.S. Nickolsky, A.E. Baranchikov, A.A. Ezhov, A.G. Nugmanova, Yu.Yu. Enakieva, Yu.G. Gorbunova, V.V. Arslanov, M.A. Kalinina. Understanding Self-Assembly of Porphyrin-Based SURMOFs: How Layered Minerals Can Be Useful // *Langmuir*. 2018. 34. P. 5184–5192.

УДК 544

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛ-АННЕЛИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ<sup>1</sup>****Поливановская Д.А., Бирин К.П.**

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [dpolivanovskaya@mail.ru](mailto:dpolivanovskaya@mail.ru)*

В работе показано увеличение каталитической активности гетероцикл-аннелированных порфиринов в присутствии цитрат-стабилизированных наночастиц и ДМФА-стабилизированных нанокластеров золота в реакции фотоокисления 1,5-дигидроксинафталена.

The enhancement of the catalytic activity of heterocycle-appended porphyrins is revealed in the presence of citrate-stabilized Au nanoparticles and DMF-stabilized Au nanoclusters in the photooxidation of 1,5-dihydroxynaphthalene.

Использование фотогенерированных высокоактивных форм кислорода в качестве окислителя даёт возможность селективно проводить реакции окисления в мягких условиях, а также исключает образование продуктов деградации химических окислителей, что отвечает принципам зелёной химии. За счёт сопряженной полиароматической системы порфирины и их аналоги обладают уникальными фотофизическими свойствами, а именно поглощением в видимой и ближней ИК-области спектра и способностью к эффективной передаче энергии другим субстратам, например, молекулярному кислороду с образованием его активных форм. В связи с этим порфирины находят применение в качестве фотосенсибилизаторов для различных приложений, среди которых фотокатализ, антибактериальная фотодинамическая терапия и т.д.

Ранее нами были разработаны подходы к направленному получению порфиринов, аннелированных с 5- и 6-членными гетероциклами. Было показано, что в зависимости от условий синтеза конденсация 2,3-диаминопорфиринов и ароматических альдегидов позволяет получать имидазо- и пиразинопорфирины с высокими выходами [1-2]. Для выявления влияния аннелированного гетероциклического фрагмента на фотокаталитическую активность в представленной работе был выбран бис(4-карбоксифенил)пиразинопорфирин (TBPPz(COOH)<sub>2</sub>), полученный кислотным деметаллированием комплекса никеля(II) (Схема 1).

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-70036.

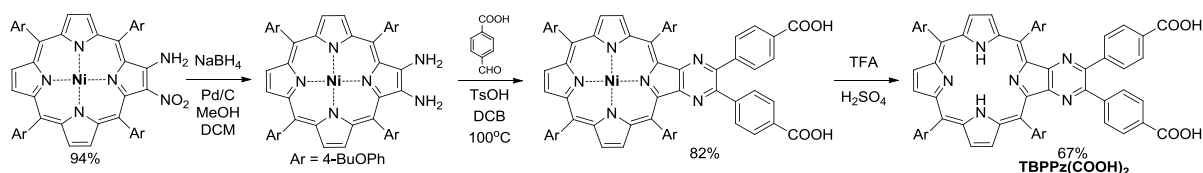


Схема 1 – Получение бис(4-карбоксифенил)пиразинопорфирина (ТВРРz(COOH)<sub>2</sub>)

Фотокаталитическая активность была изучена на примере реакции окисления 1,5-дигидроксинафталина (DHN) (Рис. 1). Особенностью этой реакции является достаточно высокая селективность окисления, возможность контроля конверсии по ЭСП и накопленный большой объем литературных данных по активности различных фотосенсибилизаторов. В качестве реперного соединения был использован тетраис-(4-бутоксифенил)-порфирин (ТВР) (Рис. 1).

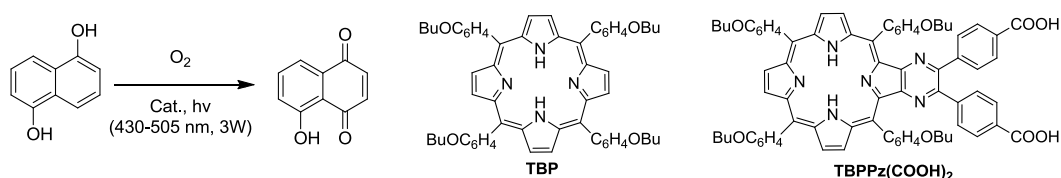


Рис. 1 – Реакция фотоокисления DHN и использованные в работе фотосенсибилизаторы

Использование в реакции 1 мол.% ТВРРz(COOH)<sub>2</sub> и ТВР в качестве фотокатализаторов привело к существенному увеличению скорости реакции и к полной конверсии DHN (Рис. 2). При этом было обнаружено, что в случае ТВРРz(COOH)<sub>2</sub> за 5 часов удается добиться практически полной конверсии DHN, в то время как в случае ТВР конверсия за то же время составила менее 50%.

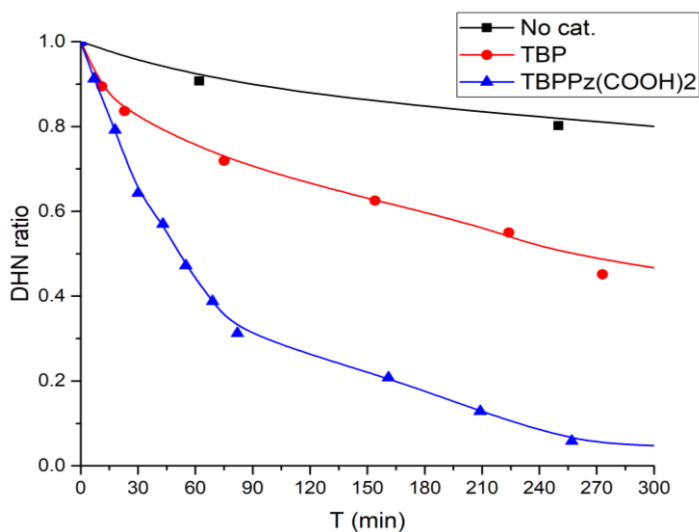


Рис. 2 – Кинетика фотоокисления DHN в присутствии фотокатализаторов

В литературе неоднократно описана способность наночастиц золота (AuNP) влиять на фотофизические характеристики порфиринов. В случае TBPPz(COOH)<sub>2</sub> можно ожидать равновесного взаимодействия с поверхностью наноматериалов, однако предполагать прочное их связывание не представляется возможным. Было обнаружено, что хотя добавление AuNP или нанокластеров золота (AuNC) к DHN не влияет существенным образом на скорость его автодеградации, их совместное с фотосенсибилизатором присутствие в растворе существенно ускоряет процесс окисления (Рис. 3).

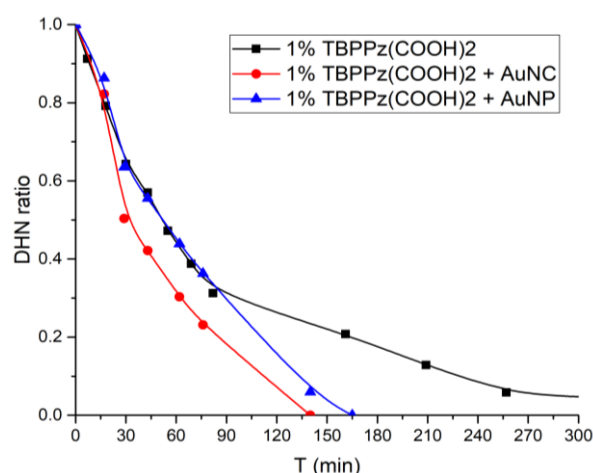


Рис. 3 – Кинетика фотоокисления DHN в присутствии TBPPz(COOH)<sub>2</sub> в различных условиях

Природа обнаруженного фотокаталитического эффекта требует дальнейшей рационализации, однако можно предполагать, что полученные результаты могут быть использованы как основа для создания фотокаталитических систем для эффективной деградации ароматических соединений.

### Литература

1. Birin K.P. et al. // Dye. Pigment., 2018. Vol. 156, № March. P. 243–249.
2. Abdulaeva I.A. et al. // RSC Adv., 2020. Vol. 10, № 69. P. 42388–42399.

**УДК 544.63****ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАРЯЖЕННЫХ  
ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК****Силкина Е.Ф., Виноградова О.И.**

<sup>1</sup> Лаборатория физикохимии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [silkina@polly.phys.msu.ru](mailto:silkina@polly.phys.msu.ru)

Пористые заряженные покрытия, привитые к твердой поверхности, существенно влияют на электростатические и электрокинетические свойства. Наш анализ позволяет описать особые свойства пористых пленок: усиление ионной абсорбции и последующее усиление электроосмотических течений в таких системах.

Permeable porous charged coatings on a flat solid support significantly impact its electrostatic and electrokinetic properties. The analysis interprets and predicts properties specific to porous films, from an enhanced ion absorption to a consequent amplification of electro-osmotic flows.

Пористые покрытия существенно усиливают электростатические и электрокинетические явления вблизи твердых стенок в растворах электролитов. Существующие работы рассматривали эти явления с учетом некоторого ряда ограничений, таких как слабые заряды (линейные теории) и/или в случае тонких двойных слоев. В этой работе аналитически решена общая задача, позволяющая предсказать эффект для произвольных значений заряда пленки, ее толщины, а также концентрации электролита.

Для решения электростатической задачи использовалось нелинейное уравнение Пуассона-Больцмана. Мы получили как профили электростатического потенциала, так и формулы, описывающие поведение потенциалов на стенке и на границе пленки в зависимости от толщины пленки и ее заряда. Сильно заряженные пористые пленки эффективно засасывают ионы внутрь, в результате чего во внутренней области скапливается большое количество подвижных зарядов одного знака. Мы показали, что в некоторых случаях концентрация ионов внутри пленки может в десятки раз превышать концентрацию этих ионов в объеме. Приложенное внешнее поле позволяет достичь больших скоростей электроосмотического течения, и мы оценили верхний и нижний допустимые пределы значения скоростей. Дзета-потенциал для таких поверхностей можно варьировать, меняя концентрацию электролита в системе (Рис.1). Важной характеристикой в таком случае является проницаемость пленки.



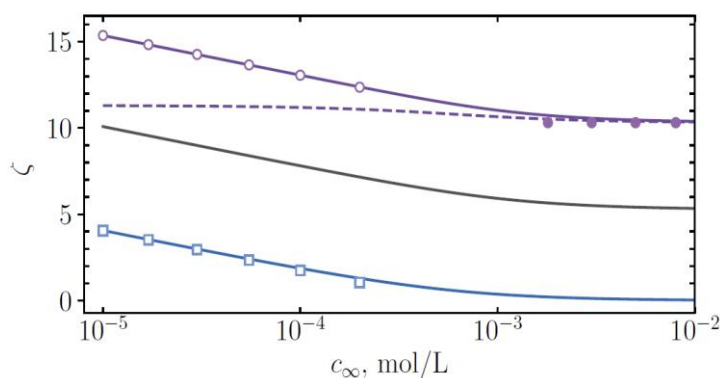


Рис. 1. Зависимость дзета-потенциала от концентрации электролита для пленки толщиной  $H=50$  нм, плотностью заряда  $150$  кК/разной проницаемостью

Таким образом, используя классическое описание в рамках среднеполевой теории Пуассона-Больцмана, мы получили простые аналитические выражения, хорошо описывающие электростатические и электрокинетические свойства в подобных системах. Мы показали, что в случае покрытия поверхности пористой заряженной пленкой будем наблюдаться эффективное усиление дзета-потенциала, и мы предлагаем несколько стратегий управления его значением. Результаты могут быть отнесены к широкому классу систем, включающие в себя полиэлектролитные гели и привитые щетки, пористые покрытия из углерода и кремния и т.п.

УДК 544.77

**САМОСБОРКА ГИБРИДНОГО СИМБИМЕТИЧЕСКОГО  
МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ПОРФИРИНАТА  
ЦИНКА В СЛОИСТЫЙ ГИДРОКСОХЛОРИД ЕВРОПИЯ<sup>1</sup>****Соколов М.Р.<sup>1</sup>, Енакиева Ю.Ю.<sup>2</sup>, Япрынцев А.Д.<sup>3</sup>, Ширяев А.А.<sup>2</sup>,  
Звягина А.И.<sup>1</sup>, Калинина М.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект,  
д.31, корп. 4; e-mail: [kalinina@phych.e.ac.ru](mailto:kalinina@phych.e.ac.ru)

<sup>2</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,

<sup>3</sup> ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 31

В работе продемонстрирован подход к созданию симбиотических гибридных систем на примере получения гибридного катализатора на основе порфириновых МОК. Продemonстрирована синергия каталитической активности материала в реакции гидролиза бис-нитрофенилфосфата, которая связана со взаимной стабилизацией компонентов материала.

Obtaining hybrid catalyst based on porphyrin metal-organic frameworks, we demonstrated an approach toward symbiotic hybrid materials. It has been shown that the synergy of catalytic activity of the system connected with mutual stabilization of the components.

Металлорганические каркасы на основе производных порфиринов (МОК) – класс координационных полимерных соединений, которые обладают высокой пористостью и селективной каталитической активностью. В частности, порфириновый МОК на основе 5,10,15,20-тетракис(4-карбоксифенил)порфирирата цинка (ZnTCPP) и биядерного комплекса ацетата цинка потенциально могут выступать в качестве синтетического аналога различных ферментов из класса фосфодиэстераз благодаря высокому сродству цинкового металлокомплекса к фосфатным группам. Была рассмотрена каталитическая активность таких МОК на примере модельной реакции гидролиза бис(4-нитрофенил)фосфата (BNPP). Было установлено, что применение данного класса соединений в качестве катализаторов ограничено недостаточной устойчивостью образующих их подвижных координационных связей, разрушающихся в кислой среде растворов фосфатов, что приводит к преждевременному разрушению катализатора и отсутствию каталитической активности.

Другим потенциальным катализатором гидролиза органических фосфатов является представитель класса слоистых гидроксидов –

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №16-03-00499\_ф и №18-29-04026\_мк.

слоистый гидроксохлорид европия (EuLH), благодаря сочетанию аниообменных свойств, обеспечивающих адсорбцию фосфат-анионов в межслоевом пространстве, и ярко выраженных координационных свойств европия. В процессе изучения каталитической активности EuLH в реакции гидролиза BNPP было установлено, что данный материал подвергается разрушению под действием образующегося продукта реакции – 4-нитрофенола. Наблюдается отравление катализатора продуктом и потерю им кристалличности, что снижает выход реакции и препятствует повторному использованию материала.

В качестве решения проблемы устойчивости катализатора в данной работе было предложено получение единой гибридной структуры на основе порфиринового МОК и слоистого гидроксохлорида европия, путем интеркаляции компонентов МОК в межслоевое пространство EuLH. Полученный гибридный материал продемонстрировал значительное повышение каталитической активности и стабильности структуры. Сравнение данных по кинетике каталитической реакции показало на различный механизм протекания реакции в гибридном катализаторе и чистом слоистом гидроксиде. Анализ состава катализаторов по окончании реакции, который был проведен с использованием совокупности методов, включая рентгеновскую дифракцию, ИК- и КР-спектроскопию и MALDI-TOF масс-спектрометрию, позволил установить роль компонентов в каталитическом процессе и дать объяснение наблюдаемой синергии свойств гибридного катализатора.

В результате, было установлено, что причиной стабильности гибридного катализатора является взаимная стабилизация компонентов материала в реакционной среде. Порфириновый МОК предотвращает расхождение слоев слоистого неорганического темплата за счет координационных взаимодействий, а также препятствует связыванию продукта реакции – 4-нитрофенола, с атомами европия, что является основной причиной разрушения EuLH в процессе реакции. В свою очередь, анионообменный слоистый гидроксохлорид европия защищает порфириновый МОК от разрушения в кислой среде растворов BNPP. Таким образом, данный материал можно назвать «симбиметиком» («имитирующий поведение организмов-симбионтов») поскольку повышение взаимной выживаемости компонентов материала и эффективности катализа суммарной гибридной системы является схоже с взаимовыгодным сосуществованием симбионтов в биологических системах. Продемонстрированная стратегия позволит в дальнейшем развивать дизайн различных интеркаляционных материалов, начиная с настройки простых свойств, таких как катализ, хранение и высвобождение газов и т.д., и заканчивая разработкой более сложных, синергетических функций.

УДК 544.77

**ИНТЕРКАЛЯЦИЯ СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА ФОТОАКТИВНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ****Тумбинский К.А.<sup>1,2</sup>, Соколов М.Р.<sup>1,2</sup>, Калинина М.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; e-mail: [tumbinskiy@gmail.com](mailto:tumbinskiy@gmail.com)

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

В работе предложен новый подход к интеркаляции дихалькогенидов переходных металлов ароматическими органическими соединениями на основе метода жидкостной эксфолиации. Был получен и охарактеризован материал на основе дисульфида молибдена, интеркалированный 2-метилимидазолом, в качестве модельного соединения.

We developed the method of obtaining intercalated materials based on transition metal dichalcogenides via liquid exfoliation. We demonstrated the potential of application of this method by obtaining and characterization model intercalated material molybdenum disulfide/2-methylimidazole.

В последнее время двумерные материалы привлекают большое внимание как одно из самых перспективных направлений исследований в области материаловедения. Среди них особенно выделяются дихалькогениды переходных металлов – полупроводниковые материалы с планарной слоистой структурой. В таких соединениях слои образованы атомами халькогена X, обращенными в межслоевое пространство, и атомами металла М между ними, что выражается формулой  $\text{MX}_2$ . Слабое Ван-дер-Ваальсовое связывание соседних слоев позволяет легко расщеплять полислоистые кристаллы на наноллисты, толщиной в один или несколько слоев, в которых проявляются новые свойства. В частности,  $\text{MoS}_2$  при расслаивании до наноллистов демонстрирует уникальные электронные, оптические, механические и химические свойства [1].

[5,10,15,20-тетра (4-пиридил)-порфириinato]-цинк(II) ( $\text{ZnTPyP}$ ) - представитель класса порфиринов, широко распространенных в природных системах соединений, которые также находят применение в синтетической химии и материаловедении. Порфирины обладают множеством полезных свойств начиная с их способности выступать в роли комплексообразователя и координировать атомы металлов, заканчивая их фотокаталитической активностью.

Объединение в единой гибридной структуре фотоактивных порфиринов с планарными полупроводниками является перспективным направлением для создания новых эффективных материалов для

фотокатализа и фотоелектроники. В связи с этим цель работы состояла в разработке методики интеркалирования  $\text{MoS}_2$  органическими ароматическими соединениями, которая была бы пригодна для дальнейшего получения таких гибридных систем с порфирином ZnTPyP.

В данной работе был предложен новый подход к интеркаляции сульфида молибдена органическими гетероциклическими соединениями, основанный на методе жидкостного расслаивания слоистых неорганических соединений в водных растворах ПАВ. В качестве модельного соединения для оптимизации методики был выбран 2-метилимидазол, функциональный аналог пиридинного фрагмента ZnTPyP.

Получение интеркалированного материала происходило в два этапа. На первом этапе получали стабильный золь наноллистов сульфида молибдена методом жидкостного расслаивания кристаллов  $\text{MoS}_2$  в водном растворе катионного ПАВ цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) с использованием ультразвуковой обработки. Полученный золь отделяли от осадка нерасслоившегося  $\text{MoS}_2$  с помощью центрифугирования. Методами динамического светорассеяния и рентгеновской дифракции было подтверждено получение наноразмерных частиц сульфида молибдена.

На втором этапе полученный золь смешивали с водным раствором 2-метилимидазола в течение часа с помощью магнитной мешалки, после чего центрифугировали до выпадения осадка интеркалированного материала  $\text{MoS}_2$ /2-метилимидазол. Полученное соединение было охарактеризовано рентгеновскими, а также спектральными методами, которые подтвердили интеркаляцию.

Таким образом, была показана возможность интеркаляции сульфида молибдена органическими гетероциклическими молекулами с помощью жидкостного расслаивания в растворах ПАВ. Данный подход будет использован для создания гибридных фотоактивных систем на основе сульфида молибдена, интеркалированного ZnTPyP.

### Литература

1. Singh, C., Ali, M. A., Kumar, V., Ahmad, R., & Sumana, G. (2018). Functionalized MoS 2 nanosheets assembled microfluidic immunosensor for highly sensitive detection of food pathogen. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 259, 1090–1098.

УДК 541.18

**СИНТЕЗ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА  
В РАСТВОРАХ ХИТОЗАНОВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ  
КОЛЬЦЕВЫХ ОСАДКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ  
ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ ЭТИХ ДИСПЕРСИЙ**

**Уродкова Е.К.<sup>1,2</sup>, Урюпина О.Я.<sup>1</sup>, Жаворонок Е.С.<sup>2</sup>, Тихонов В.Е.<sup>3</sup>,  
Высоцкий В.В.<sup>2</sup>, Сенчихин И.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [urodkovakatja@mail.ru](mailto:urodkovakatja@mail.ru)

<sup>2</sup>РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>ИНЭОС РАН, Москва, Россия

Синтезированы монодисперсные наночастицы серебра (45–90 нм) в водных растворах хитозанов различной молекулярной массы. Исследован характер взаимодействия полисахарида с ионами и наночастицами серебра. Исследованы морфология и электропроводность кольцевых осадков, сформированных в результате испарения капель дисперсий.

Silver monodisperse nanoparticles of 45–90 nm in aqueous solutions of chitosans with different molecular weight were synthesized. The interaction nature of the polysaccharide with silver ions and nanoparticles was investigated. The morphology and electrical conductivity of ring shaped deposits formed as a result of evaporation of dispersion droplets were investigated.

Синтез наночастиц серебра (AgNPs) в биосовместимых средах – одно из интенсивно развивающихся направлений нанохимии. AgNPs обладают свойствами, востребованными в самых разных областях науки и техники. При этом использование природных полимеров одновременно в качестве восстановителей ионов  $\text{Ag}^+$  и стабилизаторов формирующихся наночастиц позволяет получать дисперсии, свободные от токсичных веществ, что открывает возможности применения таких систем в медицине. К числу таких полимеров относится хитозан. Вместе с тем, хорошо известно, что самосборка наночастиц важна в разнообразных процессах современных нанотехнологий. Она лежит и в основе так называемого эффекта кофейного пятна (coffee ring effect, CRE), который нашел применение в различных областях, в том числе и в биомедицине [1]. В связи с этим, настоящая работа была посвящена синтезу AgNPs в водных растворах хитозана и исследованию осадков, сформированных в результате самосборки наночастиц при испарении капель этих дисперсий.

В ходе работы использовали хитозаны различных среднемассовых молекулярных масс ( $M_w$ ) и степеней деацетилирования (СД): 1) высокомолекулярный хитозан  $M_w = 311$  кДа и СД = 0.8; 2) олигохитозан  $M_w = 12$  кДа и СД = 0.95 [2]; 3) олигохитозан  $M_w = 6$  кДа и СД = 0.95 [2]; 4) олигохитозан

$M_w = 12$  кДа и СД = 0.76 [3]. Изначально были подобраны оптимальные условия формирования AgNPs в высокомолекулярном хитозане [4], затем проводили синтез в олигохитозанах в том же диапазоне соотношений компонентов и при аналогичном температурном режиме.

Синтез в высокомолекулярном хитозане оказался более стабильным процессом. При использовании олигохитозанов AgNPs с мономодальным распределением по размеру были получены лишь в узком диапазоне соотношений реагентов, который изменяется с  $M_w$  олигомера.

Характер взаимодействия полисахарида с прекурсором металла ( $\text{AgNO}_3$ ) и AgNPs исследовали с помощью ИК-спектроскопии. Было показано, что в процессе формирования серебряных нанодисперсий принимают участие гидроксильные и аминогруппы хитозанов.

Далее были исследованы кольцевые осадки, полученные из капель дисперсий [5]. Для повышения электропроводности осадков системы были сконцентрированы путем их центрифугирования, декантирования надосадочной жидкости и редиспергирования осадков в ультразвуковой ванне. Затем формировали кольцевые осадки: наносили капли дисперсий объемом 2 мкл на стеклянные подложки и позволяли им испариться на воздухе при комнатной температуре. РЭМ-изображения, полученные в режиме высокого вакуума, подтвердили наличие проводящей фазы: наблюдался узкий и яркий внешний кольцевой осадок. Было выявлено, что  $M_w$  в значительной степени влияет на зависимость площади сечения от содержания металла: во всем диапазоне изменения числовой концентрации AgNPs ( $C_{\text{Ag}}$ ) площадь сечения увеличивалась с ростом  $M_w$ . Вольт-амперные характеристики данных осадков представляли собой линейные зависимости в диапазоне напряжений от 1 до 100 В с коэффициентом корреляции 0.98, что доказывает наличие омической проводимости в образцах. Однако на проводимость осадков оказывают влияние  $M_w$  и  $C_{\text{Ag}}$ . Так, проводимость осадков, сформированных из капель дисперсий AgNPs в растворах высокомолекулярного хитозана, оказалась примерно в два раза выше в сравнении со структурами, полученными из дисперсий AgNPs в олигохитозанах. При этом увеличение  $C_{\text{Ag}}$  приводило к росту доли проводящей фазы. Кроме того, не исключено влияние углекислого натрия на проводимость осадков. Для выяснения роли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  необходимо проведение дополнительных исследований, которые будут обсуждены в следующих сообщениях.

### Литература

1. Chen R., Zhang L., Zang D., Shen W. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 231. P. 1-14.
2. Kulikov S.N., Tikhonov V.E., Blagodatskikh I.V., Bezrodnyh E.A., Lopatin S.A., Khairullin R.Z., Abramchuk S. // *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 87. I. 1. P. 545-550.
3. Blagodatskikh I.V., Kulikov S.N., Vyshivannaya O.V., Bezrodnykh E.A., Tikhonov V.E. // *Biomacromolecules.* 2017. V. 18. I. 5. P. 1491-1498.
4. Uryupina O.Y., Urodskova E.K., Zhavoronok E.S., Vysotskii V.V., Senchikhin I.N. // *Colloid J.* 2019. V. 81. № 2. P. 194-198.
5. Visotskii V.V., Uryupina O.Ya., Urodskova E.K., Zaitseva A.V., Tikhonov E.V. // *Colloid J.* 2020. V. 82. № 6. P. 1641-1648.

УДК 691.175

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ЖИДКИХ  
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
БИОЦИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ****Хасанова Р.Р.<sup>1,2</sup>, Сенчихин И.Н.<sup>1</sup>, Жаворонок Е.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [hasanova\\_r@mail.ru](mailto:hasanova_r@mail.ru)

<sup>2</sup> РТУ МИРЭА, институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,  
кафедра биотехнологии и промышленной фармации,  
119571, Москва, проспект Вернадского, 86

Получены устойчивые дисперсии наночастиц серебра (AgNPs) с размерами 8–40 нм и узким распределением частиц по размеру в эпоксидных олигомерах, а также олигоооксипропиленди- и триолах. Оценена степень восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  и относительная численная концентрация AgNPs в олигомерных средах.

Stable dispersions of 8–40 nm silver nanoparticles (AgNPs) with a narrow distribution particles by size in epoxy oligomers, oligooxypropylene diol and oligooxypropylene triol were synthesized. The degree of silver ions reduction and relative numerical concentration of AgNPs in oligomeric media have been estimated.

Полимерные нанокомпозиты с частицами металлов, в частности серебра, обладают рядом свойств, представляющих интерес в оптике, медицине и других областях науки и техники. Однако механизмы восстановления ионов при создании таких материалов обычно не рассматриваются. Понимание этих механизмов позволит направленно регулировать свойства материалов и характеристики конечных изделий.

Одним из существенных факторов, влияющих на кинетику образования и роста наночастиц металлов, является природа дисперсионной среды. Способность восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  и равномерное распределение полученных наночастиц (без агрегации) являются важными критериями выбора дисперсионной среды. Ранее нами такая возможность была продемонстрирована на примере эпоксидных олигомеров (ЭО) [1, 2], которые способны формировать при отверждении сетку пространственных связей. Это обеспечивает иммобилизацию AgNPs в матрице композита и постоянство его характеристик.

Настоящее исследование является продолжением предыдущих работ и ставит целью поиск способа контроля кинетики формирования AgNPs для изучения механизма восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  в органических средах.



Основными объектами исследования в данной работе служили эпоксидные олигомеры – ароматический (диановый) Epikote 828 ( $M_n=376$ ,  $f_{OH}=0.13$ ) и алифатические (глицидиловые эфиры олигооксипропиленполиолов) Лапроксид 702 ( $M_n=961$ ,  $f_{OH}=0.01$ ) и Лапроксид 703 ( $M_n=732$ ,  $f_{OH}=0.57$ ). Для сравнения исследовали простые эфиры – олигооксипропилендиол Лапрол 502 и олигооксипропилентриол Лапрол 503 с  $MM = 500$ . Синтез AgNPs в среде указанных олигомеров проводили при постоянной температуре в диапазоне 25 – 145°C. Полученные таким образом дисперсии AgNPs в ЭО и отверждали олигооксипропилендиамином марки Jeffamine D-230 ( $M_n=230$ ,  $f_{NH}=3.99$ ), руководствуясь (в первом приближении) полученными в [3] ТТТ-диаграммами, с образованием предельно сшитых композитов. Для исследования кинетики восстановления  $Ag^+$  и формирования AgNPs использовали рефрактометрию, динамическое светорассеяние (ДРС) и оптическую спектрофотометрию.

В результате работы были получены устойчивые дисперсии AgNPs в ЭО, которые характеризовались узким распределением интенсивности рассеяния, объема и числа частиц по размеру. Размеры AgNPs, по данным ДРС, составили, в зависимости от состава, от 8 до 40 нм. В области 410–450 регистрировался пик, относящийся к поверхностному плазмонному резонансу (ППР) наночастиц серебра. Было показано, что в процессе восстановления интенсивность и ширина пика ППР возрастают, что указывает на увеличение размера и концентрации AgNPs в системе. Количественная обработка батохромного сдвига пика ППР дала возможность оценить степень восстановления  $Ag^+$ . Кроме того, на основании данных ДРС по методике [4] была оценена относительная концентрация наночастиц серебра в олигомерных средах. В свою очередь, методами ММТ-теста и диффузии в агаре была оценена биологическая активность твердых эпоксиаминных пленок с AgNPs и выявлен бактериостатический эффект, который усиливается с увеличением содержания AgNPs.

### Литература

1. Сенчихин И.Н., Урюпина О.Я., Жаворонок Е.С., Высоцкий В.В., Ролдугин В.И. Новые нанокompозиты на основе наночастиц серебра и смешанных эпоксиаминных сеток // Коллоид. журн. 2016, Т. 78, С. 479-483.
2. Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С., Урюпина О.Я., Шабатин А.В., Хасанова Р.Р., Беляев Е.С., Ролдугин В.И. К вопросу о химических процессах, протекающих при восстановлении серебра из растворов его солей в органических средах // Коллоид. журн. 2018, Т.80, С. 581-586.
3. Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N., Pchelintsev I.E., Roldughin V.I. Defining an Optimal Mode of Curing of Epoxy–Amine Systems by TTT Diagrams // Polymer Science. Series B. 2018. V. 60. №. 2. P. 188-194.
4. Высоцкий В.В., Урюпина О.Я., Гусельникова А.В., Ролдугин В. И. О возможности определения концентрации наночастиц методом динамического светорассеяния // Коллоид. журн. 2009, Т. 80, №6, С. 728-733.



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

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

*Ученый секретарь –  
О.А. Котова*

УДК 678. 541.6

**ПЕНООБРАЗОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ  
МАССОЙ<sup>1</sup>****Акимова А.А.**

*Лаборатория структурообразования в дисперсных системах ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [akimova@mirea.ru](mailto:akimova@mirea.ru)*

Приведены зависимости кратности вспенивания водных растворов ПВС от концентрации, молекулярной массы и температуры. Установлено, что с ростом концентрации водных растворов ПВС кратность вспенивания снижается для всех молекулярных масс  $\sim$  в 1,5 раза, а с увеличением молекулярной массы она возрастает  $\sim$  в 2 раза.

Ratios of foaming ratio of aqueous solutions of PVA on concentration, molecular weight and temperature are given. It has been found that with increasing concentration of aqueous solutions of PVA the foaming ratio decreases for all molecular weights by 1,5 times, and with increasing molecular weight it increases by 2 times.

Целью Исследования является процесс пенообразования и влияние структуры водных растворов ПВС с различной молекулярной массой и концентрацией на кратность вспенивания. В качестве объектов исследования использовали поливиниловый спирт фирмы Mowiol (Тайвань) различных марок и с разной молекулярной массой ( $M_w$ ): Mowiol 5 – 88 с  $M_w = 22000$ , Mowiol 18 – 88 с  $M_w = 55000$ , Mowiol 26 – 88 с  $M_w = 68000$  и Mowiol 47 – 88 с  $M_w = 81000$  (Поливиниловый спирт с молекулярной массой больше 81000 брать нецелесообразно, так как в процессе его растворения в воде происходит процесс частичной флокуляции растворённых частиц ПВС и образование крупных ассоциатов не поддающихся разделению).

Определение гомогенности водных растворов ПВС проводили с помощью метода динамического рассеяния света на анализаторе частиц Zetasizer Nano (Malvern Instruments, США). В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости интенсивности светорассеяния для 4 об. % водных растворов ПВС с минимальной (1) и максимальной (2) молекулярной массой от диаметра ассоциатов. Установлено, что растворы ПВС в воде представляют собой коллоидную дисперсную систему, состоящую из ассоциатов ПВС в воде, причем средний диаметр ассоциатов зависит от

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 18-08-00427-а.

молекулярной массы: для  $M_w=22000$  от 4,8 до 50,8 нм, а  $M_w=81000$  от 5,6 до 68,1 нм.

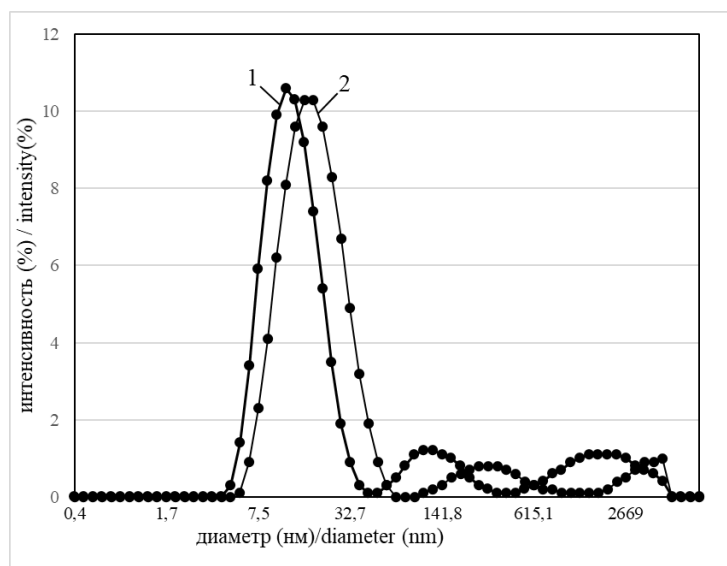


Рис.1. Зависимость распределения ассоциатов по размерам в 4 об. % водных растворах ПВС с разной молекулярной массой: 1 -  $M_w=22000$  и 2 -  $M_w=81000$ .

С увеличением концентрации с 4 до 24 об. % водных растворов ПВС с разной молекулярной массой кратность вспенивания снижается с 6,4 - 3,7 до 4,9 - 1,8, т.е. в  $\sim 1,5$  раза, вследствие повышения вязкости растворов.

Установлено, что максимальная кратность вспенивания водных растворов ПВС достигается при температуре  $30^\circ\text{C}$  практически при всех значениях  $M_w$ . Наличие максимума на кривых поверхностного натяжения и уменьшением прочности воздушного пузырька, что ведет к разрушению пены. Установлено, что максимальной пенообразующей способностью обладают растворы ПВС с молекулярной массой 81000 и концентрацией 4 об. %. Однако, с целью увеличения концентрации ПВС в водных растворах и получения более устойчивых пен (устойчивость пены – это способность пены сохранять параметры исходной структуры, так как пена является структурированной дисперсной системой) вспенивание можно проводить при оптимальной температуре  $30^\circ\text{C}$  и концентрации раствора ПВС равным 12 об. %, в этом случае достигается максимальная кратность вспенивания  $\beta = 4,2$ , которая ранее была получена при 4 об. % содержании ПВС в воде. Повышение температуры вспенивания до  $30^\circ\text{C}$  также способствует снижению молекулярной массы ПВС с 81000 до 68000 для достижения максимальных значений кратности вспенивания ( $\beta = 4,2 - 7$ ), что расширяет сырьевую базу исходных компонентов.

УДК 621.039:543.544.42

**ВЛИЯНИЕ АНИОНА СОЛИ НА ЭКСТРАКЦИЮ ЛИТИЯ  
БЕНЗО-15-КРАУН-5 ЭФИРОМ<sup>1</sup>****Бездомников А.А.<sup>1</sup>, Фомина А.А.<sup>1</sup>, Демин С.В.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [sidorov@phych.ea.ru](mailto:sidorov@phych.ea.ru)

В данной работе, было определено влияние аниона соли на экстракцию лития бензо-15-краун-5 эфиром в системе хлороформ-вода. Были получены изотермы экстракции LiSCN, LiClO<sub>4</sub>, LiBr и Li[Tf<sub>2</sub>N]. Была определена экстракция в системах с ионной жидкостью [bmim][Tf<sub>2</sub>N]. Помимо равновесной концентрации лития в фазах, определялся и переход экстрагента в водную фазу.

In this work, the effect of the salt anion on the extraction of lithium with benzo-15-crown-5 ether in the chloroform-water system was determined. Extraction isotherms for LiSCN, LiClO<sub>4</sub>, LiBr and Li[Tf<sub>2</sub>N] were obtained. Extraction in ionic liquid systems [bmim] [Tf<sub>2</sub>N] has been determined. In addition to the equilibrium concentration of lithium in the phases, the transition of the extractant to the aqueous phase was also determined.

Литий – широко распространенный химический элемент, встречающийся в природе в виде смеси изотопов лития-6 и лития-7. Из-за различия физических свойств этих изотопов [1, 2], соли лития, применяемые в ядерной энергетике, необходимо обогащать тем или иным изотопом. Наиболее перспективным методом разделения изотопов лития является экстракционное разделение краун-эфирами [3].

Бромид лития по результатам наших экспериментов, как и ожидалось, занял промежуточную позицию, между хлоридом и иодидом лития. Бромид лития экстрагируется значительно лучше, чем хлорид лития, но при этом имеет те же недостатки, что и иодид лития (инверсия фаз, долгое расслаивание, высокие потери экстрагента и химическая нестабильность).

Использование LiClO<sub>4</sub> решает основные проблемы системы с хлоридом лития. Экстракция идёт значительно лучше, при этом отсутствует инверсия фаз и наблюдается быстрое расслаивание фаз. Данные по равновесной концентрации Б15К5 в водной фазе свидетельствуют о незначительных потерях экстрагента в процессе

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено при поддержке и частичном финансировании Минобрнауки России (№ государственного учета НИОКТР АААА-А19-119101590111-2). Измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

экстракции, которые даже в максимуме не превышают 2.7% от исходной концентрации экстрагента.

LiSCN имеет похожую экстракцию с перхлоратом лития. Однако тиоцианат лития имеет больший запас растворимости, что позволяет работать в диапазоне концентраций от 1 до 5 М по литию без недостатков, свойственных системам с хлоридом и перхлоратом лития. Резкое увеличение перехода экстрагента в водную фазу наблюдается при концентрациях более 5 М по литию, при этом наблюдается снижение экстракции из-за снижения концентрации экстрагента в экстракте. Так как хорошая степень экстракции достигается до 5 М по литию, то на практике больших потерь экстрагента можно избежать.

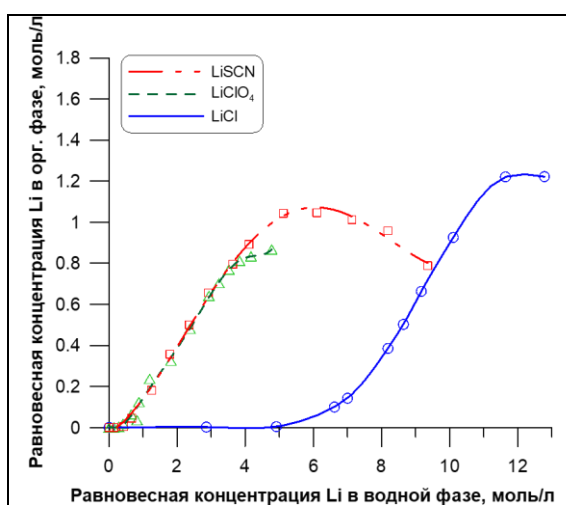


Рис. 1. Сравнение изотерм экстракции LiSCN, LiClO<sub>4</sub> И LiCl [4].

Использование ионной жидкости в процессе экстракции лития показывает существенное улучшение экстракции трудно экстрагируемых солей (напр. LiCl), что, как оказалось, связано с природой аниона ионной жидкости [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, который участвует в комплексообразовании с краун-эфиром и литием. В процессе экстракции ионную жидкость можно использовать в качестве растворителя, получается синергетическая система, в которой растворитель играет ещё и роль соэкстрагента.

## Литература

1. Forsberg C., Zheng G., Ballinger R., Lam S. // Nucl. Technol. 2019. P. 1.
2. Giegerich T., Battes K., Schwenzer J.C., Day C. // Fusion Eng. Des. 2019. V. 149. P. 111339.
3. Ault K.B.T., Brozek K., Fan L. et al. // Lithium Isotope Enrichment. 2012. P. 1.
4. Kostikova G.V., Maltseva I.E., Krasnova O.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 12. P. 2188

УДК 543.51; 543.544

**ХРОМАТОГРАФИЯ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КАК  
ИНСТРУМЕНТ В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ  
АРКТИЧЕСКИХ ЗОН****Карнаева А.Е.**

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

Проблема загрязнения Арктики обсуждается уже не первый десяток лет, и становится очевидным, что антропогенное воздействие приводит к деградации арктических экосистем. В данной работе методами хроматографии и масс-спектрометрии было изучено распространение загрязняющих веществ в арктическом регионе России с «хроническим» загрязнением.

The problem of Arctic pollution has been under discussion for decades, and it is clear that anthropogenic impacts are leading to the degradation of Arctic ecosystems. In this study, chromatography and mass spectrometry methods have been used to study the distribution of pollutants in the Russian Arctic region with chronic oil-fouling.

Интенсивное освоение Арктической зоны Российской Федерации началось еще в XX в. В связи с несколькими причинами. Арктика колоссальный источник ресурсов и имеет большое военно-стратегическое значение для государства. В то же время природа Арктики чрезвычайно уязвима к действию загрязняющих веществ [1], что в перспективе может привести к необратимым экологическим процессам. Интенсивное техногенное освоение территории (геологоразведка, разработка месторождений полезных ископаемых, промышленность, транспорт, строительство) арктических регионов, выразившееся прежде всего в форсированном режиме эксплуатации природных ресурсов и отсутствие каких-либо экологических регулирований [2], явилось причиной современных негативных экологических и связанных с ними экономических и социальных последствий. Таким образом, проблема оценки экологического состояния окружающей среды Арктики, защиты ее от загрязнений и других негативных воздействий, а также ликвидация накопленного экологического вреда становится приоритетным направлением развития для стран Арктического региона.

Таким образом, целью данной работы было изучение накопленного экологического ущерба территории с «хроническим» загрязнением в



регионе Российской Арктики. Методами хромато-масс-спектрометрии необходимо было определить источники загрязнения почв, водных объектов и растений.

Анализ экспериментальных данных показал, что почвы подверглись техногенно-антропогенному воздействию. Вероятными источниками нефтяного загрязнения послужили объекты хранения горюче-смазочных материалов. С помощью методов ГХ-МС было определено, что загрязнение почв нефтепродуктами вызвано разливом дизельного топлива. Был получен ряд накопления тяжелых металлов. Концентрации Cr в почвах превышают ПДК, а также было обнаружено загрязнение этим элементом озера вследствие миграции Cr с изучаемой территории. Отмечен повышенные концентрации V, Cd, Ni. Источниками этого загрязнения могли быть, как и разрушенные постройки, техника, так и трансграничный перенос.

Наличие высших растений интенсифицирует процессы биоремедиации, корневая система способствует разрыхлению битумизированных почв. Полученные результаты изучения миграции тяжелых металлов в системе почва – растения свидетельствуют о накоплении в корнях и стеблях растения *Eriophorum scheuchzeri* таких тяжелых металлов, как марганец, железо, молибден, кадмий, барий и висмут. Растение проявляет устойчивость к высоким концентрациям железа и марганца, сорбирует молибден из почв в большом количестве.

Таким образом проведено комплексное исследование арктической территории с хроническим загрязнением. Установлены уровни нефтяного и полиметаллического загрязнения и определены их источники.

### Литература

1. Chapin III F. S. et al. (ed.). Arctic ecosystems in a changing climate: an ecophysiological perspective. – Academic Press, 2012.
2. Конторович А. Э. Нефть и газ российской Арктики: история освоения в XX веке, ресурсы, стратегия на XXI век //Наука из первых рук. – 2015. – №. 61 (1).

УДК 544.723.23

**ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ АДсорбЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА  
ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР<sup>1</sup>****Князева М.К., Школин А.В., Фомкин А.А.***Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [knyazeva.mk@phych.ea.ru](mailto:knyazeva.mk@phych.ea.ru)*

В работе представлены результаты расчетов объемного хранения метана в адсорбционных системах с металл-органическими пористыми структурами на основе меди, железа и алюминия и ди- и тридентатных кислот. Самую высокую объемную плотность хранения метана продемонстрировал адсорбент на основе алюминия и тримезиновой кислоты:  $245 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$  при 273 К и давлении 10 МПа.

The paper presents the results of calculations of the volumetric storage of methane in adsorption systems with metal-organic porous structures based on copper, iron and aluminum and di- and tridentate acids. The highest storage was demonstrated by an adsorbent based on aluminum and trimesic acid:  $245 \text{ м}^3(\text{STP})/\text{м}^3$  at 273 K and a pressure of 10 MPa.

В современной энергетике энергетические газы, такие как метан, водород, являются альтернативными видами топлива, используемыми в автомобилях, перспективных беспилотных летательных аппаратах и робототехнике. Энергонасыщенные адсорбционные системы (ЭНАС) безопасны и энергоэффективны за счет хранения метана – основного компонента природного газа, в связанном состоянии. Металл-органические пористые структуры (МОПС) обладают рядом адсорбционных свойств, необходимых для решения задач безопасного хранения, транспортировки и применения энергетических газов [1]. Поэтому получение адсорбентов из металл-органических пористых структур, обладающих высокой адсорбционной активностью по отношению к энергетическим газам, в настоящее время является актуальной и весьма своевременной задачей.

Металл-органические пористые структуры синтезировали сольвотермальным методом, имеют следующие составы: Cu-BTC, Al-BDC, Al-BTC, Fe-BDC и Fe-BTC (где BTC -1,3,5-бензолтрикарбоксилат, BDC - 1,4-бензолдикарбоксилат и BTV - бензолтрибензоат). Структурно-энергетические характеристики полученных образцов определяли по изотермам стандартного пара азота при 77 К, при использовании Теории

---

<sup>1</sup> Работа выполнена в соответствии с государственным заданием. Тема № 01201353185.

объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Результаты проведенного анализа, для синтезированных образцов МОПС представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики полученных образцов МОПС.

| Характеристика                        | Cu-BTC | Al-BDC | Al-BTC | Fe-BDC | Fe-BTC |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $W_0, \text{см}^3/\text{г}$           | 0.65   | 0.52   | 0.55   | 0.83   | 0.46   |
| $S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$ | 1600   | 1250   | 1600   | 2250   | 1300   |
| $X_0, \text{нм}$                      | 0.37   | 0.48   | 0.77   | 0.90   | 0.77   |
| $E_0, \text{кДж/моль}$                | 32.1   | 25.0   | 15.6   | 13.4   | 15.5   |

Для синтезированных образцов Cu-BTC, Al-BTC, Fe-BDC, которые обладают наиболее высокими значениями удельной площади поверхности и объемом микропор, была рассчитана полная удельная объемная плотность метана. Насыпные плотности исходных порошков Cu-BTC, Al-BTC, Fe-BDC соответственно равны:  $0.37 \text{ г/см}^3$ ,  $0.23 \text{ г/см}^3$ ,  $0.20 \text{ г/см}^3$ . Для увеличения объемной плотности газа в системе хранения значительную роль играет величина насыпной плотности адсорбента, которую повышали путем формования. Порошки МОПС выдерживали под гидравлическим прессом при давлении 160 МПа, в течение 1 минуты, при этом получали формованные адсорбенты Cu-BTC, Al-BTC, Fe-BDC с плотностью  $1.29 \text{ г/см}^3$ ,  $1.16 \text{ г/см}^3$ ,  $0.95 \text{ г/см}^3$  соответственно.

Результаты расчета удельной объемной плотности метана в адсорбционных системах хранения ( $V_{\Pi}$ ) в зависимости от давления метана для формованных образцов, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Удельная объемная плотность метана в адсорбционных системах хранения, с применением формованных МОПС, в зависимости от давления газа.

| № | Адсорбент<br>МОПС | $V_{\Pi}, \text{м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ при 293 К и давлениях |        |        |        |
|---|-------------------|--|--------|--------|--------|
|   |                   | 5 МПа  | 10 МПа | 20 МПа | 30 МПа |
| 1 | Cu-BTC            | 170  | 180    | 215    | 230    |
| 2 | Fe-BDC            | 70   | 120    | 180    | 225    |
| 3 | Al-BTC            | 225  | 245    | 265    | 270    |

Установлено, что формованный Al-BTC при 273 К и давлении 10 МПа позволяет аккумулировать  $245 \text{ м}^3(\text{НТД})$  метана на куб. м системы хранения. Это значительно превышает требование  $V_{\Pi} = 110 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ , предъявляемое для систем хранения компримированного природного газа.

## Литература

1. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2019. Том 88, №9. С.925.

УДК 544

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЖИДКОФАЗНОЙ АДсорбЦИИ  
БЕНЗОЛА НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ КАРКАСЕ HKUST-1<sup>1</sup>****Курнышева Ю.П., Сайфутдинов Б.Р.**

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и  
хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: [kurnyshevay@mail.ru](mailto:kurnyshevay@mail.ru)*

Установлены физико-химические закономерности жидкофазной адсорбции бензола на металлоорганических каркасных структурах HKUST-1, полученных сольвотермальным способом и методом СВЧ-синтеза. Предложены варианты механизмов адсорбции на матрицах с различной доступностью микропорового пространства для адсорбирующихся молекул.

The physicochemical regularities of the liquid-phase adsorption of benzene onto HKUST-1 metal-organic frameworks obtained by the solvothermal method and the microwave synthesis method have been established. Variants of adsorption mechanisms onto matrices with different accessibility of micropore space for adsorbed molecules are proposed.

Металлоорганические каркасные структуры (MOF) являются новым классом гибридных нанопористых материалов, образованных ионами металлов и органическими линкерами. Большая популярность данного типа соединений в адсорбционных методах обусловлена их уникальными и полезными с практической точки зрения свойствами, а именно высокой площадью поверхности, настраиваемым размером пор, химической функциональностью и стабильностью, богатой топологией [1, 2].

В роли объекта исследования выступал микропористый металлоорганический каркас HKUST-1, образованный ионами меди и остатками 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты [3] и обладающий рядом характеристик, которые необходимы для создания перспективной неподвижной фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В работе изучены механизмы жидкофазной адсорбции на образцах HKUST-1, синтезированных в сольвотермальных условиях и СВЧ-методом. Для этого установлены зависимости удерживания модельного соединения (бензол) от состава жидкой фазы, объемной скорости потока элюента и температуры. Элюирование осуществляли растворами *n*-гексан – изопропанол в различных объёмных соотношениях.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-73-10206

Установлено, что увеличение доли спирта в подвижной фазе приводит к значительному уменьшению удерживания бензола вследствие сольватации молекул адсорбата молекулами изопропанола, которые, помимо этого, блокируют активные адсорбционные центры структуры каркаса HKUST-1. Высокое содержание *n*-гексана в жидкой фазе способствует более прочному связыванию молекул бензола с центрами адсорбции, свободными от молекул изопропилового спирта. Показано, что на величину удерживания влияет не только взаимодействие адсорбата с  $\pi$ -электронной системой линкеров, но и с открытыми металлическими центрами  $\text{Cu}^{2+}$ . Полученные зависимости удерживания бензола от расхода элюента для двух исследуемых образцов HKUST-1 свидетельствуют о различной доступности микропор каркасов, полученных сольвотермальным методом и СВЧ-синтезом, для молекул адсорбата при малых скоростях потока в диапазоне 0.05–0.1 мл/мин. Изучение механизма жидкофазной адсорбции бензола проводили в области Генри. Для этого были определены термодинамические характеристики адсорбции бензола на материалах HKUST-1 на пределе технических возможностей ВЭЖХ-системы, а именно при скорости потока элюента равной 0.05 мл/мин. Установлено, что процесс адсорбции бензола – эндотермический (энтропийный) для образца HKUST-1, синтезированного сольвотермальным способом, и экзотермический, характеризующийся классическим энтальпийным механизмом с выраженной локализацией молекул адсорбата в каркасе на поверхности пор для материала HKUST-1, полученного в условиях СВЧ-синтеза [4].

В результате проведенного исследования установлено, что механизмы взаимодействия адсорбата с образцами HKUST-1, синтезированными разными методами, различаются. Так, MOF-структуры, полученные при помощи сольвотермального синтеза, имеют доступные микропоры, поэтому оптимальны для использования в методах селективной адсорбции, например при глубокой очистке веществ. В то же время MOF-матрица, созданная в условиях микроволнового синтеза, адсорбирует поверхностью пор, поэтому она может быть использована в качестве неподвижной фазы в ВЭЖХ для разделения смесей веществ.

#### Литература

1. Zang, J.; Chen, Z.; Zang, J.; Chen, Z. Metal-organic frameworks as stationary phase for application in chromatographic separation. *J. Chromatogr. A*. 2017, 1530, 1-18.
2. Xie, S.M.; Zhang, X.H.; Wang, B.J.; Zhang, M.; Zhang, J.H.; Yuan, L.M. 3D chiral nanoporous metal-organic framework for chromatographic separation in GC. *Chromatographia*. 2014, 77, 1359-1365.
3. Ahmad, R.; Wong-Foy, A.G.; Matzger, A.J. Microporous coordination polymers as selective sorbents for liquid chromatography. *Langmuir*. 2009, 25, 11977-11979.
4. Isaeva, V.I.; Saifutdinov, B.R.; Chernyshev, V.V.; Vergun, V.V.; Kapustin G.I.; Kurnysheva, Y.P.; Ilyin, M.M.; Kustov, L.M. Impact of the preparation on the performance of the microporous HKUST-1 metal-organic framework in the liquid-phase separation of aromatic compounds. *Molecules*, 2020, 25(11), 2648.

УДК 543.544.5.068.7, 577.112

**ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА И МОДИФИКАТОРОВ НА  
ИЗМЕНЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО  
РАЗДЕЛЕНИЯ ДИПЕПТИДОВ НА ОСНОВЕ ТРЕТ-ЛЕЙЦИНА И  
НОРЛЕЙЦИНА****Милюшкин А.Л.**

*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](mailto:lex-miles@yandex.ru)*

Оптимизированы условия разделения изомерных дипептидов на основе трет-лейцина и норлейцина на хроматографических колонках с сорбентами различного типа. Показано, что введение модификатора, протонирующего или депротонирующего молекулу пептида, оказывает существенное влияние на последовательность элюирования исследованных молекул. Показана специфическая селективность сорбента ПГУ в отношении пептидов, отличающихся относительным расположением заряженной функциональной группы и разветвленного или неразветвленного заместителя.

The conditions for the separation of isomeric dipeptides based on tert-leucine and norleucine on chromatographic columns with sorbents of various types have been optimized. It has been shown that the introduction of a modifier that protonates or deprotonates a peptide molecule has a significant effect on the elution sequence of the studied molecules. The specific selectivity of the PGC sorbent in relation to peptides differing in the relative position of the charged functional group and the branched or unbranched substituent has been shown.

Аминокислотные остатки изомеров лейцина являются одними из самых распространенных в составе различных белков и пептидов. Эти аминокислоты и соединения, построенные на их основе, обладают высокой биологической и биохимической ценностью. В то же время дифференциация таких аминокислот и аминокислотных остатков в составе пептидов затруднительна даже при использовании масс-спектрометрии.

Из 4 изомеров аминокислот возможно построить 16 разных структурных изомеров дипептидов. 4 из них будут состоять из одинаковых изомеров, а остальные — из разных. Наиболее различающимися по строению бутильного заместителя являются трет-лейцин (Tle) и норлейцин (Nle). Н-бутил является неразветвленным заместителем, трет-бутил — наиболее разветвленным. Позиционные изомеры Tle-Nle и Nle-Tle содержат н-бутильный и трет-бутильный радикал, расположенный или в

составе N-концевой аминокислоты, или в составе C-концевой аминокислоты в зависимости от конкретного пептида.

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии проведено исследование удерживания дипептидов, построенных на основе третлейцина и норлейцина. Элюирование проводилось при различных режимах в обращенно-фазовом варианте с подвижной фазой ацетонитрил/вода. Исследовано влияние кислотных и щелочных модификаторов на последовательность элюирования дипептидов на хроматографических колонках с различными сорбентами.

Менее разветвленные соединения, обладая большей площадью взаимодействия с сорбентом, удерживаются сильнее. Такой эффект особенно характерен для углеродного сорбента ПГУ (пористый графитированный углерод). При элюировании пептидов в кислотной среде протонируется аминная функциональная группа, а при элюировании в щелочной — депротонируется карбоксильная. Ионизированные группы сольватированы в растворе, что уменьшает площадь взаимодействия пептида с сорбентом и снижает удерживание. Для пептидов Tle-Nle и Nle-Tle в зависимости от pH заряженный центр может располагаться как рядом с разветвленным заместителем, так и рядом с неразветвленным. Сольватная оболочка экранирует взаимодействие либо разветвленного, либо неразветвленного заместителя, в результате чего возможно изменение последовательности элюирования позиционных изомеров Tle-Nle и Nle-Tle. Поэтому при использовании кислотных элюентов Nle-Tle элюируется раньше Tle-Nle, а при использовании щелочных, наоборот, Tle-Nle элюируется раньше, чем Nle-Tle. Кроме того, для пары изомеров Nle-Tle и Tle-Nle наблюдается существенно большая эффективность разделения на ПГУ, чем на колонках с другими сорбентами.

Таким образом, теоретическая оценка и экспериментальное наблюдение показывают, что на удерживание влияет не только форма молекулы в целом и наличие заряженного центра, но и расположение заряженного центра относительно разветвленного или неразветвленного фрагмента молекулы. На примере смеси дипептидов продемонстрирован ранее не наблюдавшийся тип селективности при разделении позиционных изомеров на углеродном сорбенте.

## УДК 544.23

**ВЛИЯНИЕ СВЧ-ОБЛУЧЕНИЯ НА РЕЛАКСАЦИОННУЮ  
 МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ ДИССИПАТИВНОГО ПРОЦЕССА В  
 ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПВС**

**Мирошникова А.Д.**

*Лаборатория структурообразования в дисперсных системах ИФХЭ РАН,  
 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
 e-mail: [alena.miroshnikova175@yandex.ru](mailto:alena.miroshnikova175@yandex.ru)*

Проведены исследования спектра внутреннего трения  $\lambda=f(T, K)$  и частоты свободных затухающих крутильных колебаний  $\nu=f(T, K)$  для ПВС и влияния на эти характеристики СВЧ облучения. Было установлено, что в системе ПВС в области температур стеклования имеется две структурно-кинетические подсистемы, различающиеся по механизму диссипации при их реакции на внешнее деформирующее воздействие до и после облучения.

The study of the spectrum of internal friction  $\lambda = f(T, K)$  and the frequency of free damped torsional vibrations  $\nu = f(T, K)$  for PVA and the effect of microwave irradiation on these characteristics. It was found that in the PVA system in the region of glass transition temperatures there are two structural-kinetic subsystems, which differ in the mechanism of dissipation in their reaction to an external deforming action before and after irradiation.

Целью данной работы является определение влияния СВЧ-облучения на физико-химические характеристики процесса размораживания сегментальной подвижности цепей макромолекул ПВС.

На спектре  $\lambda=f(T,K)$  необлученного образца имеется ряд пиков диссипативных потерь (рис.1-а). Тщательное и многократное исследование диссипативных процессов в области температур стеклования ПВС с определенным количеством сорбированной воды для необлученного образца выявило расщепление этого процесса на два, налагаемых друг на друга, диссипативных процесса ( $C_{cr}$ - более низкотемпературный с максимумом  $\lambda_{max}$  при  $T_{max}=41^\circ C$  и  $\alpha$ -высокотемпературный процесс с максимум потерь при  $T_{max\alpha}\approx 54^\circ C$ ). Теоретический анализ физико-механических характеристик этих процессов показал, что они имеют различный механизм внутреннего трения (табл.1).

Таблица 1

| Параметры                        | $T_{max}, ^\circ C$ | $\lambda_{max}$ | $\nu_0(T),$<br>Гц | $\nu_k(T),$<br>Гц | $\Delta G$ | $\Delta \tau, c$ |
|----------------------------------|---------------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------|------------------|
| <b>Cr</b>                        | 41                  | 0,26            | 1,60              | 1,70              | -0,13      |                  |
| <b><math>\alpha</math></b>       | 54                  | 0,36            | 1,72              | 1,1               | 0,59       | 3,3              |
| <b><math>\alpha_{свч}</math></b> | 50                  | 0,31            | 1,78              | 1,15              | 0,58       | 5,5              |



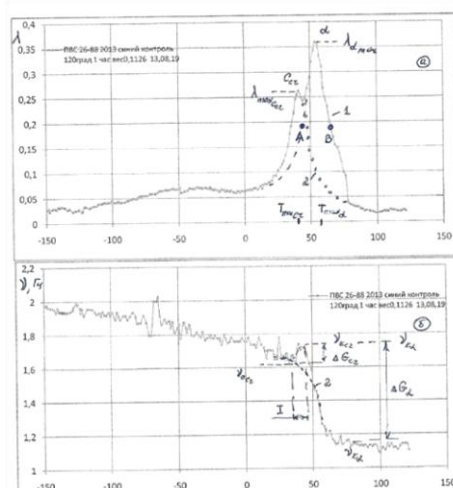


Рис.1 - Спектр внутреннего трения  $\nu=f(T,K)$ - а; температурная зависимость частоты  $\nu=f(T,K)$  свободных затуханий крупных колебаний, возбужденных в исследуемом образце-б; температурная зависимость дискретного времени релаксации  $\tau\alpha$ -в для необлученного ПВС.

Величина дефекта модуля для  $\alpha$ -процесса релаксации значительно выше, чем для  $\text{Cr}$ -процесса и кроме того, эти дефекты имеют различные знаки. Это позволяет отнести  $\alpha$ -процесс к релаксационному механизму внутреннего трения, а  $\text{Cr}$ -процесс-к фазовому механизму.

Облучение образца ПВС СВЧ привело к тому, что  $\text{Cr}$ -диссипативный процесс полностью через исчез со спектра  $\lambda=f(T,K)$  и исчезла аномалия отрицательного дефекта модуля  $\Delta G_{\text{Cr}}$  с температурной зависимости  $\nu=f(T,K)$ . При этом, максимальное значение потерь  $\lambda_{\alpha\text{max}}$  снизилось и температура  $T_{\alpha\text{max}}$  уменьшилось, хотя и незначительно (табл.1).

В исходном образце в интервале температур  $+10^\circ\text{C} \div +80^\circ\text{C}$  в структуре ПВС имеется две структурно-кинетические подсистемы, составленные из одних и тех же структурных элементов, но различающихся по реакции на внешнее воздействие.

Механизм диссипативных потерь процессов локальной подвижности— этих подсистем, приводящий к появлению на спектре  $\lambda=f(T,K)$   $\text{Cr}$  и  $\alpha$ - пиков имеет различную природу, что фиксируется по знаку дефекта модуля  $\Delta G$ , определяемому на температурной зависимости  $\nu=f(T,K)$ ,  $\alpha$ - процесс является релаксационным, а  $\text{Cr}$  -по-видимому, фазовым, что требует дальнейшего исследования.

СВЧ-облучение приводит к разрушению структурно-кинетической подсистемы  $\text{Cr}$ - процесса и как следствие этого исчезновению пика потерь на спектре  $\lambda=f(T,K)$  и отсутствию аномальности на зависимости  $\nu=f(T,K)$ .

УДК 544.723.21, 541.7

## МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ВСПУЧЕННОГО ГРАФИТА

**Попов И.В.<sup>1</sup>, Чугреев А.Л.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Лаборатория Сорбционных Процессов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [ilya.vl.popov@gmail.com](mailto:ilya.vl.popov@gmail.com)

В соответствии с приоритетным направлением стратегии научно-технологического развития Российской Федерации "Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии" разработка адсорбционных методов доставки и аккумуляирования топливных газов (водород, метан) является важной задачей современной энергетической технологии. Для ее решения широко применяются адсорбционные системы на основе пористого углерода [1], одним из которых является вспученный графит [2]. Отсутствие четких представлений о структурах этих материалов является серьезным препятствием на пути исследования их адсорбционных свойств. В настоящей работе предложена мостиковая модель структуры вспученного графита, слои которого сшиты фрагментами  $C_2$  в небольшой концентрации. Приведенная модель основана на имеющихся данных рентгенографического исследования в комбинации с результатами квантово-химических расчетов. PAW-DFT и полуэмпирические SLG [2,3] расчеты подтверждают экспериментально наблюдаемое увеличение межслойного расстояния в таких структурах, а также указывают на то, что при концентрации дефектов меньше 0.10 на примитивную ячейку, энергия системы превышает энергию кристаллического графита на величины 10-20 кДж/моль, что позволяет сделать вывод о возможности образования этих структур в условиях получения вспученного графита. Дальнейшая верификация модели требует более детальных экспериментальных данных, в частности, рамановских спектров. Предложенная модель будет в дальнейшем использована для моделирования адсорбции и адсорбционно-упругих взаимодействий в углеродных сорбентах.

**Литература**

1. Tsivadze A. Yu., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A. // Russ. Chem. Rev. 2018. №87. С. 950 – 983.
2. Уббелюде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. - М.: Мир, 1996. – 256 с.
3. Popov I.V., Görne A.L., Tchougreeff A.L., Dronskowski R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. №21. С. 10961-10969.
4. Popov I.V., Slavin V.V., Tchougreeff A.L., Dronskowski R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. №21. С. 18138-18148.

УДК 544.23.022

## СПЕКТРЫ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ЭД-20

Разживина А.А.

*Лаборатория структурообразования в дисперсных системах ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [razzivina2407@gmail.com](mailto:razzivina2407@gmail.com)*

Одной из задач физико-химической механики является изучение различных форм молекулярного движения, выяснение природы молекулярных механизмов, разных форм теплового движения различными методами. В данной работе методами релаксационной спектроскопии исследуются природа и механизм релаксационных переходов в эпоксидных олигомерах, отвердителях и систем олигомер-отвердитель.

One of the tasks of physicochemical mechanics is the study of various forms of molecular motion, the clarification of the nature of molecular mechanisms, different forms of thermal motion by various methods. In this work, relaxation spectrometry methods investigate the nature and mechanism of relaxation transitions in epoxy oligomers, hardeners and curing oligomer systems.

Целью работы является оценка молекулярной подвижности эпоксидных олигомеров ЭД-20, отвердителей (ТЭТА и ПЭПА), а так же систем олигомер-отвердитель.

|      |                      |  |
|------|----------------------|--|
| ТЭТА | – триэтилентетрамин  | $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH})_3-\text{H}$ |
| ПЭПА | – полиэтиленполиамин | смесь из трех полиаминов   |

Исследование проводилось методом свободно затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемых системах. Особенностью исследования является то, что впервые получены спектры внутреннего трения и температурные зависимости частоты колебательного процесса в жидких системах на частотах от 1 Гц до 10 Гц и температурной интервале от  $-150^\circ\text{C}$  до  $+150^\circ\text{C}$ . Для этого использовался комбинированный образец: пропитанный исследуемым материалом целлюлозная подложка. На рис.1-3 показаны полученные экспериментальные данные, которые позволяют провести расчеты физико-химических характеристик исследуемых систем и дать теоретический анализ различия этих характеристик в их связи со структурой этих систем.

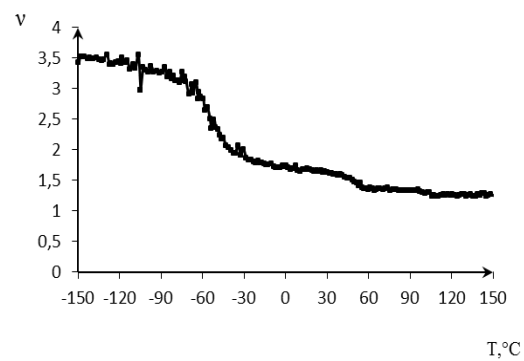
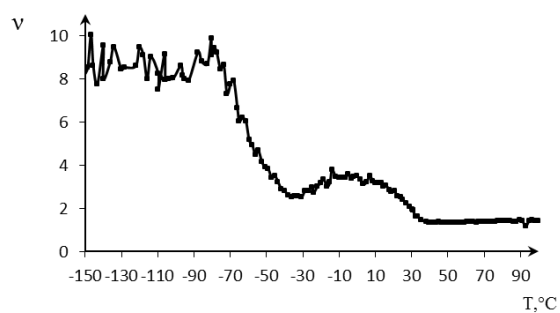
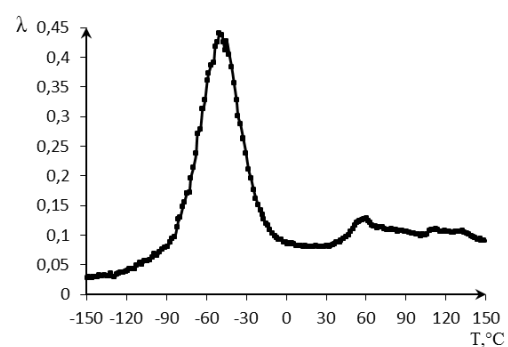
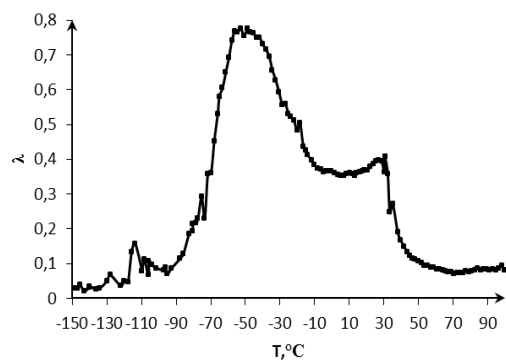


Рис. 1. ТЭТА

Рис. 2. ПЭПА

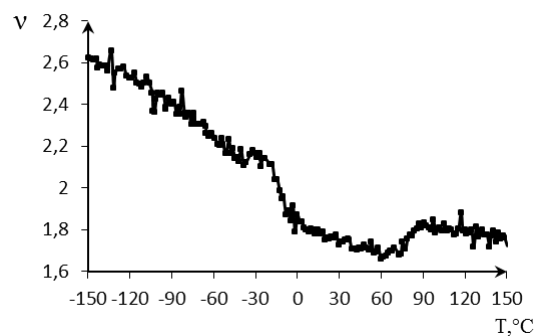
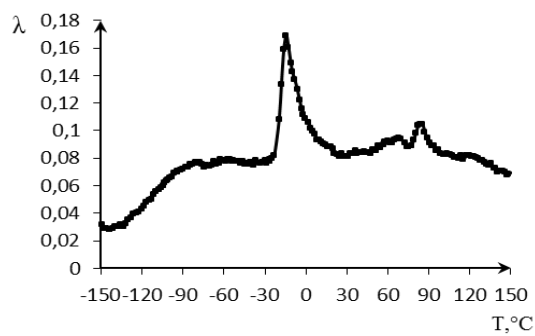


Рис. 3. Система ЭД-20 – ТЭТА

УДК 544

## ИССЛЕДОВАНИЕ АТМОСФЕРНОЙ СТОЙКОСТИ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Сатаева Н.Е.

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [sataeva.nata@yandex.ru](mailto:sataeva.nata@yandex.ru)*

Нами было показано, что обработка поверхности импульсным наносекундным лазером с последующей хемосорбцией гидрофобного агента фторсилана позволяет получать покрытия, сохраняющие супергидрофобные свойства при химических нагрузках, таких как воздействие ультрафиолетового излучения и озона, после прекращения которых поверхности демонстрируют свойство самовосстановления. Также на таких покрытиях наблюдается задержка кристаллизации переохлажденных капель воды.

We have shown that surface treatment with a pulsed nanosecond laser followed by chemisorption of the hydrophobic fluorosilane agent makes it possible to obtain coatings that retain superhydrophobic properties under chemical loads, such as exposure to ultraviolet radiation and ozone, after the termination of which the surfaces exhibit self-healing properties. Also on such coatings, a delay in the crystallization of supercooled water droplets is observed.

Благодаря своим уникальным свойствам алюминиевые сплавы нашли широкое применение в авиационной, космической, пищевой и химической промышленности. Однако при эксплуатации в открытых атмосферных условиях они подвергаются воздействию различных разрушающих факторов. Супергидрофобность позволяет значительно увеличить стойкость материалов на основе алюминиевых сплавов. Для обеспечения экстремальных смачивающих свойств, а именно углов смачивания выше  $150^\circ$  и углов скатывания ниже  $10^\circ$ , требуется, с одной стороны понизить поверхностную энергию материала, а с другой-обеспечить ей многомодальную шероховатость, характеризующуюся как микро, так и наноэлементами. Тем не менее основные недостатки супергидрофобных покрытий связаны, как правило, с низкой износостойкостью и слабой химической стабильностью слоя гидрофобного агента поверх текстурированных слоев.

Ранее нами были найдены 3 режима лазерной обработки алюминиевых сплавов, характеризующиеся плотностью линейного

перемещения пучка лазера 150 линий/мм и скоростями 200, 400 и 600 мм/с и позволяющие получать супергидрофобные покрытия, обладающие высокой механической стойкостью и высокой скоростью получения.

Целью данной работы являлось дальнейшее исследование стойкости супергидрофобных покрытий на алюминиевых сплавах к различным разрушающим факторам. Основное внимание было уделено исследованию химической стабильности слоя гидрофобного агента под воздействием нагрузок, которые могут возникнуть при эксплуатации покрытий в открытых атмосферных условиях. Было показано, что супергидрофобные покрытия на алюминии, полученные в данном исследовании, обладают высокой стойкостью к воздействию ультрафиолетового излучения, присутствующего в солнечном спектре. После незначительной деградации супергидрофобного состояния, углы смачивания и скатывания достигают значений, которые для образца 200/150 составляют  $169.7^\circ \pm 0.8^\circ$  и  $1.2^\circ \pm 0.4^\circ$  после чего практически перестают меняться. Данные покрытия также исследовались на стойкость к воздействию озона. Было показано, что деградация покрытий при воздействии прямого потока озона существенно выше, чем при отсутствии потока. А с помощью метода инфракрасной фурье-спектроскопии было установлено, что деградация супергидрофобных покрытий под действием озона происходит за счет разрыва связей C-F и C-H.

С целью исследования противообледенительных свойств полученных нами покрытий, был проведен эксперимент по изучению времени задержки кристаллизации переохлажденных капель воды сидящих на супергидрофобной подложке при температуре  $-20^\circ\text{C}$ . Для данного исследования был выбран образец 200/150. Полученные данные по статистике кристаллизации капель воды, нанесенных на супергидрофобное покрытие, указывают на его значительные противообледенительные свойства.

Важным свойством полученных нами покрытий является способность к самовосстановлению. Мы исследовали способность к самовосстановлению полученных покрытий после воздействия химических (ультрафиолетовое облучение, воздействие озона) нагрузок. Было показано, что происходит постепенное улучшение углов скатывания и смачивания после прекращения химических нагрузок.

УДК 543.054, 543.062, 543.51

**СРАВНЕНИЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И  
МИКРОСОрбЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ШПРИЦЕ  
ПРИ ПРОБОПОДГОТОВКЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ К  
ПОСЛЕДУЮЩЕМУ ГХ-МС ОПРЕДЕЛЕНИЮ БИОМАРКЕРОВ  
РАЗЛИЧНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

**Хесина З.Б.**

*Лаборатория ФХОХиХМС ИФХЭ РАН, ,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [maldi-ms@yandex.ru](mailto:maldi-ms@yandex.ru)*

Предложен новый подход к оптимизации условий микросорбционного концентрирования в шприце (MEPS) с использованием статистического дизайна эксперимента. Продемонстрированы его преимущества, такие как селективное извлечение следовых компонентов пробы, их многократное концентрирование, снижение содержания матричных компонентов.

A new approach to optimizing the conditions of microextraction by packed sorbent (MEPS) using a statistical experiment design is proposed. Its advantages, such as selective extraction of trace components of a sample, their multiple concentrating, and a decrease in the content of matrix components are shown.

Микросорбционное концентрирование в шприце, заполненном сорбентом (MEPS) является новым миниатюризированным типом твердофазной экстракции (ТФЭ), который объединяет экстракцию целевых компонентов, концентрирование и очистку в одной процедуре [1,2]. Множество экспериментальных факторов могут влиять на эффективность MEPS, при этом каждый из них может варьироваться в широком диапазоне [3]. Таким образом, этот тип пробоподготовки образцов обеспечивает феноменальную гибкость и вариативность различных параметров по сравнению с традиционными методами, что дает исследователю новые возможности для эффективного извлечения целевых компонентов, но, в то же время, делает разработку методики крайне трудоемкой задачей. Разработка подходов, использующих статистический дизайн эксперимента для оптимизации условий MEPS, кажется многообещающей, так как позволяет одновременно оценивать несколько факторов на нескольких уровнях в заранее определенном количестве экспериментов.

Настоящее исследование было направлено на оптимизацию условий процедуры MEPS с использованием статистического дизайна эксперимента для разработки простого и чувствительного метода

селективного извлечения целевых компонентов из сложной многокомпонентной матрицы. Выбор оптимальных условий MEPS проводился в два этапа. На первом этапе был проведен скрининг потенциально значимых факторов процедуры MEPS с помощью метода Плакетта-Бермана, чтобы определить, какие из них имеют наибольшее влияние на эффективность извлечения целевых компонентов. Далее 3 выбранных статистически значимых фактора варьировались в широком диапазоне (Central Composite Design) во время оптимизации с помощью методологии поверхности отклика.

В результате исследования был разработан метод, основанный на селективной экстракции и концентрировании аналитов с помощью MEPS для определения целевых компонентов в сложной матрице на следовых уровнях концентрации. При проведении MEPS в подобранных оптимальных условиях пределы обнаружения целевых соединений составляли 2-5 нг / мл, а извлечение при экстракции варьировалось от 89 до 105%.

Путем сравнения хроматограмм разбавленного образца шампуня до и после MEPS были показаны преимущества разработанного подхода, заключающиеся в многократном концентрировании аналитов и уменьшении содержания компонентов матрицы. Наконец, предложенный метод сравнивали с другими аналитическими методами ВЭЖХ-УФ в комбинации с различными методами пробоподготовки образцов, описанными в недавних статьях. Его чувствительность оказалась одной из самых высоких, при этом он экспрессивен, автоматизирован, соответствует принципам зеленой химии.

### Литература

1. *Abdel-Rehim M., Dahlgren M., Claude S., Tabacchi R., Blomberg L.*, Microextraction in packed syringe (MEPS) utilizing methylcyanopropyl-silarylene as coating polymer for extraction of drugs in biological samples. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2006, 29, 2537-2544.
2. *Pereira J.A.M., Goncalves J., Porto-Figueira P., Figueira J.A., Alves V., Perestrelo R., Medina S., Camara J.S.*, Current trends on microextraction by packed sorbent – fundamentals, application fields, innovative improvements and future application. *Analyst.* 2019, 144, 5048-5074.
3. *Abdel-Rehim M.*, Microextraction by packed sorbent (MEPS): A tutorial, *Anal. Chim. Acta.* 2011, 701, 119-128.



**УДК 544.07**

**544.08**

**РАЗРАБОТКА МИКРОМЕХАНИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ  
ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В  
СИСТЕМЕ МОНОВОЛОКНО-СВЯЗУЮЩЕЕ  
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА**

**Черевинский А.П.**

*Лаборатория структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [cherevinskiy@mail.ru](mailto:cherevinskiy@mail.ru)*

Разработана методика (Drop-Sting test) измерения адгезионных взаимодействий на межфазной границе волокно-реактопластичная матрица и устройство для получения тестовых образцов. Проведена апробация методики на системе углеродное волокно – эпоксидное связующее.

A technique and equipment for measuring adhesive interactions at the fiber-matrix interface have been developed. The technique was tested on the system carbon fiber - epoxy binder.

Волокнистые композиционные материалы (КМ) на основе реактопластичных матриц находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1-3]. Физико-механические свойства армированных КМ определяются не только характеристиками компонентов, но и свойствами на межфазной границе волокно-отвержденное связующее (матрица) [4]. Реализация прочности армирующих волокон в КМ определяется состоянием граничного слоя волокно–матрица. Поэтому принципиально важно при производстве волокнистых КМ, обладающих высокими деформационно-прочностными свойствами, иметь воспроизводимую методику адгезионных исследований на межфазной границе волокно-матрица. Существующие микромеханические методики: «трёх волокон» [5, 6], microbond [7, 8], pull-out test в обеих модификациях [9, 10] не позволяют определять прочность адгезионных систем волокно-матрица при использовании сверхтонких волокон с диаметрами менее 10 мкм, в связи с отсутствием в них возможности контроля площади контакта компонентов системы.

В лаборатории структурно-морфологических исследований разработана микромеханическая методика Drop-Sting test определения прочности элементарной ячейки КМ моноволокно-матрица для реактопластичных связующих и волокон с размерами от сотен до единиц микрометров. Разработано устройство получения тестовых образцов по

методике Drop-Sting test для проведения деформационно-прочностных исследований.

Извлечение моноволокна из матрицы осуществляли на универсальной тестовой машине Zwick/Roell Z010 (Германия) со скоростью 1 мм/мин. Нагрузку регистрировали с высокой точностью в диапазоне 0÷1 Н. Проверку глубины погружения моноволокна в матрицу, диаметр волокна и оценку характера разрушения системы проводили посредством СЭМ анализа извлеченных моноволокон.

Для апробации методики проведены адгезионные исследования на модельной системе УВ (Toho Tenax HTS-F13-12K, Япония) и эпоксидное связующее (эпоксидный олигомер ЭД-20 и отверждающий агент ДЭТА, Россия).

Установлено (рис. 1), что верхний порог усилия извлечения моноволокна из матрицы соответствует усилию разрушения волокна 0,1 Н; максимальная глубина погружения моноволокна в связующее, для извлечения моноволокна без его разрушения, составляет 95 мкм; механизм разрушения системы, по данным СЭМ – адгезионный; мениск на волокне после разрушения адгезионного соединения идентифицируется на деформационно-прочностной кривой и обусловлен когезионным разрушением связующего, в связи с малой площадью в этой области; среднее взвешенное значение прочности адгезионного соединения 40,48 МПа с коэффициентом вариации 6,59 %; с ростом площади адгезионного контакта, значения прочности системы не меняются.

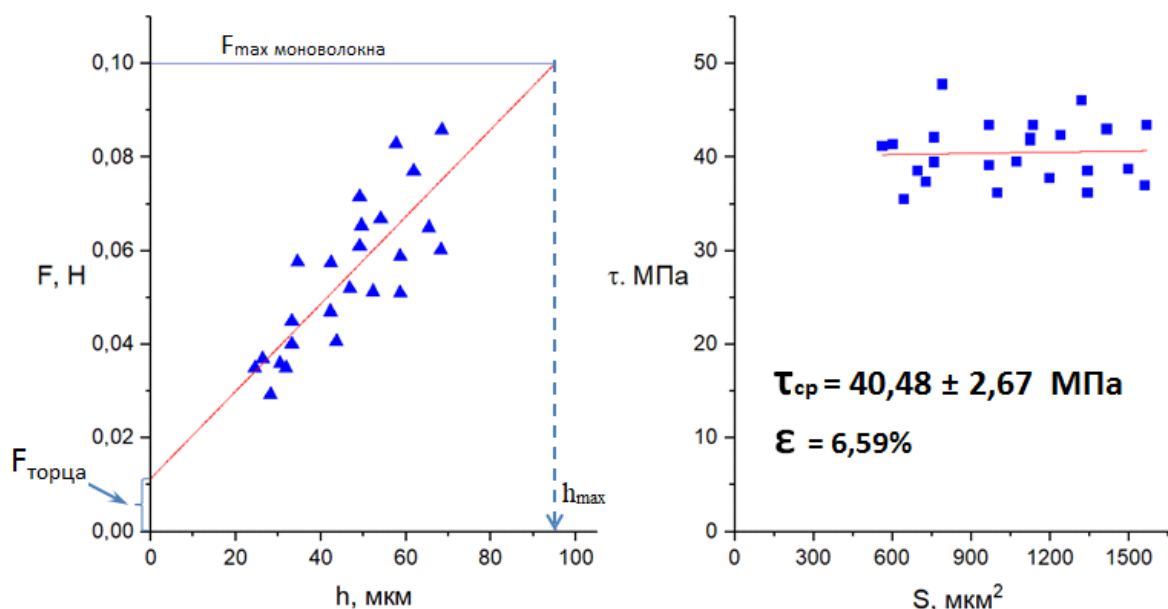


Рис. 1 Усилие извлечения моноволокна ( $F$ ) от глубины погружения ( $h$ ) в матрицу и напряжение разрушения ( $\tau$ ) соединения от площади адгезионного контакта ( $S$ ) для модельной системы УВ – эпоксидная матрица, где  $F_{\text{торца}}$  – сила, необходимая для разрушения адгезионного соединения торец моноволокна – матрица (const)

### Литература

1. *Pedram Parandoush, Dong Lin* A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites // *Composite Structures*, 2017, V.182, pp.36-53
2. *Kablov E.N.* Composites: today and tomorrow // *Metally Evrazii*, 2015
3. *Yao S.-S., Jin F.-L., Rhee K.Y., Hui D., Par S.-J.* Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review // *Composites Part B: Engineering*, 2018, V.142, pp.241-250
4. *Hughes J.D.H.* The carbon fibre/epoxy interface – a review // *Composites Science and Technology*, 1991, V.41, pp.13–45
5. *Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г.* Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам // Москва, ТОРУС ПРЕСС, 2018, 216с.
6. *Gorbatkina Yu.A.* Adhesive Strength of Fibre-Polymer System // *Ellis Horwood*, New York, London, 1992
7. *Day R.J., Caucih Rodrigez J.V.* // Investigation of the micromechanics of the microbond test // *Composites Science and Technology*. 1998. V.58, Iss.6, pp.907-914
8. *Wu Q., Zhao R., Zhu J, Wang F.* // Interfacial improvement of carbon fiber reinforced epoxy composites by tuning the content of curing agent in sizing agent// *Applied Surface Science*. 2020. V. 504. p. 12
9. *Sørensen B.F., Løhlolt H.* Fiber pull-out test and single fiber fragmentation test - analysis and modelling // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 139, 37th Risø International Symposium on Materials Science 5–8 September 2016, Risø, Denmark
10. *Di Francia S., Ward T.C., Claus R.O.* The single-fibre pull-out test. 1: Review and interpretation // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1996, V.27, Iss.8, pp.597-612

УДК 544.722.3

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КАПЕЛЬ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ  
ИСПАРЕНИЯ НА СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В  
ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР****Чулкова Е.В.**

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [chulkova\\_liza@mail.ru](mailto:chulkova_liza@mail.ru)*

Используя разрабатываемый экспериментальный метод измерения параметров сидящих капель, будет исследовано влияние температуры на углы смачивания супергидрофобных поверхностей и поверхностное натяжение жидкостей и оценена химическая стойкость супергидрофобных покрытий при длительном контакте с водной средой. Высокая точность измерения поверхностного натяжения испаряющейся жидкости, обеспечиваемая предлагаемым методом, позволит разработать бесконтактный, невозмущающий подход к определению температуры испаряющейся жидкости. Будет показано, что для капель атмосферных осадков истинные температуры кристаллизации могут значительно отличаться от температуры окружающей среды. Исследовано влияние испарения водных сред на противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий, являющихся, на сегодняшний день, самым перспективным методом борьбы с атмосферным обледенением.

Using the developed experimental method for measuring the parameters of sessile droplets, the temperature effect on the contact angles of superhydrophobic surfaces and the surface tension of liquid will be investigated, and the chemical resistance of superhydrophobic coatings during prolonged contact with aqueous medium will be estimated. The high accuracy of the surface tension measurements of evaporating liquid, provided by the proposed method, will make it possible to develop a non-contact, non-disturbing approach to determine the temperature of evaporating liquid. It will be shown that for atmospheric precipitation droplets, the true crystallization temperatures can differ significantly from the ambient temperature. The effect of the evaporation of aqueous media on the anti-icing properties of superhydrophobic coatings, which are the most promising method of solving the problem of atmospheric icing, has been investigated.

Испарение сидящих капель на твердой подложке — это фундаментальное явление, которое встречается в различных процессах и современных технологиях, включая охлаждение с фазовым переходом, струйную печать, контролируемое нанесение самоорганизующихся покрытий, теплообмен, область материаловедения пищевых продуктов и др. Всестороннее понимание основных физических явлений критически важно при использовании процессов, основанных на испарении капель, в перечисленных применениях.

С появлением новых направлений физико-химических исследований и нанотехнологий интерес к теме возрастает и приобретает всё более широкую аудиторию. В последние годы идёт активная разработка методов получения супергидрофобных покрытий, которые характеризуются углами смачивания более  $150^\circ$ . Такие покрытия обладают потенциалом применения в качестве противообледенительных, противокоррозионных, самоочищающихся и антисептических поверхностей. Для оценки противообледенительных свойств супергидрофобных покрытий и решения прикладных задач, необходимы данные об изменении поверхностных свойств капель жидкости на супергидрофобной поверхности в процессе испарения, поскольку в реальных условиях окружающей среды практически всегда существует недосыщение водяных паров в атмосфере и, как следствие, испарение жидкости. В то время как обширное количество исследований было посвящено испарению капель жидкости на гидрофильных и гидрофобных поверхностях, испарение капель жидкости на супергидрофобных покрытиях было мало изучено.

Целью данного исследования является изучение поверхностных свойств и анализ зоны трёхфазного контакта испаряющихся капель воды, сидящих на супергидрофобной поверхности, а также исследование влияния на противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий.

Новизна данного исследования заключается как в используемой методике, так и в поставленной задаче. Предложенный метод измерения параметров капель жидкости основан на цифровой обработке оптического изображения капли, сидящей на супергидрофобной поверхности, и описании равновесной формы капли Лапласовой кривой. Применяемый в данном исследовании экспериментальный подход позволяет в условиях контролируемой влажности и температуры атмосферы исследовать в течение длительного времени непрерывную эволюцию таких параметров капли, как угол смачивания, поверхностное натяжение, контактный диаметр, объём и другие. Уникальность используемой методики заключается не только в возможности анализа поверхностных свойств переохлаждённой жидкости, но и в возможности точного определения её температуры бесконтактным, неразрушающим методом по измеренным параметрам капли. Существующие методы измерения температуры, такие как, например, применение термопар или инфракрасная термография, не могут быть использованы в подобных системах ввиду небольшой точности или необходимости непосредственного контакта с жидкостью, что может вызвать нарушение формы капли и оказать влияние на её температуру.

Используя новый экспериментальный метод, в ходе исследования будут изучены параметры капель воды в процессе испарения на поверхности супергидрофобного образца при различных температурах окружающей среды, а также определены температуры самой жидкости. Будет показано, что для капель атмосферных осадков истинные температуры кристаллизации могут значительно отличаться от температуры окружающей среды.

УДК 544.23.022

**СТРУКТУРНАЯ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ  $\beta$ -ПРОЦЕССА  
В ПОЛИЭТИЛЕНЕ<sup>1</sup>****Шатохина С. А.**

*Лаборатория структурообразования в дисперсных ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [svetlanka.mazurina@mail.ru](mailto:svetlanka.mazurina@mail.ru)*

В ходе данной работы установлены закономерности формирования тонкой структуры полиэтилена в области температур размораживания сегментальной подвижности, а также проведено детальное изучение взаимосвязи структуры на релаксационную микронеоднородность локальных диссипативных процессов, в частности процессов, связанных с аморфно-кристаллическим строением ПЭ.

In the course of this work, we established the regularities of the formation of a thin structure of polyethylene in the region of thawing temperatures of segmental mobility, and also conducted a detailed study of the relationship of the structure to the relaxation micro-heterogeneity of local dissipative processes, in particular processes associated with the amorphous-crystalline structure of PE.

Аморфно-кристаллические полимеры, состоящие из кристаллических ламелей и внутриламелярной аморфной фазы, показывают сложное деформационное поведение под воздействием деформаций. Полиэтилен (ПЭ), как один из представителей данного класса полимеров, образует при кристаллизации различные структурные элементы, встречающиеся в больших вариациях, начиная с глобул и фибрилл до больших сферолитов размерами до 100 мкм.

Известно, что неориентированные гибкоцепные кристаллические полимеры характеризуются сферолитной структурой, которая состоит (рис. 1.а) из лучей сферолита с чередующимися кристаллическими и аморфными участками, из основной аморфной фазы между лучами сферолита и из межфазного слоя. Структурные элементы в сферолите могут быть представлены схемой Пакула (рис. 1 б). Из нее следует, что кристаллическая фаза представлена кристаллическими участками лучей сферолита – ламелями, аморфная фаза представлена межлучевой и внутрилучевой частями и еще неупорядоченная часть представлена межфазным слоем. В аморфной фазе ПЭ молекулярная подвижность групп  $\text{CH}_2$  определяет  $\beta$ -процесс релаксации. В кристаллической фазе все

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90105 Аспиранты.



сложнее: подсистема звеньев распределяется по разным структурным составляющим. Вследствие того, что форма  $\beta_k$ -пика потерь является сложной, его площадь была разделена на 2 составляющие, каждая из которых характеризуется своим пиком. В данном случае эти пики потерь накладываются друг на друга. То, что это два отдельных процесса, наложившихся друг на друга, определяется на температурно-частотной зависимости (рис. 2б), где для более низкотемпературного  $\beta_k$  – процесса имеется свой дефект модуля, а для высокотемпературного – свой.

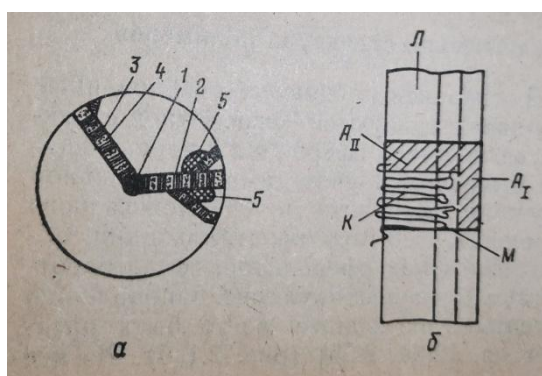


Рис. 1. Схема структурных составляющих кристаллических гибкоцепных полимеров: а – сферолитная структура, состоящая из зародыша кристаллизации (1), ветвящихся лучей сферолита (2), кристаллических (3) и аморфных (4) участков лучей сферолитов, основной части аморфной фазы – в межлучевых областях (5); б – элементы структуры сферолита (Л – луч, К – кристаллический и АII – аморфный участок луча, AI – основная аморфная межлучевая фаза, М – межфазный слой).

Это явление может быть связано с процессами первичной и вторичной кристаллизации.

Первичные кристаллы – это ламелярные кристаллы, состоящие из сложенных сами на себя макромолекул. После образования ламелей в аморфной фазе остаются проходные цепи, концы цепей и петли. Проходные цепи имеются в лучах сферолитов или же соединяют соседние кристаллиты, находясь в основной аморфной фазе. Петли и концы цепей находятся в межфазном слое. Проходные цепи в основной аморфной фазе не будут иметь возможности складываться, но они могут агрегироваться с соседними цепями, образуя бахромчатые мицеллы кристаллической фазы.

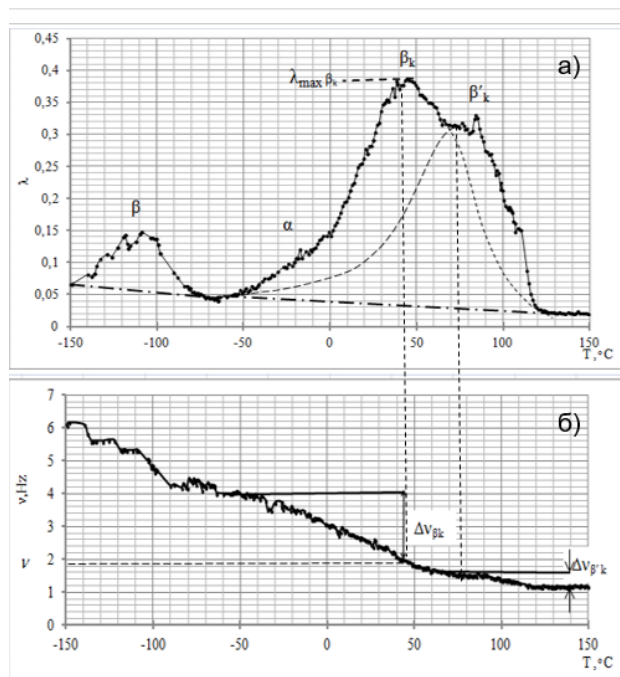


Рис. – 2. Спектры внутреннего трения (а) и частоты затухающего колебательного процесса (б) как функции температуры для ПЭ марки РЕ4РР-25В (Ставролен);  $\lambda$  – логарифмический декремент,  $\nu$ , Hz – частота затухающего колебательного процесса.

УДК 543.51

**ЛАЗЕРНАЯ ДЕСОРБЦИЯ/ИОНИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ****Ярыкин Д.И.**

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии  
и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [d.yarykin@rambler.ru](mailto:d.yarykin@rambler.ru)*

Масс-спектры некоторых органических люминофоров получены методом лазерной десорбции/ионизации. Закономерности их фрагментации обсуждаются посредством идентификации сигналов  $m/z$ .

Mass-spectra for some organic luminophores were recorded by lazer desorption/ionization method. The regularities of their fragmentation are discussed by the identification of  $m/z$  signals.

Масс-спектрометрические методы являются одним из наиболее высокоинформативных способов определения состава вещества, а также широко применяются для выяснения механизмов ионизации органических молекул. Масс-спектрометрия лазерной десорбционной ионизации (ЛДИ-МС) – быстрый, простой в использовании и подготовке образцов метод исследования, основанный на использовании коротких лазерных импульсов для «мягкой» ионизации исследуемого образца [1].

Люминофоры – вещества, способные к преобразованию поглощенной энергии в световое излучение – имеют широкий спектр практического применения [2]. В настоящей работе рассматриваются особенности ЛДИ-МС четырех органических люминофоров.

Анализ масс-спектров позволил выявить закономерности ионизации и фрагментации изучаемых молекул в данных условиях. В полученных масс-спектрах наиболее интенсивными являются сигналы молекулярных ионов. Главными мотивами фрагментации являются: разрыв одинарных С-С-связей, элиминирование молекулы СО, элиминирование молекулы сернистого ангидрида. Также большое значение имеет димеризация молекул и относительно крупных молекулярных фрагментов.

**Литература**

1. Карнаева А.Е., Ярцев С.Д., Полунина И.А., Буряк А.К. Скрининг продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина на поверхности шунгита методом масс-спектрометрии МАЛДИ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 2. С. 196-203.
2. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М: Химия, 1984.



**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. Максеева*

УДК 544.474

## ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Ni-Mo-P

Адилова С.С.<sup>1</sup>, Цупак Т.Е.<sup>1</sup>, Дровосеков А.Б.<sup>2</sup>, Алиев А.Д.<sup>2</sup><sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москваe-mail: [sabina.adilova3@yandex.ru](mailto:sabina.adilova3@yandex.ru)

Одной из главных проблем при химико-каталитическом получении покрытий Ni-Mo-P является сильное ингибирование автокаталитического процесса молибдат-ионами, вследствие чего осаждение таких сплавов из обычно применяемых цитратно-аммиачных растворов с заметной скоростью возможно лишь при очень низких концентрациях  $\text{MoO}_4^{2-}$  в них (не более 1 мМ). Такая низкая концентрация молибдат-ионов в растворе с одной стороны ограничивает возможность получения высокообогащенных молибденом сплавов Ni-Mo-P, а с другой – обуславливает необходимость частой корректировки раствора по ионам  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

С целью расширения рабочего диапазона концентраций молибдат-ионов в растворе для химико-каталитического осаждения сплава Ni-Mo-P мы использовали пирофосфатно-аммиачный раствор следующего состава (М):  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,5;  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – 0,27;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 0,55;  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 0,38;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – до 12 мМ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – 2 г/л; уротропин  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  – 5 г/л; pH 10,0 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ );  $t = 80^\circ\text{C}$ .

Применение пирофосфатно-аммиачного раствора позволило повысить концентрацию молибдата натрия до 12 мМ при скорости химико-каталитического осаждения покрытий Ni-Mo-P до 25 мкм/ч. Добавки уротропина и метасиликата улучшают внешний вид покрытий и существенно увеличивают стабильность раствора.

Полученные покрытия Ni-Mo-P были полублестящими по внешнему виду, практически не имели питтингов. Микроскопическое исследование показало, что покрытия Ni-Mo-P имеют глобулярную морфологию, характерную для химико-каталитически осажденных сплавов Ni-P.

В зависимости от концентрации молибдата натрия в пирофосфатно-аммиачном растворе из последнего осаждаются покрытия Ni-Mo-P с содержанием молибдена до 5 ат.% и фосфора до 6 ат.%. Причем, содержания молибдена и фосфора в покрытиях изменяются антибатно – при увеличении концентрации молибдата натрия в растворе содержание молибдена в покрытиях растет, а содержание фосфора, напротив, снижается. Метод ЭСХА показал, что уже на глубине 5 нм от поверхности практически весь молибден в покрытиях содержится в

восстановленном до металла состоянии. Фосфор присутствует в покрытиях в виде элементарного фосфора.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа покрытия Ni-Mo-P имеют кристаллическое строение. На дифрактограммах фиксируется лишь пик никеля (111) с рассчитанным размером ОКР от 25 до 34 нм.

Микротвердость свежееосажденных покрытий Ni-Mo-P составляет от 5,2 до 5,7 ГПа. Тербообработка покрытий в вакууме увеличивает их микротвердость до 7,5 ГПа.

УДК 621.793

**ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ  
НА ХРОМЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ  
МЕТОДОВ<sup>1</sup>****Афанасьева А.В.<sup>1</sup>, Ботрякова И.Г.<sup>1</sup>, Глухов В.Г.<sup>1</sup>, Редькина Г.В.<sup>2</sup>,  
Поляков Н.А.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Лаборатория строения поверхностных слоев, ИФХЭ РАН, 119071, Москва,  
Ленинский проспект, д.31, корп.4; e-mail: [grottopna@mail.ru](mailto:grottopna@mail.ru)<sup>2</sup> Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ  
РАН, 117342, Москва Обручева ул., 40, e-mail: [kuznetsov@ipc.rssi.ru](mailto:kuznetsov@ipc.rssi.ru)

В работе приводятся результаты исследований супергидрофобных композитов на основе хромовой матрицы и нитридов ниобия и тантала. В частности изучались морфология поверхности и устойчивость к коррозии.

The paper presents the results of studies of superhydrophobic composites based on a chromium matrix and niobium and tantalum nitrides. In particular, surface morphology and corrosion resistance were studied.

Супергидрофобность – это явление крайне низкого смачивания водой. За счёт химической модификации можно сделать ровную поверхность гидрофобной, но чтобы достичь супергидрофобности требуется наведение шероховатости, достаточной для удержания между влагой и покрытием прослойки воздуха.

К сожалению, зачастую поверхностные структуры, необходимые для достижения требуемого уровня шероховатости получают уязвимыми к механическим воздействиям. Данная работа посвящена одному из самых перспективных направлений, с точки зрения создания механически прочной шероховатости – осаждению композитов с хромовой матрицей с включением частиц нитридов ниобия и тантала. Так как растворы шестивалентного хромирования считаются экологически опасными, использовался раствор трёхвалентного хромирования с добавлением 5 г/л смеси частиц 70ти нанометровых Nb<sub>2</sub>N и Ta<sub>2</sub>N в соотношении 1:1. Для дальнейшей гидрофобизации использовался спиртовой раствор стеариновой кислоты концентрацией 10 мМ, в который образцы погружались на 15 минут. В качестве подложки использовалась медь.

Опыты показали, что угол смачивания у подобных покрытий может достигать 164 град. и увеличивается с ростом плотности тока Рис.1. Как видно из снимков СЭМ Рис.2 подобные результаты обеспечиваются сложной глобулярной структурой с развитой полимодальной

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

шероховатостью. Предположительно, частицы нитридов осаждаются в виде разного размера агломератов, а не отдельных частиц, что и позволяет получить столь развитую поверхность. Согласно результатам полученным на атомно силовом микроскопе для аналогичного покрытия полученного при плотности тока  $80 \text{ А/дм}^2$ , средняя квадратичная шероховатость поверхности составляет  $0,61 \text{ мкм}$ .

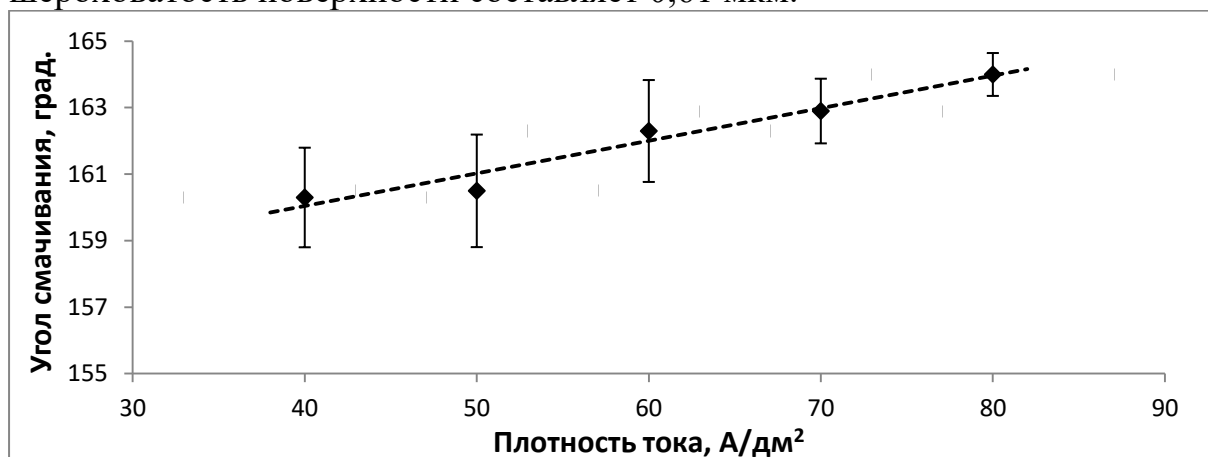


Рис. 1 Зависимость угла смачивания от плотности тока. Время осаждения 3 минуты.

Так же для проверки коррозионной стойкости образцы, полученные при плотности тока  $80 \text{ А/дм}^2$  в течение 1 минуты, были помещены в камеру соляного тумана Рис.3. Покрытие выдержало более 79 часов без коррозионных поражений, при этом оставаясь супергидрофобным. Даже после начала коррозионных процессов покрытие оставалось гидрофобным.

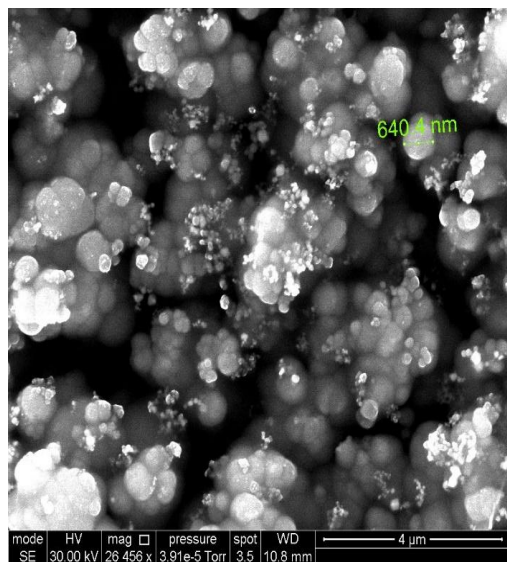


Рис.2 Снимок СЭМ. Плотность тока  $80 \text{ А/дм}^2$ , время осаждения 1 мин.

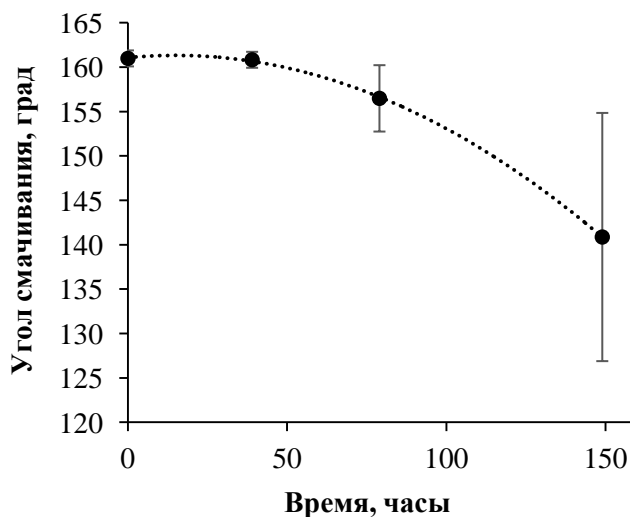


Рис.3 Испытания в КСТ. Плотность тока  $80 \text{ А/дм}^2$ , время осаждения 1 мин.

Резюмируя изложенное выше, можно сказать, что композиты на базе хрома и нитридов ниобия и тантала оказались более чем пригодны для создания супергидрофобных поверхностей и перспективны с точки зрения практического приложения.

УДК 621.793

**ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ  
НА МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ  
МЕТОДОВ<sup>1</sup>****Глухов В.Г.<sup>1</sup>, Семилетов А.М.<sup>2</sup>, Ботрякова И.Г.<sup>1</sup>, Поляков Н.А.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Лаборатория строения поверхностных слоев, ИФХЭ РАН, 119071, Москва,  
Ленинский проспект, д.31, корп.4; e-mail: [grottupna@mail.ru](mailto:grottupna@mail.ru)<sup>2</sup> Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов, ИФХЭ  
РАН, 117342, Москва Обручева ул., 40, e-mail: [kuznetsov@ipc.rssi.ru](mailto:kuznetsov@ipc.rssi.ru)

Проведен сравнительный анализ гидрофобизаторов: стеариновой кислоты и 1-додекантиола для создания супергидрофобного покрытия на основе дендритных структур меди. Покрытие обработанное в парах 1-додекантиола сохраняет свои свойства более 105 часов в камере соляного тумана и является предпочтительным.

Comparative analysis is performed of stearic acid and 1-dodecanethiol hydrophobisers for development of superhydrophobic coatings based on copper dendritic structures. A coating treated in 1-dodecanethiol vapor retains its properties for more than 105 h in a salt spray chamber and is preferable.

Супергидрофобные поверхности имеют множество применений, с их помощью можно улавливать капли масла в воде, защищать поверхности от скапливания на них льда и грязи, уменьшать силу трения в трубах и многое другое. Одним из самых перспективных их применений является защита от коррозии.

За редким исключением, супергидрофобные покрытия наносят в два этапа. На первом – создают необходимый уровень шероховатости, на втором – наносят тонкий слой гидрофобизатора. В работе поверхность с необходимой морфологией формировали методом гальваностатической обработки меди в растворе состава: 0,25 М CuSO<sub>4</sub>, 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Процесс электроосаждения вначале вели при 0,25 А/см<sup>2</sup> в течение 50 сек., т.е. в условиях диффузионных ограничений по ионам меди с образованием осадка в виде дендритных структур, а затем – при 0,01 А/см<sup>2</sup> в течение 20 сек., для закрепления рыхлых слоев меди.

Один из самых часто упоминаемый гидрофобизаторов для получения супергидрофобных поверхностей – стеариновая кислота, которая сравнительно недорога и проста в нанесении. В качестве альтернативы ей в данном исследовании использовали 1-додекантиол. 1-Додекантиол наносили двумя способами: выдержка покрытий в течение 15 минут в 10 мМ спиртовом растворе 1-

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

додекантиола и выдержка покрытий в течение 72 часов в парах 1-додекантиола. Для сравнения также испытывали образцы покрытий, выдержанных в течение 15 минут в 10 мМ спиртовом растворе стеариновой кислоты.

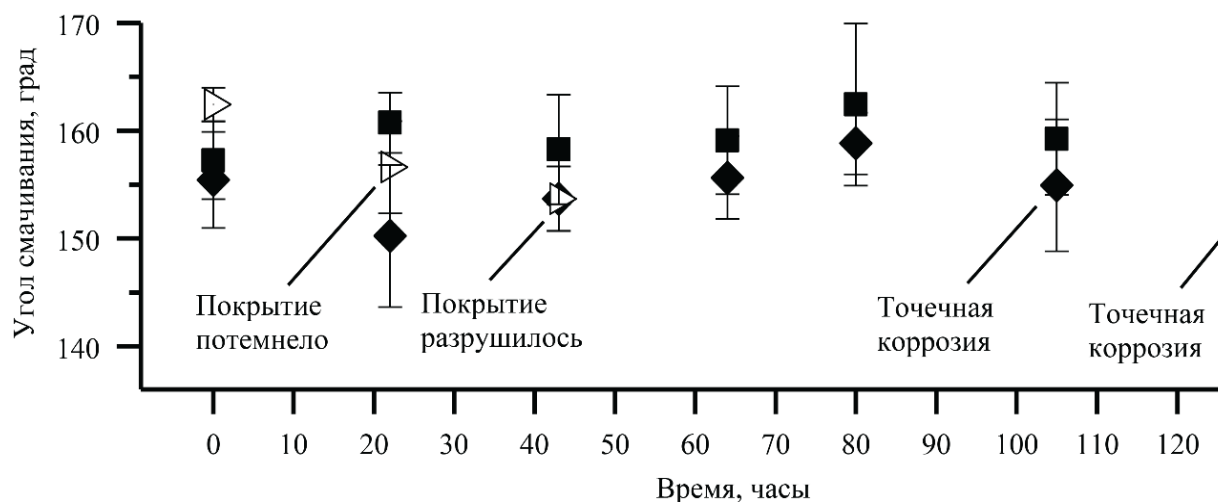


Рис. Испытания в камере солевого тумана. Обработка:

■ додекантиол-1/пара, ◆ додекантиол-1/спирт, ▷ стеариновая кислота/спирт.

Углы смачивания у покрытий, обработанных 1-додекантиолом, получились близкие к  $157^{\circ} \pm 3$  (в парах) и  $155^{\circ} \pm 4$  (спиртовой раствор); для сравнения после обработки спиртовым раствором стеариновой кислоты –  $162 \pm 2^{\circ}$ . Полученные покрытия были испытаны в камере солевого тумана (рис.). Несмотря на относительно высокие исходные углы смачивания, первые очаги коррозии появились на образцах, обработанных стеариновой кислотой, а спустя 43 часа это покрытие разрушилось. Образцы, обработанные спиртовым раствором 1-додекантиола, выдержали испытание в камере солевого тумана около 80 часов, а обработанные в парах 1-додекантиола – более 105 часов.

Таким образом, применение 1-додекантиола является перспективным для формирования супергидрофобных покрытий на меди.

УДК 620.197.3

**МОДИФИКАЦИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 В  
РАСТВОРАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ  
АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ****Куделина А.А.<sup>1,2</sup>, Семилетов А.М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [semail1990@mail.ru](mailto:semail1990@mail.ru)

<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе показана возможность супергидрофобизации поверхности алюминиевого сплава Д16, подвергнутого лазерной обработке, а затем модифицированного в этанольных растворах высших карбоновых кислот. Защитная способность формируемых покрытий оценивалась электрохимическими и коррозионными испытаниями.

The possibility of superhydrophobization of the surface of aluminum alloy D16, subjected to laser treatment and then modified in ethanol solutions of higher carboxylic acids is shown. The protective ability of the formed coatings was evaluated by electrochemical and corrosion tests.

Алюминий и его сплавы широко применяются как конструкционные материалы в различных отраслях промышленности: автомобильной, авиационной и судостроении. В атмосферных условиях коррозионная стойкость алюминиевых сплавов обусловлена образованием на поверхности защитной оксидной пленки, которая предотвращает их разрушение.

Для защиты сплавов алюминия от коррозии используют лакокрасочные и конверсионные покрытия, для повышения защитных свойств которых ранее в качестве ингибиторов коррозии (ИК) широко использовали соединения шестивалентного хрома. Однако, в виду токсичности соединений Cr (VI) происходит отказ от их применения и замена органическими ИК, которые в защитной способности превосходят хроматы [1].

Известно, что коррозионную устойчивость металлов и сплавов можно повысить гидрофобными (ГФ) и супергидрофобными (СГФ) покрытиями [2], в том числе и алюминиевых сплавов [3]. Получение СГФ поверхностей, как правило, включает две стадии: формирование поверхности с микроструктурной шероховатостью, а затем её модифицирование с использованием гидрофобизирующих агентов.

В настоящей работе показана возможность получения СГФ покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16, предварительно



подвергнутого лазерной обработке, а затем модифицированного в этанольных растворах высших карбоновых кислот: лауриновой (ЛК), стеариновой (СК), олеиновой (ОлК), линоленовой (ЛинК).

Эффективность защиты сплава Д16 оценивали электрохимическими измерениями и коррозионными испытаниями в камере солевого тумана. Показано, что для достижения СГФ состояния наиболее эффективны ЛК и СК, а краевой угол  $\Theta_c \geq 158^\circ$ . Наилучшими защитными свойствами, согласно поляризационным измерениям в 0,05 М NaCl и испытаниям в камере солевого тумана, обладает покрытие, сформированное в течение 60 мин из раствора 10 мМ СК, а время до появления первого коррозионного поражения на образцах составляет  $\tau_{\text{кор}} = 384$  ч.

### Литература

1. Yu. I. Kuznetsov Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. 1996. New York and London: Plenum Press. 283 p.
2. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // Russ. Chem. Rev. 2008. 77 (7). P. 583–600.
3. Semiletov A. M., Chirkunov A. A., Kuznetsov Y. I. Protection of aluminum alloy ad31 from corrosion by adsorption layers of trialkoxysilanes and stearic acid // Materials and Corrosion. 2020. V. 71(1). P. 77–85.

УДК 544.654.2

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ХРОМ-АЛМАЗ ИЗ  
ЭЛЕКТРОЛИТА Cr(III)****Майорова В.С.<sup>1</sup>, Поляков Н.А.<sup>2</sup>**<sup>1</sup> *Российских химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
РФ 1250747 Москва, Миусская площадь, д. 9; e-mail: [victoriama10rova@yandex.ru](mailto:victoriama10rova@yandex.ru)*<sup>2</sup> *Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,  
119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

Получены композиционные электрохимические покрытия на основе трехвалентного хрома из сульфатно-оксалатного электролита. Микротвердость покрытий хром-алмаз достигает 25 ГПа.

Composite electrochemical coatings based on trivalent chromium from sulfate-oxalate electrolyte have been obtained. The microhardness of chromium-diamond coatings reaches 25 GPa.

Была показана возможность получения композиционных электрохимических хром-алмазных покрытий из электролита трёхвалентного хромирования с добавлением наноалмазов [1]. Принципиальное отличие таких покрытий от осадков хрома из электролитов шестивалентного хромирования с добавками ультрадисперсных алмазов – большое количество включений дисперсных частиц.

В качестве добавок использовались как первичный продукт синтеза – алмазная шихта, так и модифицированные наноалмазы. Идентификация алмазов в КЭП хром-алмаз из сульфатно-оксалатных растворов электролитов Cr(III) затруднена из-за наличия в их составе фазы карбидов хрома. Однако на поверхности осадков хром-алмаз методом растровой электронной микроскопии фиксировалось большое количество дисперсных включений. Микрорентгеноспектральный анализ химического состава покрытий показал, что содержание углерода в области, где фиксировались частицы алмаза, в целом, было больше в образцах с добавками, чем в образцах без частиц.

Существенно большее количество включений алмаза в хромовые покрытия из растворов на основе Cr(III), чем из растворов Cr(VI), по-видимому, определяется особенностями кинетики электроосаждения хрома, в частности, меньшей толщиной катодной пленки из полупродуктов восстановления ионов хрома при электролизе растворов Cr(III) [2].

**Литература**

1. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 2. С. 117-122
2. Поляков Н.А. // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 9. С. 963-979.

**УДК 66.03**

## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-АЛМАЗ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА**

**Малий И.В., Поляков Н.А.**

<sup>1</sup> *Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [grottopna@mail.ru](mailto:grottopna@mail.ru)*

Оптимизирован процесс осаждения композиционного электрохимического покрытия никель-алмаз для алмазного режущего инструмента с гальванической никелевой связкой.

Для заращивания алмазных частиц предложено использовать аминокислотный электролит никелирования, который сокращает время нанесения покрытия.

An optimal process has been developed for the plating of a composite nickel-diamond electrochemical coating for a diamond cutting tool with an electrodeposited nickel matrix.

It is suggested to use an aminoacetic nickel plating electrolyte for incorporation of diamond particles, as it reduces the coating time.

Характеристики гальванического композиционного покрытия с алмазами для режущего инструмента сильно зависят от материала матрицы и способа её нанесения. Наиболее часто применяемой матрицей для получения таких покрытий является никель. Это обусловлено сравнительной простотой нанесения никелевых покрытий и высокой стабильностью электролитов никелирования. Зачастую для этих целей применяют электролит Уоттса – раствор 1 из таблицы составов электролитов. Однако он даёт недостаточно хорошие результаты и скорость образования покрытия [1]. Применение электролита никелирования с аминокислотной и пиколиновой кислотами - раствор 2 из таблицы, позволило значительно ускорить процесс получения покрытия и снизить внутренние напряжения в никелевой матрице [2].

Была обнаружена трещиноватость никелевой матрицы, которая повышает вероятность скорого ее разрушения во время работы. Данную проблему решили наращиванием более толстого слоя никелевого покрытия и использованием двухслойного покрытия никель/хром. Хром осаждали из сульфатно-оксалатного электролита трёхвалентного хромирования [3]. Данный электролит не агрессивен по отношению к алмазам, имеет высокий выход по току хрома и скорость осаждения покрытия. Также хром из данного электролита обладает большей износостойкостью. Применение многослойного покрытия обусловлено

тем, что газовыделение даже при трёхвалентном хромировании не позволяет алмазам надежно закрепиться в гальваническом покрытии.

Таблица – Составы электролитов

| Компоненты/<br>концентрация<br>(г/л)      | Квалификация | ГОСТ    | 1<br>раствор | 2<br>раствор |
|---|--------------|---------|--------------|--------------|
| $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Ч            | 4465-74 | 355          | 300          |
| $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | ЧДА          | 4038-74 | 55           | 30           |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$                   | ЧДА          | 9656-75 | 37.5         | -            |
| $\text{HCl}$                              | ХЧ           | 3118-77 | -            | -            |
| $\alpha$ -аминоуксусная<br>кислота        | ЧДА          | 5860-75 | -            | 20           |
| 2-пиридинкарбоновая<br>кислота            | ЧДА          | -       | -            | 5            |

Трубчатые сверла с алмазным композиционным покрытием, полученным таким способом, пригодны для сверления стекол. Сверло с финишным слоем 20 мкм хромового покрытия показало в 2-3 раза большую износостойкость в сравнении с чисто никелевым покрытием. Процесс производства композиционного алмазного покрытия с гальванической связкой может быть значительно ускорен при использовании электролитов типа аминоксусного, а износостойкость металлической матрицы может быть повышена путем применения двуслойного покрытия никель/хром

### Литература

1. Каданер Л.И. Справочник по гальваностегии. – Киев: Техника, 1976. – 254 с.
2. Авторское свидетельство SU 1357463.
3. Поляков Н. А. Формирование композиционных электрохимических хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных растворов на основе Cr(III) // *Электрохимия*. — 2016. — Т. 52, № 9. — С. 963–979.

УДК 620.197.3

## ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (III) НА КОРРОЗИЮ И НАВОДОРОЖИВАНИЕ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ СМЕСИ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ<sup>1</sup>

**Панова А.В., Фролова Л.В., Авдеев Я.Г.**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ  
РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [panova.nastyuha44@yandex.ru](mailto:panova.nastyuha44@yandex.ru)*

Установлено, что в случае потенциальной опасности накопления в ингибированных травильных сернокислых растворах солей Fe(III), значительно увеличивающих их коррозионную агрессивность в отношении сталей, перспективно их заменять смесями H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ингибированными композицией ИФХАН-92, KSC и уротропина (мольное соотношение компонентов 9 : 1 : 400).

It has been established that in the event of a potential danger of accumulation of Fe(III) salts in inhibited etching solutions of sulfuric acid, which significantly increase their corrosion aggressiveness with respect to steels, it is promising to replace them with mixtures of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> which are inhibited by the compositions of IFKhAN-92, KSCN and urotropine (molar ratio of components 9 : 1 : 400).

В ходе эксплуатации технологические растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в основном в результате растворения окалина и минеральных отложений, накапливают катионы Fe(III), которые существенно ухудшают защиту металла, контактирующего с кислотой, ингибиторами [1]. Решение этой проблемы видится нам в замене индивидуальных сернокислых растворов их смесями с H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [2]. В этих средах, используя трехкомпонентную композицию производного триазола – ИФХАН-92, KNCS и уротропина (мольное соотношение компонентов 9 : 1 : 400) возможно обеспечить удовлетворительную защиту низкоуглеродистой стали даже в случае накопления в растворах существенных количеств солей Fe(III) [1]. Коррозия сталей в кислых водных средах сопровождается выделением водорода, часто приводящего к наводороживанию металла, что способно ухудшить его механические свойства [3]. Представляется

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Тема «Развитие фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, нанокompозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (№ госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

целесообразным изучить влияние присутствия солей Fe(III) в растворах  $H_2SO_4$  и ее смесей с  $H_3PO_4$  на коррозию и наводороживание в них сталей, как в отсутствии, так и присутствии композиционного ингибитора на основе ИФХАН-92.

Изучена коррозия и наводороживание низкоуглеродистой стали 08ПС и высокопрочной стали 70C2ХА в 2,0 М  $H_2SO_4$ , 2,0 М  $H_2SO_4$  +  $H_3PO_4$  и 2,0 М  $H_3PO_4$ , содержащих соли Fe(III), в диапазоне температур  $t = 25-60^\circ C$ . Наводороживание низкоуглеродистых и высокопрочных сталей в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), зависит от химического состава стали, анионного состава кислотного раствора, концентрации в нем солей Fe(III), температуры, наличия в среде ингибитора коррозии.

Эффективной защиты от коррозии и наводороживания стали 70C2ХА в 2,0 М  $H_2SO_4$  +  $H_3PO_4$  в случае накопления в них катионов Fe(III) можно добиться, применяя композицию 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KNCS + 200 мМ уротропина. Коррозионная стойкость стали 08ПС в растворах кислот ( $t = 60^\circ C$ ), содержащих Fe(III), увеличивается в ряду: 2,0 М  $H_2SO_4$  < 2,0 М  $H_2SO_4$  +  $H_3PO_4$  < 2,0 М  $H_3PO_4$ . В этих средах сталь устойчива к наводороживанию. Композиция 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KNCS + 200 мМ уротропина существенно замедляет коррозию низкоуглеродистой стали в 2,0 М  $H_2SO_4$  +  $H_3PO_4$  и 2,0 М  $H_3PO_4$ , содержащие до 0,1 М Fe(III). Наличие в растворе ингибитора вызывает очень слабое увеличение наводороженности стали в сравнении с фоном.

В случае потенциальной опасности накопления в ингибированных травильных сернокислых растворах солей Fe(III), значительно увеличивающих их агрессивность по отношению к сталям, перспективно их заменять смесями  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ , ингибированных ИФХАН-92, KNCS и уротропина (9 : 1 : 400). В отличие от аналогичного ингибированного раствора  $H_2SO_4$  в такой среде коррозионные потери и наводороживание низкоуглеродистой и высокопрочной сталей незначительны даже в случае существенного накопления катионов Fe(III) (до 0,1 М) [4].

### Литература

1. Авдеев Я.Г., Панова А.В., Андреева Т.Э., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2019. № 11. С. 32-40. doi: 10.31044/1813-7016-2019-0-11-32-40.
2. Avdeev Ya.G. // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2019. Vol. 8. Issue 4. pp. 760-798. doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-4-1.
3. Авдеев Я.Г., Фролова Л.В., Кузнецов Ю.И., Зель О.О. // Коррозия: материалы, защита. 2010. №5. С. 22-29.
4. Авдеев Я.Г., Фролова Л.В., Панова А.В., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2020. № 8. С. 23-30. doi: 10.31044/1813-7016-2020-0-8-23-30.

УДК 620.197.3

## **ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ НА ГИДРОФОБНЫЕ И ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОНАТ-СИЛОКСАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИНКЕ<sup>1</sup>**

**Сергиенко А.С., Редькина Г.В.**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов*

*ИФХЭ РАН,*

*119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4*

*e-mail: [sasha\\_sergienko@mail.ru](mailto:sasha_sergienko@mail.ru)*

Исследовано влияние лазерной обработки поверхности цинка на противокоррозионные и гидрофобные свойства слоев, сформированных в растворах додецилфосфоната натрия и триалкоксисиланов. Получены покрытия с высокой стабильностью защитных и супергидрофобных свойств во влажной атмосфере.

The effect of laser treatment of zinc surface on the anticorrosion and hydrophobic properties of the layers formed in solutions of sodium dodecylphosphonate and trialkoxysilanes has been studied. Coatings with high stability of protective and superhydrophobic properties in a humid atmosphere have been obtained.

Актуальным направлением в противокоррозионной науке и практике является использование органических ингибиторов коррозии (ИК), которые способны образовывать на поверхности металлов самоорганизующиеся молекулярные слои. К таким ИК относятся алкилфосфоновые кислоты (АФ) и их соли. Исследования особенностей модификации поверхности металлов АФ для повышения их коррозионной устойчивости в основном проводились на стали, титане и алюминии [1, 2], на цинке или цинковых покрытиях таких работ крайне мало. Некоторые закономерности пассивации цинка алкилфосфонатами исследованы нами ранее на примере натриевых солей децил- и додецилфосфоновой кислот (ДДФН) в [3, 4]. Такая пассивационная обработка цинка повышает его коррозионную устойчивость, как в хлоридсодержащем водном растворе, так и во влажной атмосфере. Однако полученные фосфонатные пленки недостаточно эффективны при долговременной защите цинка от коррозии или в более жестких условиях, например, в соляном тумане. Усилить

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 20-33-90012 «Формирование гидрофобных покрытий алкилфосфонатами и триалкоксисиланами на цинке и оцинкованной стали для защиты их от коррозии»)

действие АФ могут триалкоокисиланы (ТАС) [5], которые также склоны к самоорганизации на поверхности различных металлов, придавая ей ряд ценных свойств [6]. Однако, для получения супергидрофобного покрытия в растворах ИК требуется специальная подготовка поверхности металла для придания ей необходимой микроструктурной шероховатости. Среди множества методов получения такой сложной морфологии в последнее время внимание исследователей привлекает лазерная обработка, которая изменяет шероховатость поверхности металла в результате образования сложных двух- и трехмерных структур микро- и нанометровых размеров под воздействием лазерных импульсов различной интенсивности и длительности. Лазерная обработка поверхности некоторых металлов с последующим нагревом или адсорбцией органических веществ повышает их коррозионную устойчивость в хлоридсодержащих растворах. Вместе с тем, публикаций о подобных исследованиях на цинке или цинковых покрытиях нам найти не удалось.

В связи с этим в работе изучено влияние предварительной подготовки поверхности цинка с помощью лазерной обработки и последующего нагрева на защитные и гидрофобные свойства слоев, сформированных в присутствии ДДФН и ТАС (винилтриметоксисилана (ВТМС) или *n*-октилтриэтоксисилана (ОТЭС)). Показано, что полимодальная шероховатость поверхности цинка, полученная благодаря лазерной и термической обработкам, позволяет достичь ее супергидрофобизации при послойной пассивации ДДФН и ТАС, а также повышения защитных свойств формируемых ими тонких плёнок. Наиболее эффективна послойная пассивация цинка в растворах ДДФН и ОТЭС с предварительным лазерным текстурированием поверхности, позволяющая получить стойкие покрытия с высокими защитными и гидрофобными свойствами во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией влаги на их поверхности. По-видимому, это связано с образованием в присутствии более гидрофобного, чем ВТМС, ОТЭС, высокоупорядоченного силикоанового слоя, который способен блокировать существующие дефекты в пленке, сформированной хемосорбированным алкилфосфонатом.

#### Литература

1. Kuznetsov Yu. I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2017. – V. 6. – no 4. – P. 384-427;
2. Mingalyov P.G. and Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Rev. – 2006. – V. 75. – P. 541-557;
3. Kuznetsov Yu. I., Red'kina G.V., Andreeva N.P. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2018. – V. 92. – P. 2548-2555;
4. Redkina G.V., Kuznetsov Yu.I., Andreeva N.P., Arkhipushkin I.A., Kazansky L.P. // Corr. Sci. – 2020. – V. 168. – P. 108554;
5. Редькина Г.В., Сергиенко А.С., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. – 2020. – № 12. (в печати);
6. Petrunin M.A., Gladkikh N.A., Maleeva M.A., Maksaeva L.B., Yurasova T.A., // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2019. V. 8. – no 4. – P. 882-907.



**УДК 544**

## **СМЕСЕВЫЕ КАМЕРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ СТАЛИ НА ОСНОВЕ ЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Цветкова И.В.<sup>1,2</sup>, Лучкин А.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> – Лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов ИФХЭ РАН  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [skay54@yandex.ru](mailto:skay54@yandex.ru);

<sup>2</sup> – РХТУ им. Д.И. Менделеева  
125047, Миусская площадь, д. 9 e-mail: [zvetkova338@gmail.com](mailto:zvetkova338@gmail.com)

Защита металлических изделий от атмосферной коррозии на время их транспортировки и хранения - важная техническая задача. Камерный способ – перспективный и динамически развивающийся метод противокоррозионной защиты, основанный на кратковременной обработке металла в парах камерного ингибитора (КИН) при повышенной температуре.

Protection of metal products from atmospheric corrosion during their transportation and storage is an important technical problem. The chamber method is a promising and dynamically developing method of anticorrosive protection based on short-term processing of metal in vapors of a chamber inhibitor (CIN) at an elevated temperature.

В настоящей работе исследовано коррозионное и электрохимическое поведение стали, обработанной камерным способом парами лауриновой кислоты (ЛК), гексаметилентертаминоом (Г), а также их смесью. Созданы и исследованы трехкомпонентные КИН на основе ЛК. В качестве 3- го компонента апробированы 1,2,3-1Н-бензотриазол (БТА) и его производные: толитриазол (ТТА), 5-хлор-1,2,3-1Н-бензотриазол (ХБТА).

Комплексом коррозионных и электрохимических методов показано, что часовая обработка стальных образцов при 120°C в парах КИН увеличивает коррозионную стойкость металла. Среди индивидуальных компонентов наибольший защитный эффект проявляет ЛК: она обеспечивает время полной защиты стали в условиях 100% влажности с периодической конденсации влаги больше в 144 раза по сравнению с необработанным металлом. Г, БТА и его производные существенно уступают ЛК в качестве КИН. Результаты коррозионных испытаний подтверждаются результатами электрохимических исследований.

Смесь ЛК и Г намного эффективнее индивидуальных компонентов. Так, она превосходила ЛК в коррозионных испытаниях в 4,66 раза. Тройные смеси еще более эффективны, причем их защитное действие увеличивается с ростом температуры плавления триазолов, входящих в состав композиции, а также с ростом кислотных свойств триазолов: ЛК-Г-БТА < ЛК-Г-ТТА < ЛК-Г-ХБТА.

Максимальное защитное последствие на стали Ст3 проявляла пленка смесового КИН ЛК-Г-ХБТА, обеспечивающая 36 суток полной защиты металла при коррозионных испытаниях.

УДК: 544

**ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНОПРОФИЛИРОВАННЫХ  
ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВОЛЬФРАМА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА  
ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ****Шапоренков А.А.**

*Лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [shipr24@mail.ru](mailto:shipr24@mail.ru)*

Проблема получения сложнопрофилированных изделий из тугоплавких металлов заключается в их высокой температуре плавления и, при этом, высокой хрупкости, что ограничивает возможное применение технологий литья, металлообработки и селективного плавления для формирования целевой геометрии детали. Однако для некоторых применений использование тугоплавких металлов диктуется их высокой плотностью, что особенно актуально для абсорберов, входящих в состав детекторов элементарных частиц, которые используются в ускорителях частиц.

В докладе обсуждаются подходы к формированию сложнопрофилированных изделий из вольфрама, обладающих высоким удельным весом и низкопористой структурой, с применением технологии низкотемпературного химического газофазного осаждения (CVD). Первый подход предполагает использование низкотемпературной CVD кристаллизации вольфрама в сочетании с закладными элементами, позволяющими формировать целевую геометрию изделия. Второй подход подразумевает низкотемпературное (до 600 °С) спекание порошковых материалов путем их пропитки реакционной газовой смесью с последующим высаживанием вольфрама, который выступает в качестве связки. Третий подход основан на высоких адгезионных характеристиках CVD вольфрама и представляет собой низкотемпературную химическую пайку наборных элементов (пластин, стержней, уголков) из вольфрама, задающих целевую геометрию изделия (рис. 1).

Указанные подходы являются перспективной альтернативой селективному лазерному плавлению (3D печать) для определенной группы изделий, а также могут быть использованы совместно с ним для снижения шероховатости поверхности изделий (рис. 2).

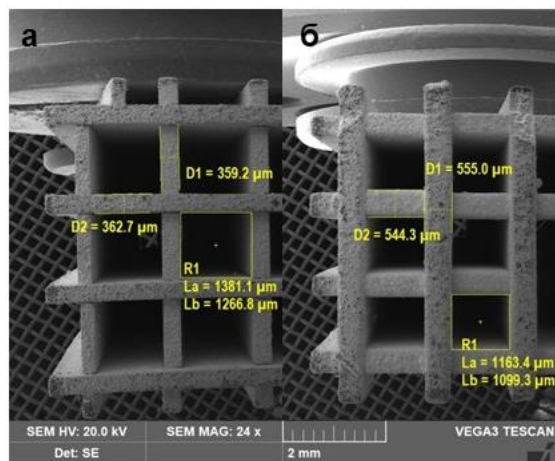


Рис. 1. Низкотемпературная пайка  
решетки, собранной из пластин  
вольфрама: а) сборка без покрытия; б)  
сборка с покрытием толщиной около  
100 мкм

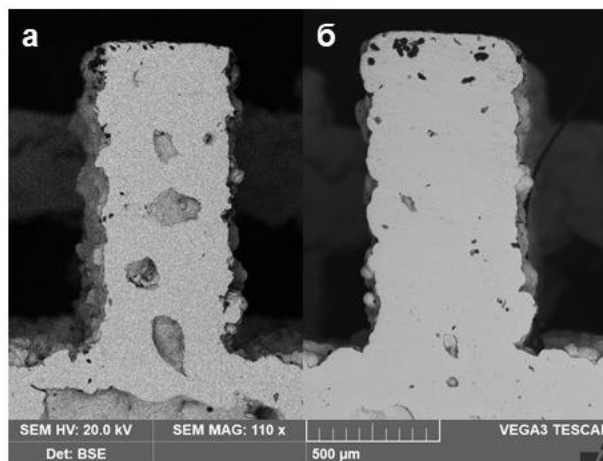


Рис. 2. Нанесение покрытия на  
шероховатые поверхности: а) деталь из  
вольфрама, полученная при помощи 3D  
печати ( $R_a=35$  мкм); б) деталь из вольфрама  
с покрытием 30 мкм ( $R_a=30$  мкм)

УДК 544.23.022.51

**ВЛИЯНИЕ КАНИФОЛИ НА ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА В  
КОМПОЗИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕДНЫЕ ПЛАСТИНЫ****Шоршина А.С.**

*Лаборатория структурообразования в дисперсных системах ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [anuta3991@mail.ru](mailto:anuta3991@mail.ru)*

Исследованы локальные области неупругости, установлены температурные области диссипативных процессов для обнаруженных локальных областей неупругости, обусловленные проявлением локальных диссипативных процессов в композитах «канифоль-медь».

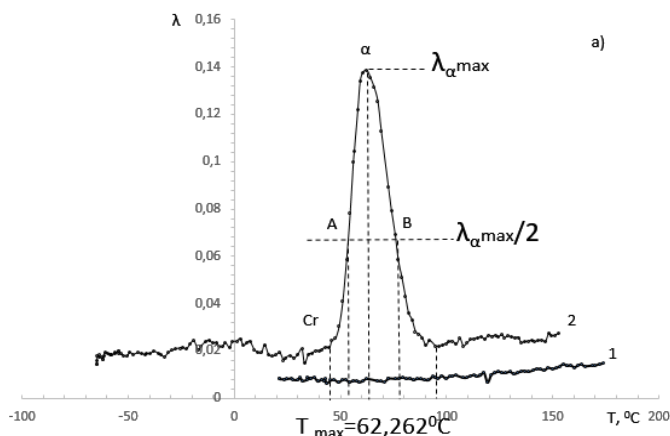
The local regions of inelasticity are investigated, the temperature regions of dissipative processes are established for the detected local regions of inelasticity, caused by the manifestation of local dissipative processes in the composites "rosin-copper".

Канифоль и композитные материалы, в состав которых она и продукты на её основе входят в качестве компонентов, широко используется в различных отраслях промышленности, в частности, как один из основных компонентов композитных материалов дорожной автомобильной разметки.

Целью данной работы являлось выявление температурно-частотных областей неупругости, вызываемых локальными диссипативными процессами в канифоли, входящей в композиты «канифоль-медь».

Для достижения этой цели были получены спектры внутреннего трения и температурные зависимости частоты свободных затухающих крутильных колебаний, возбуждаемых в исследуемых системах.

В качестве компонентов для образцов композитной системы использовалась чистая сосновая канифоль марки А и таловая канифоль, матрицы - фольга из поликристаллической отожженной меди.



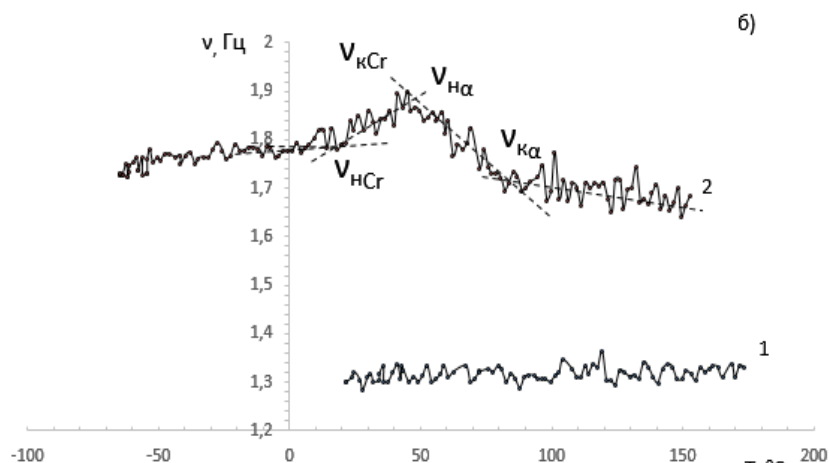


Рисунок 1 - Спектр внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  медной подложки (кривая 1) и композитной системы : «канифоль ( А ) - медь» (кривая 2) - (а) и температурная зависимость частоты  $\nu = f(T)$ - (б) для медной подложки (кривая 1) и композитной системы : «канифоль ( А ) - медь» (кривая 2) – (б). Канифоль сосновая марки « А ».

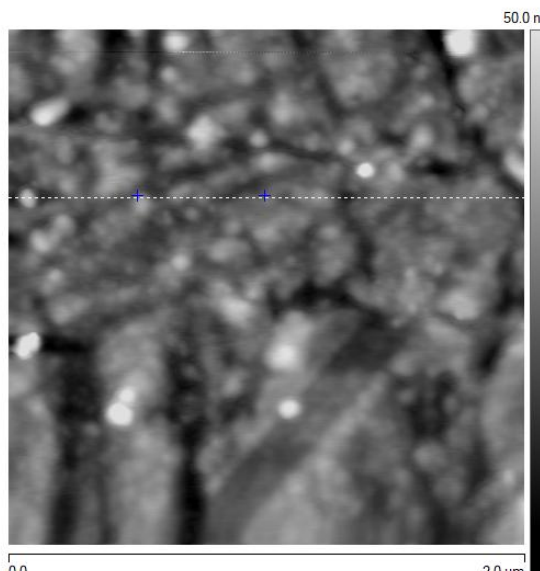


Рисунок 2 – Фото медной подложки после взаимодействия с канифолью

Выводы: установлено, что в температурных интервалах проявления локальных диссипативных процессов на температурных зависимостях частоты свободно затухающего колебательного процесса наблюдаются аномальные изменения частоты. На фото поверхности медной подложки после взаимодействия с канифолью обнаружены изменения в виде «зернистости».



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

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

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

УДК 621.039.553.5

**МИКРОБНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПГЗРО «ЕНИСЕЙСКИЙ»****Абрамова Е.С.<sup>1</sup>, Сафонов А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [gorchicta246@mail.ru](mailto:gorchicta246@mail.ru)

Микробные процессы в совокупности с воздействием высоких температур могут приводить к разрушению материалов барьеров безопасности при захоронении радиоактивных отходов. Проведена оценка микробного разнообразия, активности микробных процессов на барьерных материалах и матрицах для радиоактивных отходов. Для предотвращения микробной активности был проведен подбор биоцидов.

Microbial processes combined with exposure to high temperatures can lead to the destruction of barrier materials. Microbial diversity and activity of microbial processes on barrier materials and matrices for radioactive waste were evaluated. Biocides were selected to prevent microbial activity.

Долговременное хранение радиоактивных отходов требует учет различных факторов влияющих на его безопасность. Одним из таких факторов является биогенное и биогенно-опосредованное воздействие на материалы барьеров и матриц. В данной работе изучено влияние биогеохимических процессов на материалы, используемые в барьерах безопасности и произведена оценка их устойчивости к воздействию микроорганизмов, обитающих в месте будущего пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) «Енисейский». В основе работы была серия лабораторных экспериментов, в котором аборигенная и привнесенная микрофлоры помещались в модельные условия ПГЗРО.

На основании анализа данных микробного разнообразия сообществ проб воды водоносных горизонтов, кернов и бентонитовых глин обнаружены микроорганизмы, способные негативно влиять на материалы барьеров, возможны процессы газообразования, сульфатредукции, разрушения цементных компаундов и коррозии стали. Помимо этого, в пробах с площадки ПГЗРО НКМ обнаружены термофильные микроорганизмы, способные существовать при температурах до 90°C. При повышенных температурах доступность биогенных элементов повышается, что приводит к благоприятным условиям для жизнедеятельности термофильной микробиоты и как следствии к негативным последствиям – разрушению хранилища. Стимулирование роста микроорганизмов наблюдалось в пробах при добавлении продуктов радиолитизации среды НКМ и продуктов коррозии стали.

Для уменьшения биогенного влияния на целостность барьеров изучен ряд биоцидных добавок. Максимально эффективным, с пролонгированным действием и термически устойчивым был полигексаметилгуанидин (ПГМГ) в концентрации 0,5 масс. %.



УДК 621.039.553.5

**СОЗДАНИЕ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА В ЗОНЕ  
ВЕРХНЕГО ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТА, ЗАГРЯЗНЕННОГО  
АММОНИЕМ, НИТРАТОМ И УРАНОМ В РАЙОНЕ  
ХВОСТОХРАНИЛИЩ ОАО “ЧМЗ”**

**Артемьев Г.Д., Сафонов А.В.**

*Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.*

Создание биогеохимического барьера в верхнем водоносном горизонте, загрязненном нитратом, ураном, аммонием и другими различными поллютантами способно привести к значительному снижению концентрации загрязнителей и осаждению биогенных минеральных форм, содержащих в себе уранил-ионы, железо или кальций.

The creation of a biogeochemical barrier in the upper aquifer contaminated with nitrate, uranium, ammonium and other various pollutants can lead to a significant decrease in the concentration of pollutants and the deposition of biogenic mineral forms containing uranyl ions, iron or calcium.

Предприятия по добычи и переработке урана приводят к значительному загрязнению поверхностных и подземных вод ураном, технологическими макрокомпонентами, и тяжёлыми металлами. Загрязнение подземных вод особенно опасно, поскольку приводит к неконтролируемой миграции поллютантов и может привести к их попаданию в водозаборы. Стимулирование развития микробных процессов в водоносных горизонтах, загрязнённых нитратом, ураном, аммонием и другими поллютантами может привести к удалению соединений азота в форме молекулярного азота и иммобилизации урана за счёт осаждения в биогенных минеральных осадках, содержащих, железо, кальций, магний, восстановленную серу, составляющих основу биогеохимического барьера.

Целью работы является изучение условий формирования биогеохимических барьеров для иммобилизации урана в верхних водоносных горизонтах с нитратным и аммонийным загрязнением в районе хвостохранилища Чепецкого Механического Завода (ЧМЗ) г Глазов.

ЧМЗ специализируется на первичной обработке природного урана, создании сверхпроводников, обработке циркония и другими металлургическими работами. На территории завода находятся 3 хвостохранилища Состав шлама – Ca, Fe, U, Th, Ra, Zr, Cr, NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, значения pH-9-11.

В связи с тем, что хвостохранилища созданы более 50-ти лет назад, они частично утратили свои гидроизолирующие свойства. Поэтому Анализ проб воды верхнего водоносного горизонта в этом районе показал высокую концентрацию нитрата в некоторых местах до 10 г/л, аммония до 500 мг/л, сульфата до 500 мг/л и урана до 5 мг/л загрязнения. В некоторых пробах присутствовали торий до 1,5 мкг/л и радий до 1 Бк/л.

В отобранных пробах было обнаружено метаболически разнообразное микробное сообщество, способное участвовать в формировании биогеохимического барьера, восстанавливать нитрат- и сульфат-ионы и железо.

Для стимулирования микроорганизмов были подобраны органические субстраты. Наиболее эффективным при различных содержаниях нитрата оказалась смесь сахара, мелассы, молочной сыворотки и ацетата. В лабораторных условиях были изучены особенности формирования биогеохимического барьера. При добавлении выбранного субстрата на 7 сутки значение  $eH$  опустилось до 0, на 14 до -200 мВ, концентрация нитрата на 7 сутки опустилась до 0, и после полного удаления нитрат-ионов началось восстановление сульфата до сульфидов. Потребление органического вещества в процессе дыхания привело к образованию гидрокарбонатов. Таким образом возникли условия для формирования восстановительного и минералогического барьеров, так как добавление этой смеси в пробы пластовой воды привело к восстановлению нитрата и способствовало формированию восстановительных условий и образованию биогенных осадков.

Анализ состава биогенных осадков методами сканирующей электронной микроскопии (SEM EDX) позволил предположить возможность осаждения сульфидных минеральных фаз, в составе которых присутствовали P, S, Ca, Fe. Методом порошковой дифракции (XRD) в эксперименте с исходно низким содержанием сульфата установлено наличие минеральных фаз урана в виде мета-отенита, а после образования гидрокарбонатов, при окислении органического вещества была идентифицирована фаза биогенного кальцита.

Проведение полевых испытаний создания биогеохимического барьера *in situ* на территории ОАО «ЧМЗ» за первые 3 месяца позволило создать восстановительный барьер, значение  $eH$  перешло в восстановительную область на 5-7 сутки эксперимента и на сегодняшний день достигло значения порядка -200 мВ и существенно снизить концентрацию нитрата, в некоторых пробах в 20 раз. Также наблюдается снижение сульфат-ионов. Поскольку восстановление сульфата до сульфида требует полного удаления конкурирующего акцептора электронов нитрат-иона, данный процесс протекает в течение длительного времени. Однако зафиксированная тенденция позволяет ожидать образование сульфидного барьера. На 3 месяц был проведен анализ биогенных осадков в пластовой воде, в которых обнаружено высокое содержание железа, кальция и фосфора, являющихся важной частью биогеохимического барьера для урана.

УДК 544

## ВЛИЯНИЕ КИПЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАДИОЛИЗА АЦЕТОНА

**Власов С.И., Пономарев А.В.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;  
e-mail: [kuranakh95@mail.ru](mailto:kuranakh95@mail.ru)*

Исследовано влияние кето-енольной таутомерии на выходы и ассортимент продуктов радиоллиза ацетона. Впервые обнаружены продукты радиоллиза, образуемые при участии енольных интермедиатов. Наибольшее влияние енольных форм наблюдается при радиоллизе кипящего ацетона.

The effect of keto-enol tautomerism on the yields and range of acetone radiolysis products was studied. For the first time, radiolysis products formed with the participation of enol intermediates have been discovered. The most noticeable effect of the enol forms is observed in the radiolysis of boiling acetone.

Впервые исследовано влияние кипения на ассортимент продуктов радиоллиза ацетона и обоснован механизм радиолитических превращений ацетона с учетом процессов кето-енольной таутомеризации. Кипение - фазовый переход первого порядка, который заключается в большом фиксированном увеличении количества внутренней энергии на единицу объема при постоянной температуре. Сравнение продуктов радиоллиза холодного и кипящего ацетона выявляет несколько ключевых отличий. В кипящем ацетоне обнаружены продукты с енольной структурой (Рис. 1), что указывает на участие енола в радиолитическом образовании первичных радикалов и ионов. Проявлением кето-енольной таутомерии является, в частности, образование метанола и аллена – продуктов распада возбужденных молекул и ионов енола.

Кипящее состояние способствует доминированию процессов комбинации радикалов над диспропорционированием, что обусловлено более быстрой структурной релаксацией переходных комплексов в кипящем ацетоне по сравнению с холодным. С другой стороны, снижение выхода водорода и метана при одновременном приросте выхода *трет*-бутанола и 2-бутанона указывает на существенное ускорение процессов присоединения радикалов по двойным связям. Высокий выход СО при сравнительно меньшем вкладе ацетильных и алкокси радикалов в

конечные продукты указывает на преимущественную термическую деструкцию этих радикалов.

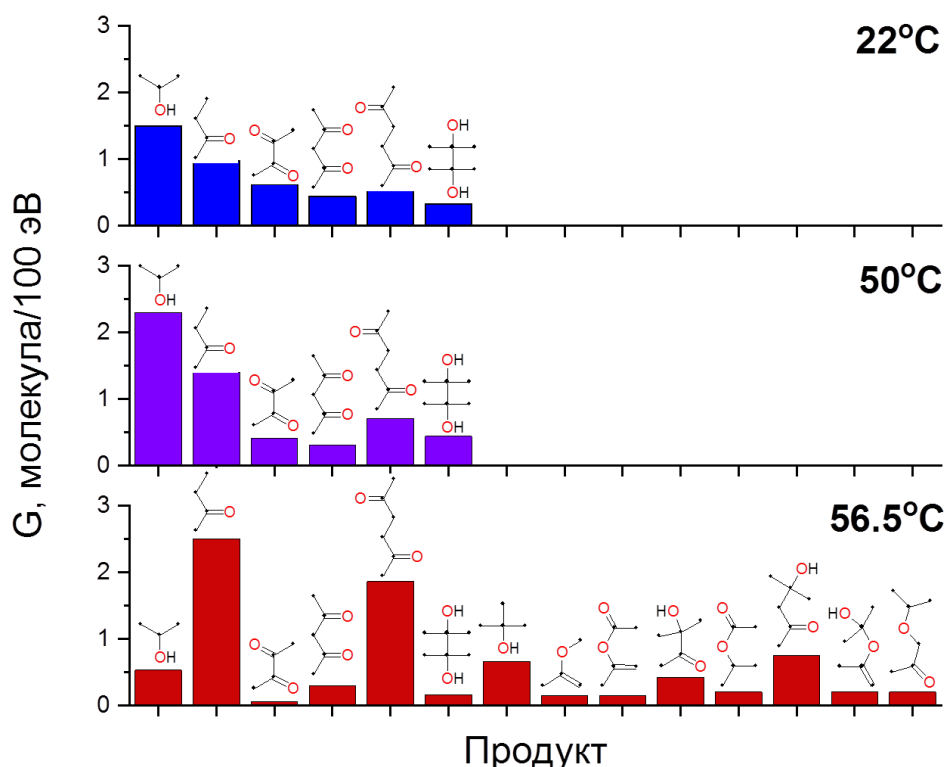


Рис.1 Радиационно-химические выходы продуктов с молярной массой выше 60 при различной температуре облучения ацетона

При ионизации жидкого ацетона катион-радикальный центр обычно локализован на атоме кислорода. Катион-радикал живет около 1/10 микросекунды. За это время возбужденный катион-радикал, имея сопряженную связь, имеет возможность изомеризоваться в катион-радикал енольного типа. Такой же катион-радикал возникает и при прямой ионизации енола. Часть возбужденных катион-радикалов приобретает форму карбокатиона, что способствует их присоединению по двойной С-С связи молекулы енола. В частности, очень высокий выход 2-бутанона в кипящем ацетоне может быть связан именно с такой реакцией.

Енол благоприятствует радиолитическому образованию алкокси-радикалов, которые ответственны за образование большинства новых молекулярных продуктов в кипящем ацетоне. Вместе с тем, радиолиз кипящего ацетона приводит к появлению олигомерных и полимерных молекул. При охлаждении ацетона, облученного в кипящем состоянии, обнаруживаются ультрадисперсные частицы белого цвета. Судя по строению олигомеров, полимер имеет нерегулярное строение, а соединительные мостики в нем образованы преимущественно ацетильными и аллильными радикалами с участием енольных алкокси-радикалов.

УДК 546.719

# ГЛУБОКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ ДО $\text{Tc}^{2,5+}$ И $\text{Tc}^0$ : ПОЛИМЕРНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ПУТИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

**Волков М.А.**

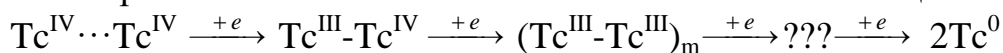
Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,  
Москва, ул. Обручева дом 4 стр 1, 117342;  
e-mail: [Mendeleev93@Yandex.ru](mailto:Mendeleev93@Yandex.ru)

Электровосстановление  $\text{TcO}_4^-$ , протекающее по схеме  $\text{Tc(VII)} \rightarrow \text{Tc(IV)} \rightarrow \text{Tc(III)} \rightarrow \text{Tc}^0$ , проходит с накоплением полимерных продуктов неполного восстановления со связью  $\text{Tc-Tc}$ . Дальнейшее восстановление приводит к образованию  $\text{Tc}_{\text{мет}}$ . Химическим путем получен один из возможных продуктов электровосстановления: кластерный полимер  $\text{Tc}^{2,5+}$  с карбоксилатными лигандами.

Electroreduction of  $\text{TcO}_4^-$  ions according to the  $\text{Tc(VII)} \rightarrow \text{Tc(IV)} \rightarrow \text{Tc(III)} \rightarrow \text{Tc}^0$  scheme, includes the accumulation of incomplete reduction polymer products with a  $\text{Tc-Tc}$  bond. Further reduction leads to the formation of  $\text{Tc}_{\text{мет}}$ . One of the possible electroreduction products has been chemically obtained: cluster polymer  $\text{Tc}^{2,5+}$  with carboxylate ligands.

В процессе ступенчатого электровосстановления технеция в водных растворах, содержащих карбоксилат-ионы, на поверхности электрода, при катодном потенциале менее 1000 мВ, образуются интермедиаты, содержащие технеций в промежуточных степенях окисления ( $\text{Tc}^{4+}$ ,  $\text{Tc}^{3+}$ ...) и обладающие некоторой электрической проводимостью ввиду того, что атомы технеция в осадках имеют смешанные степени окисления. Исходя из литературных источников [1], можно утверждать, что образующиеся оксидные или комплексные осадки имеют полимерное строение. При этом атомы технеция имеют связь  $\text{Tc-Tc}$ , длина и кратность которой зависит от их степени окисления и ближайшего окружения.

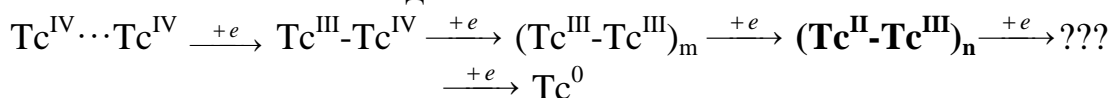
Электрохимические исследования водных растворов пертехнетат-ионов, содержащих карбоксилат-ионы, показали, что в процессе электровосстановления  $\text{Tc(VII)}$  образуются кластерные комплексы  $\text{Tc(IV)}$ , дальнейшее восстановление которых протекает двухстадийно с поочередным восстановлением каждого атома до  $\text{Tc(III)}$  [2]. Дальнейшая поляризация приводит к формированию более восстановленных форм по схожему механизму поочередной передачи электронов, но из-за олигомеризации кластеров процесс протекает очень быстро, конечным продуктом электровосстановления является металлический технеций:



Глубокое восстановление кластерных комплексов технеция протекает при достаточно отрицательных потенциалах, где в процессе учувствует выделяющийся водород, что не позволяет зафиксировать дополнительных стадий посредством полярографических исследований из-за скорости протекающих реакций восстановления.

Получение и характеристика карбоксилатных кластерных комплексов технеция электрохимическим путем, тем более получение монокристаллов, осложнено побочными процессами окисления, гидролиза и др. Химическим путем удалось получить один из возможных промежуточных полимерных продуктов электровосстановления технеция до металлического состояния в электролитах с добавлением ацетатов или пропионатов. В раствор, полученный по реакции ледяной уксусной кислоты с безводным  $\text{TcO}_2$ , содержащий карбоксилатные комплексы  $\text{Tc(IV)}$ , схожие по строению с описанными Кеннеди и Пинкертоном, была добавлена муравьиная кислота в качестве восстановителя. Полученную красную суспензию диоксида в смеси кислот нагревали в ампуле до  $\sim 240^\circ\text{C}$ , образовавшиеся красновато-фиолетовые кристаллы, по результатам РСА, обладали полимерным кластерным строением  $(\text{Tc}_2(\text{Ac})_4(\mu\text{-Ac}))_n$  и  $(\text{Tc}_2(\mu\text{-Pr})_4(\mu\text{-Pr}))_n$ , технеций в этих соединениях имеет дробную степень окисления +2,5. Группой американских исследователей, независимо от нас, были получены эти же соединения, но другим, более сложным методом прямого восстановления пертехнетата калия в безводных органических кислотах водородом при 70-100 атм [3].

В процессе электровосстановления  $\text{Tc(VII)}$  (при нормальном давлении) возможно образование полимерных кластерных адсорбатов на поверхности катода, обладающих строением, схожим со строением полимерных ацетатов, полученных нами химически. Судя по всему, образующиеся малорастворимые кластеры, в процессе их электровосстановления, могут последовательно принимать электроны и постепенно восстанавливаться до металлического состояния:



Изучение электрохимического поведения кластерных соединений переходных металлов ранее не описывалось в водных растворах, это открывает новые возможности как для синтеза новых соединений технеция и изучения их свойств, так и для нанесения покрытий из технеция.

#### Литература

1. I. Grenthe, A.V. Plyasunov, W.H. Runde et al. (2020) Second update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium, Nuclear Energy Agency, Data Bank Boulogne-Billancourt (France) 1572c.
2. V. V. Kuznetsov, M. A. Volkov, K. E. German et al. (2020) Electroreduction of pertechnetate ions in concentrated acetate solutions / // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 2020. Doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114090.
3. W. M. Kerlin, F. Poineau, K. R. Czerwinski et al. (2020) Solvothermal synthesis and solid-state characterization of metal-metal bonded tetracarboxylatoditechnetium(II,III) polymers. Polyhedron 180 (2020) 114418.

УДК 544.7

## МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КЛЕТОК *ESCHERICHIA COLI* ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА<sup>1</sup>

**Ершов В.А.**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [vadimershov@ipc.rssi.ru](mailto:vadimershov@ipc.rssi.ru)

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Изучено влияние НЧ серебра, полученных методом фотохимического восстановления ионов  $Ag^+$  оксалат-ионами, на клетки *Escherichia coli* методами проникающей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа. При экспозиции с НЧ серебра у клеток наблюдаются значительные повреждения и потеря биогенных элементов.

Photosynthesized silver nanoparticles activity against *Escherichia coli* was studied by transmission electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Cells show significant damage and loss of biogenic elements after exposure with silver nanoparticles.

Наночастицы серебра находят широкое применение в качестве эффективных антибактериальных и противовирусных препаратов [1]. Широкий спектр противомикробного действия серебра, отсутствие устойчивости к нему у большинства патогенных микроорганизмов и аллергенных свойств способствуют повышенному вниманию к этому наноматериалу [2].

Ранее нами была разработана методика приготовления «чистого» гидрозоля серебра. Под воздействием УФ-облучения в водном растворе ионов  $Ag^+$  ( $1-3 \times 10^{-4}$  М/л<sup>-1</sup>), с содержанием оксалат-ионов ( $2-5 \times 10^{-4}$  М/л<sup>-1</sup>), образуется устойчивый гидрозоль серебра, содержащий наноразмерные частицы металла. Частицы имеют преимущественно сферическую форму и средний размер 20-25 нм. Гидрозоль в течение нескольких месяцев устойчив на воздухе [3].

Для исследования антибактериального действия наночастиц серебра в качестве микроорганизма была выбрана грамотрицательная бактерия - кишечная палочка (*Escherichia coli*). Выращивание микроорганизма проводилась в жидкой модифицированной питательной среде Адкинса, основными компонентами которой являются глюкоза, дрожжевой экстракт, пептон, нитрат натрия, аммоний азотнокислый. До проведения

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, проект № АААА-А16-116121410087-6.

эксперимента клетки выращивались на богатой среде. Клетки инокулировались во флакон одновременно с наночастицами серебра. Концентрация наночастиц (атомов серебра) составляла  $1 \times 10^{-5} \text{ М} \times \text{л}^{-1}$ , что примерно соответствует полумаксимальному ингибированию роста числа клеток. Время экспозиции составляло двое суток. Затем отбирались образцы и отправлялись на исследование размера и распределения методом проникающей электронной микроскопией (ПЭМ) и систему рентгеновского микроанализа для установления потери биогенных элементов клетками. Предварительно было проведено исследование методом ПЭМ по установлению устойчивости наночастиц в среде.

При выдерживании в модифицированной питательной среде Адкинса, с НЧ серебра происходят некоторые изменения: в некоторых случаях НЧ серебра сохраняют свои размеры и форму, а в некоторых случаях «скапливаются», при этом слипание происходит не полностью. Важно отметить, что зарождаются и более мелкие частицы. Предположительно, это связано с восстановлением ионов серебра, возникающих в результате частичного окислительного растворения поверхности частиц.

Наночастицы серебра изменяют морфологию клеток. При выращивании кишечной палочки в присутствии НЧ серебра на полученных микрофотографиях заметно изменение формы клеток в результате их деформации, по сравнению с контролем, потеря пилей и частичное разрушение оболочек, и другие повреждения клеток. В питательной среде обнаруживается поступает присутствие большого количества полисахаридов, которые вырабатываются клетками в условиях угнетения. Пили имеются в значительно меньших количествах. Многие клетки не разделены друг от друга, что, возможно, является причиной ингибирования роста их числа. Наиболее важным является факт существенного изменения элементного состава клеток. Рентгеновский микроанализ показал потерю Р, S, К, Са клетками при воздействии на них НЧ серебра примерно на 90 % по сравнению с контрольным образцом. Полученные результаты устанавливают факт исключительно сильного влияния присутствия НЧ серебра (и ионов) на развитие и стойкость опасной микрофлоры.

Таким образом, НЧ серебра оказывают угнетающее воздействие на рост клеток *Escherichia coli*. При этом значительно нарушается их морфология.

#### Литература

1. Franci G., Falanga A., Galdiero S., Palomba L., Rai M., Morelli G., Galdiero M. // *Molecules*. 2015. V. 20. P. 8856-8874.
2. Ojha A.K., Forster S., Kumar S., Vats S., Negi S., Fischer I. // *J. Nanobiotechnol.* 2013. V. 11. P. 42.
3. Abkhalimov E.V., Ershov V.A., Ershov B.G. // *J. Nanopart. Res.* 2019. V. 21. P. 93.



УДК 621.039.75

## ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К УРАНУ И НЕПТУНИЮ

**Жаркова В.О.**

*Лаборатория радиационного контроля и экологических проблем обращения с  
радиоактивными и токсичными отходами ИФХЭ РАН,  
117342, Москва, ул. Обручева, д.40; e-mail: [v.zarkova11@gmail.com](mailto:v.zarkova11@gmail.com)*

В работе было исследовано изменение сорбционной способности по отношению к урану и нептунью глинистых пород, залегающих на территории АО «СХК», после введения добавок монтмориллонитовых глин, вермикулита и цеолита.

The change in the sorption of uranium and neptunium on argillaceous rock after addition of montmorillonite clays, vermiculite and zeolite was investigated.

Заключительные этапы обращения с радиоактивными отходами, образующимися при выводе из эксплуатации объектов ядерного топливного цикла, предусматривают сооружение инженерных барьеров безопасности. Учитывая значительные объемы требуемых барьерных материалов, представляется целесообразным использовать для их получения природные материалы, находящиеся вблизи комплекса ядерно и радиационно опасных объектов, выводимых из эксплуатации.

Предварительные лабораторные исследования продемонстрировали возможность применения глинистых пород, залегающих на территории АО «СХК», в качестве основы барьерных материалов. Однако требовалось снижение водопроницаемости пород и повышение их сорбционной способности по отношению к радионуклидам урана и нептуния (достижение значений коэффициента сорбционного распределения  $K_d$  не менее  $10^2$  см<sup>3</sup>/г). Для решения этой задачи было предложено рассмотреть введение в пробы исходного глинистого сырья минеральных добавок в количестве 10-20 масс. %:

- бентонитовая глина, месторожд. «Динозавровое» (Д);
- бентонитовая глина, месторожд. «10-й Хутор» (Х);
- бентонитоподобная глина, месторожд. «Березовское» (Б);
- вспученный вермикулит, месторожд. «Татарское» (В);
- цеолитсодержащий трепел (ЦСТ), месторожд. «Хотынецкое» (Ц).

По результатам проведенных экспериментов установлено, что сорбцию урану на исходных породах повышают добавки глины Березовского месторождения, вермикулита и, в меньшей степени, ЦСТ. При этом введение добавок бентонитовых глин в некоторых случаях приводит к снижению сорбционных свойств глинистого сырья.

Сорбционную способность по отношению к нептунью улучшают добавки бентонитовых глин месторождений «Динозавровое» и «10-й Хутор», а также цеолитсодержащего трепела. Добавки Березовской глины и вермикулита не оказывают значительного влияния на сорбционные свойства исходного глинистого сырья.

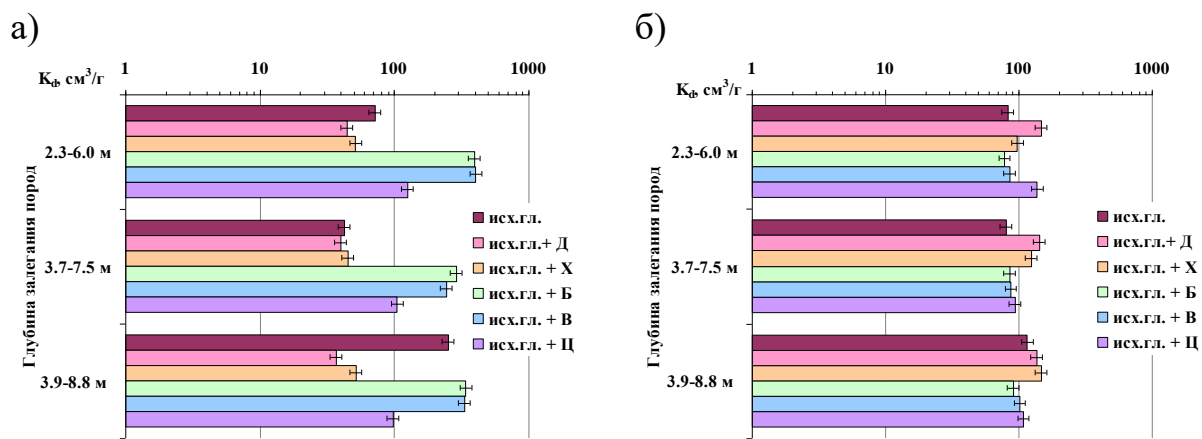


Рис. Коэффициенты сорбционного распределения урана (а) и нептуния (б) на пробах исходного глинистого сырья и пробах с введенными минеральными добавками.

Обобщая полученные данные, следует отметить неоднозначное влияние бентонитовых глин на сорбционные свойства по отношению к урану и нептунью глинистых пород, залегающих на территории АО «СХК». Поэтому для обеспечения высоких защитных характеристик барьерного материала, вероятно, потребуется в дальнейшем одновременное введение двух или более минеральных добавок.

УДК 544.653.2, 621.039.73

## ОКИСЛЕНИЕ ОКСАЛАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Зеленин П.Г., Милютин В.В.**

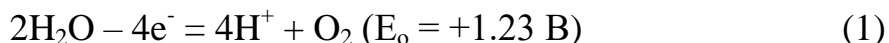
*Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [p.zelenin@outlook.com](mailto:p.zelenin@outlook.com)*

Было проведено исследование окисления водных растворов оксалат-ионов с помощью проточной электрохимической ячейки. Показано влияние pH на процесс электрохимической обработки. При варьировании плотности анодного тока было выяснено, что наиболее эффективно процесс окисления протекает при плотности тока не более 160 А/м<sup>2</sup>. Оценено влияние присутствия хлорид-, сульфат- и борат-ионов при различных значениях pH. Показано, что сульфат- и борат-ионы уменьшают степень разрушения оксалат-ионов, а хлорид-ионы в нейтральных и кислых средах способствуют ускорению протекания процесса обработки.

The oxidation of aqueous solutions of oxalate ions was studied using a flow-through electrochemical cell. The influence of pH on the process of electrochemical processing is shown. By varying the density of the anode current, it was found that the oxidation process proceeds most efficiently at a current density of no more than 160 A/m<sup>2</sup>. The influence of the presence of chloride, sulfate and borate ions at various pH values has been estimated. It was shown that sulfate and borate ions reduce the degree of destruction of oxalate ions, and chloride ions in neutral and acidic media accelerate the treatment process.

В процессе обращения с радиоактивными веществами неминуемо образуются радиоактивные отходы. Наиболее трудными при переработке являются радиоактивные отходы, содержащие органические комплексообразующие и поверхностно-активные вещества, поскольку они мешают проведению сорбционных процессов. В настоящий момент разрушение органики в радиоактивных отходах происходит с помощью озонирования. В данной работе предлагается альтернативный процесс, который основан на электрохимическом окислении.

Обнаружено, что при увеличении pH скорость электрохимического окисления оксалат-ионов снижается (рис.1), что может быть связано с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала электродной реакции образования кислорода в процессе электролиза воды (1) с ростом pH.



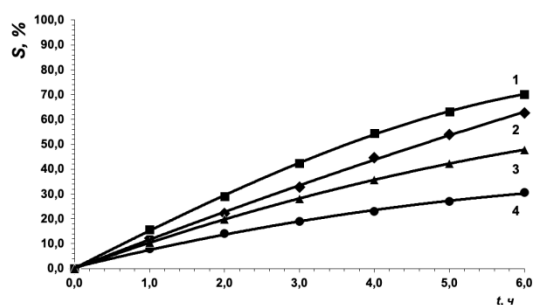


Рис.1. Зависимости степени окисления (S) оксалат-ионов от времени электрохимической обработки (T) при различных pH раствора: 1 – 3.0; 2 – 7.0; 3 – 10.0; 4 – 12.0. I – 0.4 А, U – 2.7 В

как для сульфат- и борат-ионов он. Это связано, по-видимому, с тем, что в данном диапазоне pH продуктами анодного окисления хлорид-ионов являются гипохлорит-ионы и свободная хлорноватистая кислота [16], которые являются сильными окислителями и с высокой скоростью реагируют с оксалат-ионами.

Такой же эффект присутствия хлорид-ионов наблюдается и в кислой среде (рис.8). Однако в данных условиях он выражен слабее ввиду того, что в кислых средах хлорид-ионы окисляются на аноде с выделением газообразного хлора, который ввиду относительно низкой растворимости в воде выводится из раствора с газовой фазой.

#### Литература

1. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. – Киев: Наукова думка. 1983. – 240 с.
2. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Самойлович В.Г. Озонирование в процессах очистки воды. – М. ДеЛи принт, 2007. – 363с.
3. В. М. Бахир. Электрохимическая активация. Изобретения, техника, технология. – М: ВИВА-СТАР. 2014. – 512 с.

Приведенные на рис.2 результаты показывают, что в щелочных средах (рис.2а) хлорид-, сульфат- и борат-ионы несколько снижают величину ВПТ, что связано с расходом части электричества на окисление посторонних анионов с образованием хлоратов, персульфатов и перборатов.

В нейтральных средах (рис.2б) характер влияния хлорид-ионов на процесс электрохимического окисления резко меняется, в то время как для сульфат- и борат-ионов он останется неизменным.

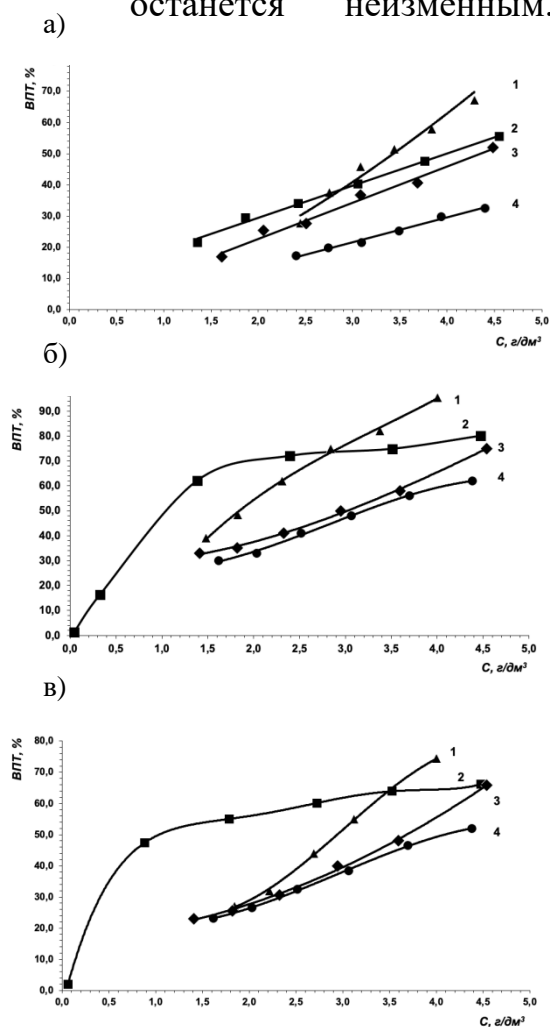


Рис.2. Зависимость выхода по току (ВПТ) от концентрации оксалат-ионов в растворе  $\text{NaNO}_3$  – 10 г/дм<sup>3</sup> (1) и дополнительно содержащего хлорид-ионы (2), сульфат-ионы (3) и борат-ионы (4). I – 0.8 А, U – 2.9 В. pH: а) 10.0; б) 7.0; в) 3.0

УДК 621.039.7

## КОМПОЗИТНЫЕ БАРЬЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ<sup>1</sup>

**Макаров А.В.<sup>1</sup>, Сафонов А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория физико-химических методов локализации радиоактивных элементов  
ИФХЭ РАН,

117342, Москва, ул. Обручева, д.40; e-mail: [ya.alexmakar@yandex.ru](mailto:ya.alexmakar@yandex.ru)

<sup>2</sup> Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН

Разработан эффективный барьерный материал для иммобилизации технеция на основе углеродных материалов и бентонитовых глин, перспективных при использовании в хранилищах РАО. Композитный глинисто-углеродный материал позволяет необратимо извлекать пертехнетат-ион и эффективно его удерживать в окислительных условиях.

An effective barrier material based on carbon materials and bentonite clays, promising for use in RW storage facilities, has been developed. The composite clay-carbon material makes it possible to irreversibly extract the pertechnetate ion and effectively retain it under oxidizing conditions.

Безопасное захоронение ядерных отходов в геологических хранилищах основывается на многобарьерной системе защиты, предотвращающей выход и миграцию радионуклидов из материалов матриц [1]. В качестве основного барьерного материала предполагается использовать глинистые минералы, включая бентонит, обладающие эффективными гидроизолирующими и сорбционными свойствами для большинства радионуклидов, за исключением анионных форм, среди которых находится пертехнетат-ион, требующий особого внимания в связи с его длительным периодом полураспада ( $2,11 \cdot 10^5$  лет) [2].

В работе показана возможность количественного извлечения пертехнетат-иона из водного раствора углеродными материалами различного происхождения: антрацитом Омсукчанского бассейна, коксом Кузнецкого бассейна и активированными углями АГ-3 и КАУ. Обнаружена положительная корреляция коэффициента распределения пертехнетат-иона от площади удельной поверхности материала и степенью метаморфизации. Установлено, что углеродные материалы необратимо иммобилизуют пертехнетат-ион в окислительных условиях, как отдельно, так и в составе композитных глинисто-углеродных материалов. Таким образом, показана перспективность разработанных композитов (с содержанием 0,5 % масс. углеродной добавки) для использования в качестве барьерного материала при захоронении РАО в ПГЗРО, для

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-03-00617.

устранения протечек технецийсодержащих растворов в существующих радиационно-опасных объектах предприятий ЯТЦ.

### Литература

1. *Ma, B., Charlet, L., Fernandez-Martinez, A., Kang, M., Madé, B.*, A review of the retention mechanisms of redox-sensitive radionuclides in multi-barrier systems // *Appl. Geochemistry*, 2019, 100, 414–431.

*Kasar, S., Kumar, S., Kar, A., Bajpai, R.K., Kaushik, C.P., Tomar, B.S.*, Retention behaviour of Cs(I), Sr(II), Tc(VII) and Np(V) on smectite-rich clay // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2014, 300, 71–75

УДК 621.039.553.5

## УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ В УСЛОВИЯХ БИОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ<sup>1</sup>

Найгерт П.Е.<sup>2</sup>, Абрамова Е.С.<sup>1</sup>, Сафонов А.В.<sup>1</sup>, Тюпина Е.А.<sup>2</sup>,  
Винокуров С.Е.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,  
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

<sup>3</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19

В работе исследовано влияние биоцидных добавок на устойчивость МКФ матриц к микробным процессам в условиях моделирующих подземные глубинные хранилища РАО. Установлено, что аурипигмент является наиболее перспективной добавкой для МКФ матрицы, так как его добавление приводит к двукратному повышению прочности образцов МКФ матриц и максимально снижает эффект микробной активности.

The paper investigates the effect of biocidal additives on the resistance of MCF matrices to microbial processes under conditions simulating underground deep storage facilities for radioactive waste. It has been established that orpiment is the most promising additive for the MCF matrix, since its addition leads to a twofold increase in the strength of the MCF matrix samples and minimizes the effect of microbial activity.

В настоящее время в России реализуется концепция перевода радиоактивных отходов (РАО) в стабильную отвержденную форму, пригодную для долговременного контролируемого хранения и/или захоронения. Одним из перспективных современных материалов в качестве матриц для широкой группы отходов является магний-калий-фосфатная керамика (МКФ). Данный материал хорошо изучен с точки зрения технологии получения, обладает возможностью включения актинидов в растворах и рассолах с большим диапазоном pH, устойчив к выщелачиванию, облучению, изменению структуры [1-6] и потенциально пригоден для использования в пунктах глубинного и приповерхностного захоронения радиоактивных отходов, но с точки зрения устойчивости к микробным процессам при хранении РАО данные отсутствуют.

Контакт матриц для РАО и барьеров безопасности с геологической средой в хранилищах, вне сомнения, будет проходить в присутствии

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ, проект №19-03-00617.

микрофлоры, как аборигенной, так и привнесенной извне. Протекание микробных процессов при длительном контакте барьеров с геологической средой может ухудшить некоторые параметры, в том числе прочность и параметры иммобилизации радионуклидов.

В данной работе проведена оценка устойчивости МКФ матриц в условиях, моделирующих подземные глубинные хранилища. В качестве жидкой среды была использована вода, отобранная в районе хранилища НКМ «Енисейский» (Красноярский край) с естественным микробным сообществом, включающим органотрофные бактерии и микроорганизмы цикла серы и железа. В качестве биоцидных добавок были использованы полиметилenguанидиний хлорид, тетрафенилфосфоний хлорид, аурипигмент, халькопирит. Эти добавки ранее нами были использованы в твердых цементных матрицах для РАО с целью стабилизации пертехнетат-иона и показали хорошие результаты [7].

В ходе работы было установлено, что МКФ матрица без биоцидных добавок приводит к высокому уровню интенсификации микробных процессов. Максимальный эффект снижения микробной активности наблюдается при добавлении 0,5 масс. % аурипигмента и тетрафенилфосфония хлорида. Важно добавить, что добавление аурипигмента приводит еще и к двукратному повышению прочности образцов МКФ матриц (после биологического эксперимента, проводимого в течение 1 месяца). Таким образом аурипигмент является наиболее перспективной добавкой для МКФ матрицы с точки зрения устойчивости к микробным процессам.

#### Литература

1. С.А. Куликова, К.Ю. Белова, С.Е. Винокуров и др. Гидролитическая устойчивость магний-калий-фосфатной матрицы, содержащей уран и лантан. // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2017. – Т. 31, № 10 (191). – С. 25-27.
2. Белова К. Ю., Куликова С. А., Тюпина Е. А. Гидротермальная устойчивость магний-калий-фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2018. — т. 32, № 9. — с. 6–8.
3. С. Е. Винокуров, С. А. Куликова, В. В. Крупская и др. Влияние характеристик порошка оксида магния на состав и прочность магний-калий-фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов. // *Журнал прикладной химии*. — 2019. — Т. 92, № 4. — с. 450-457.
4. К.Ю. Белова, С.А. Куликова, С.Е. Винокуров и др. Иммобилизация хлоридных отходов от пирохимической переработки ОЯТ с использованием магний-калий-фосфатной матрицы. // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2019. – Т. 33, № 1 (211). – С. 36-37.
5. S.E. Vinokurov, S.A. Kulikova, B.F. Myasoedov. Solidification of high level waste using magnesium potassium phosphate compound // *Nucl. Eng. Technol.* – 2019. – Vol. 51, № 3. – P. 755–760.
6. S. A. Kulikova, K. Y. Belova, E. A. Tyupina et al. Conditioning of spent electrolyte surrogate LiCl-KCl-CsCl using magnesium potassium phosphate compound. // *Energies*. — 2020. — Vol. 13, no. 8. — P. 1963.
7. Каморный Д.А., Сафонов А.В., Тюпина Е.А. и др. Материалы цементного компаунда для пертехнетат-содержащих РАО. // *Успехи в химии и химической технологии*. –2017. – Т. 31, № 10 (191). – С. 22-24.



УДК 546.718/.719

## ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ ХИРШФЕЛЬДА ДЛЯ ОЦЕНКИ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПРИМЕРЕ ДИХЛОРОГИДРОУРАЦИЛА И ПЕРРЕНАТА ГИСТИДИНИЯ

**Новиков А.П.<sup>1,2</sup>, Григорьев М.С.<sup>2</sup>, Сафонов А.В.<sup>2</sup>, Герман К.Э.<sup>2</sup>,  
Хрусталеv В.Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», Россия, 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, дом 31 корпус 4  
e-mail: [tony.novickoff@yandex.ru](mailto:tony.novickoff@yandex.ru)

Анализ поверхности Хиршфельда (ПХ) применен для количественной оценки невалентных взаимодействий на примере дихлорогидроурацила и перрената гистидиния. Сделаны выводы о влиянии различных типов межмолекулярных контактов на кристаллическую упаковку, а также интенсивность и геометрию связывания.

The Hirschfeld surface analysis is used for the quantitative assessment of non-bonded interactions using the example of dichlorohydrouracil and histidinium perrhenate is considered, conclusions are drawn about the effect of different types of intermolecular contacts on the crystal packing, as well as the intensity and geometry of binding.

Анализ невалентных взаимодействий в соединениях может дать ценные данные о свойствах соединений, как с точки зрения процессов распознавания, так и рецепторно-информационных цепочек, а также для межмолекулярных переносов энергии. Даже слабые межмолекулярные взаимодействия типа галоген-галоген влияют на появление у соединений таких свойств, как люминесценция [1]. Более слабая растворимость этих соединений по сравнению с аналогами, в которых эта связь отсутствует, также может объясняться наличием таких взаимодействий [2]. Анализ ПХ позволяет определить не только классические водородные связи, но даже слабые межмолекулярные взаимодействия типа  $\pi \cdots \pi$  и  $\text{Hal} \cdots \text{Hal}$  и количественно оценить их вклад. Перренат-анион легко доступен и представляет большой интерес в ядерной медицине, как для диагностических, так и для терапевтических применений [3]. Урацил и гистидин являются важным биологическими компонентами, в случае эффективного связывания с  $\text{ReO}_4^-$  могут быть перспективными доставщиками рения в клетки органов и тканей.

В настоящей работе были синтезированы в виде монокристаллов перренат гистидиния и дихлорогидроурацил (изотермическое испарение растворов перрената магния и азотистого оснований в HCl). При синтезе второго соединения  $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$  выступал в качестве катализатора. Проведено их рентгеноструктурное исследование (автодифрактометр Bruker KAPPA APEX II) и анализ поверхности Хиршфельда в программе *CrystalExplorer17.5*.

Кристаллографические данные:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3$  (I):  $a = 19.9042(10)$ ,  $b = 6.6243(4)$ ,  $c = 10.5636(7)$  Å,  $\beta = 90.819(4)^\circ$ , при 100 K,  $Z = 8$ , пр. гр.  $\text{C}2/c$ ,  $R1 = 0.0419$ ;  $\text{NHis}(\text{ReO}_4)$  (II):  $a = 9.2915(3)$ ,  $b = 17.0748(5)$ ,  $c = 19.5885(5)$  Å, при 100 K,  $Z = 12$ , пр. гр.  $P2_12_12_1$ ,  $R1 = 0.0318$ .

В структуре I образуются 2 бифуркатные Н-связи. Гидроксогруппа выступает в качестве донора протона в бифуркатной связи с атомами кислорода разных молекул. NH находящаяся в *орто*-положении к атому углерода, связанному с гидроксильной группой, образует бифуркатную водородную связь, более слабую, чем предыдущая, с атомами кислорода двух других молекул. Водородные связи соединяют молекулы в двойные слои, параллельные плоскости (100). Галогенные связи соединяют слои вместе, формируя трехмерный каркас. При анализе ПХ было определено, что основной вклад в упаковку кристалла вносят контакты типов  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  и  $\text{Cl}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Cl}$ .

Катионы в соединении II находятся в цвиттер-ионной форме за счет перехода атома водорода с карбоксильной группы на аминогруппу и дополнительно протонирован атом азота пятичленного кольца. В II присутствуют 3 кристаллографически независимые формульные единицы.

В структуре II образуется сложная система водородных связей, при этом все атомы азота кольца и аминогруппы катионов участвуют в ней. При анализе ПХ было определено, что основной вклад в межмолекулярные контакты в катионах вносят контакты типов  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{H}\cdots\text{H}$  и для анионов контакты  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ . Также было определено, что вклад различных типов контактов для трех катионов и анионов одинаковый. В обеих структурах отсутствуют  $\pi$ -стэкинговые взаимодействия.

Проведенное исследование показало, что для изученных соединений анализ поверхности Хиршфельда дает более глубокое понимание природы межмолекулярных контактов по сравнению с традиционными подходами.

#### Литература

1. Sivchik V. V., Solomatina A. I., Chen Yi-Ting, Karttunen A. J., Tunik S. P., Chou Pi-Tai, Koshevoy I. O. // *Angew Chem.* 2015, 54(47), 14057-14060.
2. Novikov A. P., Ryagin S. N., Grigoriev M. S., Safonov A.V., German K. E. // *Acta Cryst.* 2020, E76, 1557–1561.
3. Ravi A., Oshchepkov A. S., German K. E., Kirakosyan G. A., Safonov A. V., Khrustalev V. N., Kataev E. A. // *Chemical Communications.* 2018, 54(38), 4826.

УДК 544.478

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ И ТЕХНЕЦИЯ В КАЧЕСТВЕ АНАЛОГОВ КАТАЛИЗАТОРА ГРАББСА В РЕАКЦИИ МЕТАТЕЗИСА

Панфилов О.Е.

*Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН, Москва, ул. Обручева дом 40 стр 1;  
e-mail: [oleg5979@yandex.ru](mailto:oleg5979@yandex.ru)*

Данные по каталитической способности определенных металлов в реакции метатезиса указывают на необходимость изучения этих свойств у технеция, так как имеется потенциал как для упрощения самого процесса метатезиса, так и для создания самих катализаторов. А так же дополнительно решается проблема утилизации ядерных отходов.

Data on the catalytic activity of certain metals in the metathesis reaction indicate the need to study these properties in technetium, because there is a potential for simplifying the metathesis process and for simplifying creating the catalysts. As well as solving the problem of utilization of nuclear waste.

Реакция метатезиса, за которую Роберт Граббс, Ричард Шрок и Ив Шовен получили нобелевскую премию в 2005 году, сильно упрощает синтез органических препаратов и производство полимеров. Однако проблемным остается выбор подходящих катализаторов для проведения этой реакции. Первые использовавшиеся катализаторы на основе вольфрама [1] и молибдена [2] обладают слабой каталитической активностью и высокими температурными режимами.

Решением этих проблем стали различные модификации катализатора Граббса второго поколения, однако и они имеют недостатки в виде высокой стоимости рутения, сложности синтеза самих катализаторов и невозможность работы в гетерогенной среде [3].

Все это привело к необходимости исследовать более широкий список возможных переходных металлов, что привело к получению катализаторов на основе рения. Этот тип препаратов имеет меньшую активность относительно катализаторов Граббса второго поколения, однако простота получения и отсутствие каких-либо ограничений на проведение реакции метатезиса делают его перспективным аналогом нынешних катализаторов [4].

Подобные положительные результаты для рения, заставляют нас обратить внимание на возможность использовать технеция в качестве альтернативы. Технеций и рений очень близки по своим химическим свойствам, однако если рений это дорогостоящий редкий элемент, то

технеций является отходом ядерной энергетики и его каталитические реакции другого типа широко известны [5, 6]. Успех в получении катализаторов на основе технеция не только приведет к наличию дешевых и простых в получении препаратов для реакции метатезиса, но и облегчит утилизацию ядерных отходов, что впоследствии благоприятно скажется на экологической ситуации.

### Литература

1. Calderon, N; Chen, Hung Yu; Scott, Kenneth W. (1967). "Olefin metathesis – A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons". *Tetrahedron Letters*. 8 (34): 3327–3329. doi:10.1016/S0040-4039(01)89881-6.
2. Katz, Thomas J.; McGinnis, James (1975). "Mechanism of the olefin metathesis reaction". *Journal of the American Chemical Society*. 97 (6): 1592–1594. doi:10.1021/ja00839a063.
3. Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. (1999). "Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands". *Org. Lett.* 1 (6): 953–956.
4. Herrmann, W. A., Kuchler, J. G., Felixberger, J. K., Herdtweck, E., & Wagner, W. (1988). Methylrhenium Oxides: Synthesis from  $\text{R}_2\text{O}_7$  and Catalytic Activity in Olefin Metathesis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27(3), 394–396.
5. А. Б. Мелентьев, А.Н. Машкин, К.Э. Герман. Поведение технеция в процессах переработки ОЯТ на заводе РТ-1. \ \ ВОПРОСЫ РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ. № 1, 2017, стр.42-53.
6. Anton P. Novikov, Sergey N. Ryagin, Mikhail S. Grigoriev, Alexey V. Safonov and Konstantin E. German. 5,5-Dichloro-6-hydroxydihydropyrimidine-2,4(1H,3H)-dione: molecular and crystal structure, Hirshfeld surface analysis and the new route for synthesis with  $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$  as a new catalyst. *Acta Cryst.* (2020). E76, 1557–1561.

УДК 661.728.7

## ФОСФОРИЛИРОВАННАЯ ХЛОПКОВАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА: ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Перевозникова А.Ю., Соловов Р.Д.

*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН, 119071,  
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [perevoznikova1723@mail.ru](mailto:perevoznikova1723@mail.ru)*

Оптимизирована технология фосфорилирования тканых материалов на основе хлопковой целлюлозы. Установлено влияние концентрации фосфорной кислоты в фосфорилирующей смеси на количество привитого фосфора, её прочностные характеристики и сорбционные свойства. Установлена статическая обменная емкость по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ .

The phosphorylation technology of cotton cellulose textile has been optimized. The influence of the phosphoric acid concentration in the phosphorylating mixture on the phosphorous content in cellulose, its strength characteristics and sorption properties has been investigated. The static exchange capacity of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  ions has been studying.

Получение эффективных и доступных сорбентов для извлечения небольших количеств соединений тяжелых и радиоактивных металлов из водных растворов является одной из актуальных проблем современной химии. Объект исследования - хлопковая целлюлоза, которая является самым распространённым и возобновляемым биополимером на Земле. Сорбенты на основе фосфорилированной хлопковой целлюлозы отличаются простотой синтеза и дешевизной получаемого материала.

В данной работе проводилось изучение и оптимизация технологии фосфорилирования материала на основе хлопковой целлюлозы в фосфорной кислоте в присутствии мочевины. Процесс мерсеризации, служащий этапом подготовки ткани для фосфорилирования, проводился с целью улучшения гигроскопических свойств (уменьшения краевого угла смачивания) и повышения прочности волокон. Степень полимеризации нефосфорилированного целлюлозного тканного материала составила 650 единиц. За счет деструкции полимерной цепи степень полимеризации фосфорилированной целлюлозы значительно снижается с увеличением концентрации фосфорной кислоты в фосфорилирующей смеси. При концентрациях фосфорной кислоты равной 2.6 М и выше ткань полностью разрушается. Значение прочности на разрыв для нефосфорилированных

образцов составило  $17.9 \pm 0.6$  МПа, а фосфорилированного образца с  $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.200\text{M}$  снизилось в  $\sim 2$  раза и составило  $9.0 \pm 0.4$  МПа. Содержание фосфора, после «мокрого» сжигания, определялось спектрофотометрическим анализом. Полученные значения находились в диапазоне от 0.179 до 0.950 ммоль / г. Проведено сравнение исходного фосфорилированного материала с предварительно мерсеризованным. Фосфорилированная мерсеризованная ткань содержит больше фосфора, чем не мерсеризованная ткань в 3 раза. ИК-спектроскопия показала, фосфор в фосфорилированной хлопковой целлюлозе присутствует в виде фосфиновых эфиров  $\text{Cell-O-P}(\text{O})_2\text{H}$ . Исследована и установлена статическая обменная емкость, предельное значение которой составило 1.48 ммоль/г для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и 0.92 ммоль/г для ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  (Рис.1).

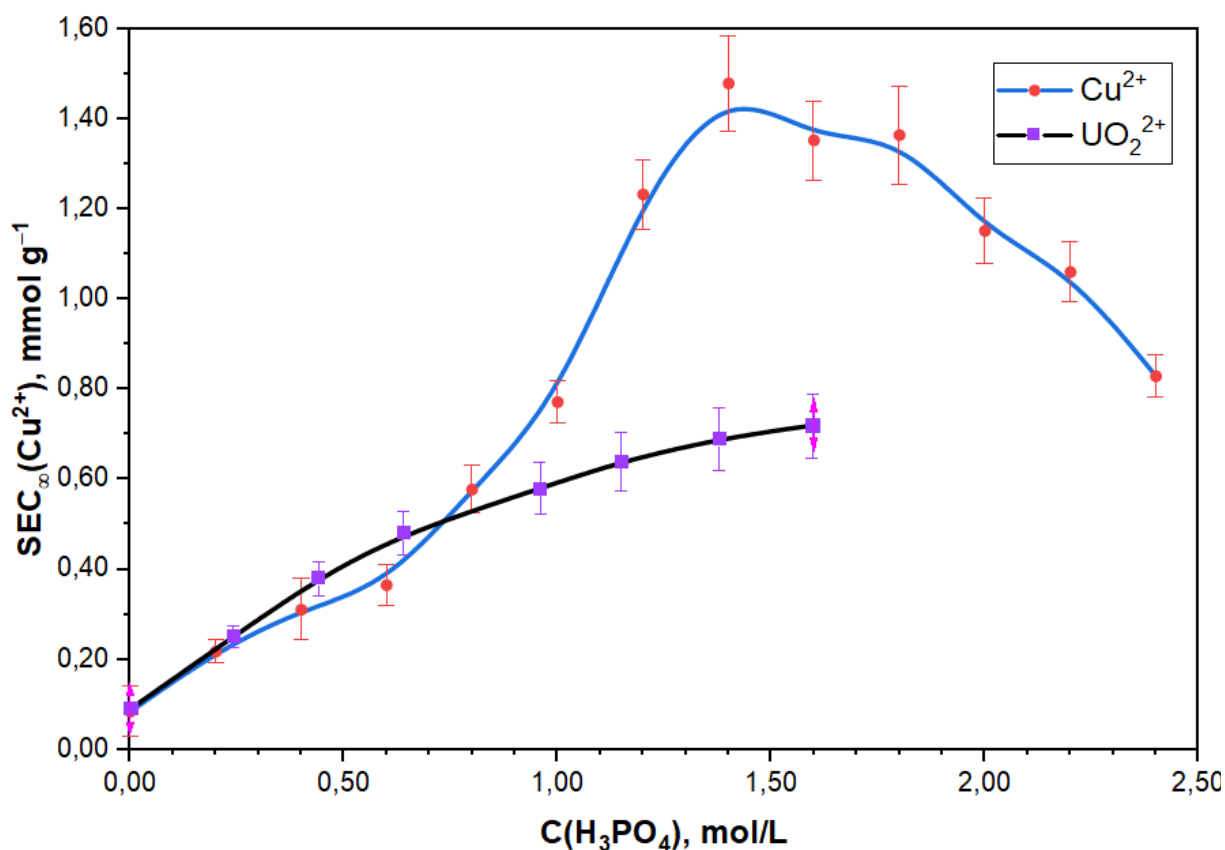


Рис. 1. Влияние концентрации фосфорной кислоты на предельную статическую обменную емкость ( $t = 20^\circ\text{C}$ ) образцов фосфорилированной хлопковой целлюлозы.

УДК 621.039.553.5

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ О-ПОЛИСАХАРИДОВ МИКРОБНЫХ БИОПЛЕНОК: КООРДИНАЦИЯ С УРАНИЛ- ИОНОМ<sup>1</sup>

**Попова Н.М.<sup>1</sup>, Сафонов А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория химии технеция, ИФХЭ РАН,  
ул. Обручева, 40с1, e-mail: [missis\\_96@mail.ru](mailto:missis_96@mail.ru)

При загрязнении подземных вод ураном важную роль в его иммобилизации могут играть микробные биопленки. На примере О-полисахаридов штаммов *Pseudomonas veronii* А-6-5 и SHC 8-1 изучен механизм взаимодействия урана с полисахаридами микробного матрикса.

Microbial biofilms can play an important role in the uranium immobilization during groundwater pollution. Studying O-polysaccharides of *Pseudomonas veronii* А-6-5 and SHC 8-1 strains showed the possible mechanism of uranium immobilization in polysaccharides of the microbial matrix.

Разрушение защитных барьеров шламохранилищ предприятий переработки урана приводит к инфильтрации макрокомпонентов отходов (нитрат и сульфат-ионов) и урана в виде растворимого уранил-иона в водоносные горизонты и их неконтролируемой миграции с током подземных вод. Для построения комплексных моделей миграции урана в окружающей среде необходим учёт ряда факторов, включающих физико-химические параметры растворов (рН, Eh, наличие органических веществ, минеральный состав и сорбционные свойства пород) и биогеохимические процессы. Уранил-ион в подземных водоносных горизонтах может взаимодействовать с полисахаридным матриксом микробных биоплёнок на породах и оставаться в малорастворимых формах, постепенно минерализуясь в биогенных минеральных фазах. Поэтому важным аспектом является оценка механизмов иммобилизации урана в полисахаридах, как первый этап его дальнейшей минерализации.

Целью данной работы являлось выделение клеточных О-полисахаридов из микроорганизмов, обитающих в условиях уранового загрязнения, определение структуры полисахаридов и оценка их взаимодействия с уранил-ионом.

Были выделены О-полисахариды двух штаммов бактерии рода *Pseudomonas veronii* и методом ЯМР определена их структура (рис.1).

---

<sup>1</sup> Работа поддержана грантом РФФИ № 20-05-00602 А.



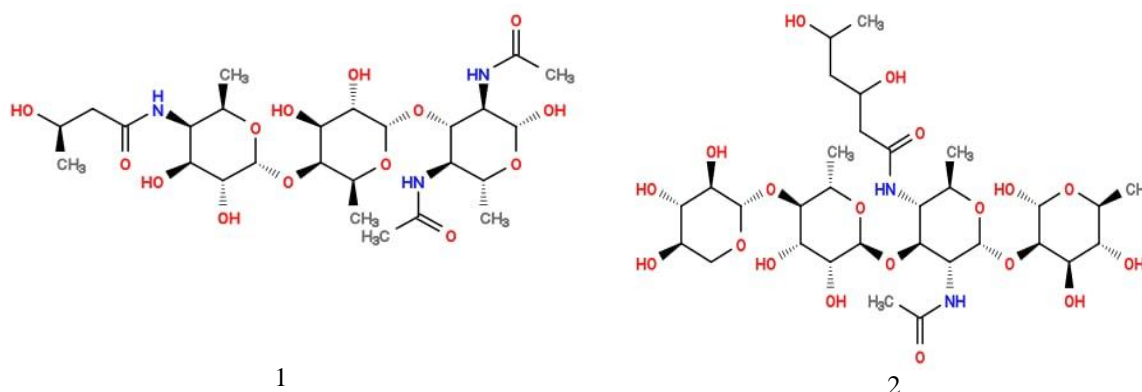


Рис.1. Структура полисахарида А-6-5 (1) и SHC 8-1 (2)

Методом ATR FTIR спектроскопии определено что при комплексообразовании у обоих полисахаридов с уранил-нитратом происходит образование координационной связи U с атомами кислорода C=O карбонильных групп. Таким образом, в полисахаридном комплексе карбонильный кислород полисахарида заполняет координационную сферу уранила с образованием новой координационной связи. В одном структурном звене полисахарида есть возможность образования трех связей с уранил-ионом. Уранил-ион может образовать связи с четырьмя разными карбонильными группами (рис.2).

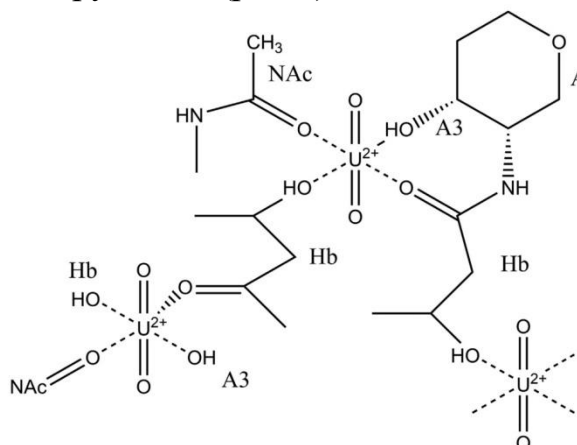


Рис.2. Образование связей уранил-иона с карбонильными группами полисахарида

ЯМР анализ полисахаридных комплексов с уранилом при разных значениях pH показал, что в нейтральных условиях происходит изменение спектра карбонильных групп обоих полисахаридов; для полисахарида А-6-5 в кислой и щелочной среде (pH= 2; pH = 11) характерно изменение спектра 4-аминофукозы, этерифицированной бутиратом в C<sub>4</sub>; в комплексе полисахарида SHC 8-1 при pH = 11 наибольшие смещения химических сдвигов наблюдаются для сигнала карбонильной группы 3,5-дигидроксигексановой кислоты.



УДК 544.541

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА Al-Fe-P СТЕКЛА С ЭКВИАТОМНОЙ ЗАМЕНОЙ Cs НА Ba

**Прусаков И.Л.<sup>1</sup>, Стефановская О.И.<sup>2</sup>, Кадыко М.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [rc-jka@mail.ru](mailto:rc-jka@mail.ru)

<sup>2</sup> Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [olga-stef@yandex.ru](mailto:olga-stef@yandex.ru)

Изучено влияние  $\gamma$ -облучения на фазовый состав, структуру и свойства Al-Fe-P стекол, составы которых в первом приближении моделируют радиоактивный распад  $^{137}\text{Cs}$  в остеклованных формах РАО.

The effect of  $\gamma$ -irradiation on the phase composition, structure and properties of Al-Fe-P glasses, the compositions of which, in the first approximation, simulate the radioactive decay of  $^{137}\text{Cs}$  in vitrified forms of radioactive waste, has been studied.

Основным промышленным способом обращения с высокоактивными отходами (ВАО) является их остекловывание, в России для этого применяют стекла на основе алюмофосфатной матрицы [1]. Основными источниками излучения в ВАО являются  $\beta$ -распад продуктов деления ( $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ) и  $\alpha$ -распад актинидных элементов (U, Np, Pu, Am и Cm), каждый из которых приводит к физическим и химическим изменениям в остеклованных отходах. Скорости реакций спонтанного деления и  $\alpha$ -нейтронов очень низки и не вносят существенного вклада в общее воздействие радиации; в то время как  $\beta$ -распад является основным источником излучения в течение первых сотен лет хранения, поскольку он исходит от более короткоживущих продуктов деления (например, период полураспада  $^{137}\text{Cs}$  составляет 30,2 года).  $\beta$ -распад продуктов деления ответственен за высокую радиоактивность и повышенные температуры в первое время хранения отходов. Кроме того, остеклованные отходы подвергаются влиянию  $\gamma$ -излучения, которое может оказывать влияние на свойства стекла [2]. Взаимодействие различных видов радиационного излучения со стеклом достаточно широко изучено для стекол на основе боросиликатных матриц [3-5], и гораздо меньше внимания уделено стеклам на алюмофосфатной матрице [6,7].

В данной работе были подобраны и синтезированы стекла на основе Al-Fe-P матрицы состава  $\text{Na}_3\text{Cs}_{1-x}\text{Ba}_x\text{AlFeP}_4\text{O}_{15}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), которые в первом приближении моделируют процесс радиоактивного распада  $^{137}\text{Cs}$  с течением времени до  $^{137}\text{Ba}$ . Все образцы подверглись  $\gamma$ -облучению на установке ГИК-7-2 с источником  $^{60}\text{Co}$ , накопленная доза составила 62 МГр. Полученные образцы исследовали на рентгеновском дифрактометре EMPYREAN ( $\text{CuK}_\alpha$  излучение, Ni фильтр) и ИК-спектрофотометре

Shimadzu IR Prestige 21. Показатели выщелачивания были получены по методике РСТ-А.

Анализ дифрактограмм (рис. 1) облученных стекол свидетельствует о том, что все стекла остаются рентгеноаморфными после облучения, не образуется новых фаз и ликвационных неоднородностей, которые могли бы негативно повлиять на устойчивость стекла.

На основе анализа ИК-спектров образцов (типичный спектр представлен на рис. 2) можно сделать вывод, что  $\gamma$ -облучение не оказывает существенного влияния на структуру фосфор-кислородного мотива стекла.

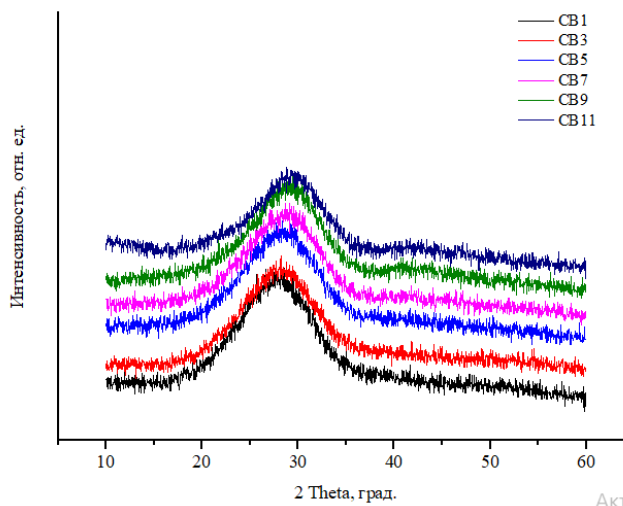


Рис. 1 Дифрактограммы облученных стекол

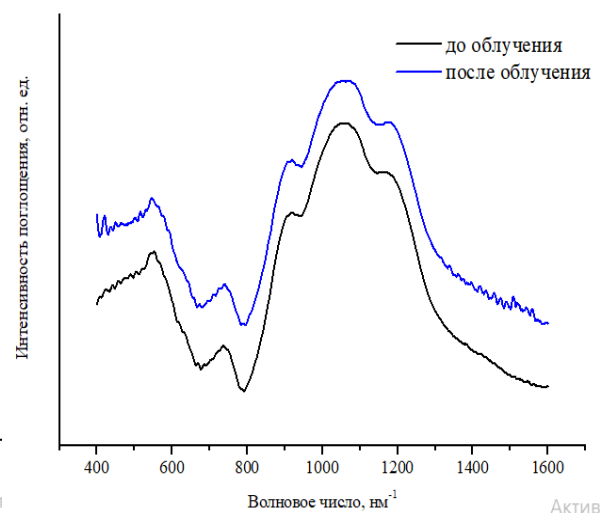


Рис. 2 ИК-спектр для 1-го образца

Скорость выщелачивания цезия из образцов, до и после облучения составила порядка  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  г/см<sup>2</sup> сут. Для образцов с наибольшим содержанием цезия показатели выщелачивания превышают нормируемые в ГОСТ Р 50926-96, однако и само содержание цезия в этих стеклах существенно выше, чем в реальных остеклованных формах РАО.

## Литература

1. Вашман А. А. и др. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами //М.: ЦНИиатоминформ. – 1997.
2. Weber W. J. et al. Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition //Journal of Materials Research. – 1997. Т. 12. №. 8. С. 1946-1978.
3. Ewing R. C., Weber W. J., Clinard Jr F. W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste //Progress in nuclear energy. – 1995. Т. 29. №. 2. С. 63-127.
4. Manara A. et al. Radiation damage in silica-based glasses: Point defects, microstructural changes and possible implications on etching and leaching //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B– 1984. – Т. 1. – №. 2-3. – С. 475-480.
5. Sato S. et al. Radiation effect of simulated waste glass irradiated with ion, electron and  $\gamma$ -ray //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 1984-№2-3 С.534-537.
6. Jegadeesan P. et al. Ion irradiation induced crystallization in iron phosphate glass–TEM investigations //Adv Mater Lett. – 2015. – Т. 6. – С. 224-227.
7. Sun K. et al. Radiation-Induced Nanostructures in an Iron Phosphate Glass //MRS Online Proceedings Library Archive. – 2003. – Т. 792.

УДК 621.039.75

## ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К $\text{Sr}^{2+}$

**Прядко А.В.<sup>1</sup>, Суворов Д.С.<sup>1</sup>, Закусин С.В.<sup>2</sup>, Тюпина Е.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9,

e-mail: [apryadko@muctr.ru](mailto:apryadko@muctr.ru)

<sup>2</sup>ИГЕМ РАН, 119017, Москва, Старомонетный пер., д.35

Исследовано влияние щелочной модификации на сорбцию радиоактивного  $\text{Sr}^{2+}$ . Установлено, что после воздействия щелочной среды высокие сорбционные свойства бентонита по отношению к стронцию сохраняются.

Effect of alkali treatment on radioactive  $\text{Sr}^{2+}$  sorption on bentonites was studied. It was established that high strontium sorption properties of bentonites remain after alkali medium impact.

Бентонитовые глины находят широкое применение в атомной промышленности, в том числе для очистки жидких органических отходов от радионуклидов Cs [1 – 3], как добавка в цементные матрицы для различных типов РАО [4, 5] и в качестве материала противомиграционных барьеров в пунктах захоронения РАО [6]. Исследования показывают, что бентониты устойчивы даже в сильноокислотных средах при нагревании [7, 8], однако, цемент конструкций хранилищ и матриц создаёт сильнощелочную среду, в которой возможно преобразование структуры монтмориллонита [9], приводящее к снижению сорбционных свойств бентонитовых глин [10, 11].

Целью данной работы является исследование изменения сорбционных свойств бентонитов по отношению к стронцию в условиях, моделирующих взаимодействие с поровыми водами цементов.

Для природных и модифицированных щёлочью (0,5М КОН,  $t = 90^\circ\text{C}$ ) глин месторождений Таганское и 10-й Хутор были определены поверхностные характеристики по адсорбции азота при 77,35 К [12] и ёмкость катионного обмена (ЕКО) методом сорбции Cu-trien [13], а также проведены исследования сорбции микроколичеств радионуклида Sr-90 при комнатной температуре, соотношении фаз Т:Ж=1:100 из дистиллированной воды и воды с исходным  $\text{pH} = 12$ .

Установлено, что щелочная модификация вызывает некоторое снижение площади поверхности и объёма порового пространства бентонита месторождения Таганское вследствие возможного закупоривания пор [14] и уменьшения ЕКО бентонита месторождения 10-й Хутор из-за закрепления калия в межслоевом пространстве [14], а также приводит к повышению сорбции стронция при  $\text{pH}_{\text{исх}}=12$  на бентоните месторождения Таганское вследствие изменения механизма сорбции [15].

Исходя из анализа полученных данных показано, что исследуемые бентониты устойчивы к воздействию щелочной среды и сохраняют высокие сорбционные свойства по отношению к стронцию.

### Литература

1. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Подбор параметров кислотной активации бентонита с целью очистки вакуумного масла от Cs-137 // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. № 7 (112). – С. 8 – 11.
2. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. № 6 (122). – С. 70 – 74.
3. Тюпина Е.А., Магомедбеков Э.П., Тучкова А.И. и др. Сорбционная очистка жидких органических радиоактивных отходов от  $^{137}\text{Cs}$  // Перспективные материалы. – 2010, №8 – С. 329 – 333.
4. Abdel Rahman R.O., Zaki A.A., El-Kamash A.M. Modeling the long-term leaching behavior of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , and  $^{152,154}\text{Eu}$  radionuclides from cement–clay matrices // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – Volume 145. Issue 3. – P. 372 – 380.
5. Tyupina E.A., Sazonov A.B., Sergeecheva Ya.V. et al. Application of Thermally Expanded Graphite for the Cementation of Cesium- and Tritium-Containing Waste Oils // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – Volume. 7. № 2. – P. 196 – 203.
6. Обручиков А.В., Тюпина Е.А. Обращение с радиоактивными отходами: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 188 с.
7. Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V. et al. Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment // Sorption and Chromatography Processes. – 2015. – Vol. 15. № 6. – С. 874 – 883.
8. Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. и др. Преобразование структуры и адсорбционных свойств монтмориллонита при термохимическом воздействии // Геохимия. – 2019. – Т.64. № 3. – С. 300 – 319.
9. Sánchez L., Cuevas J., Ramírez S. et al. Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement–bentonite interface // Applied Clay Science. – 2006. – Vol.33. – P. – 125 – 141.
- 10.Прядко А.В., Тюпина Е.А., Крупская В.В. Влияние pH среды на поверхностные характеристики бентонитов // Глины и глинистые минералы: VI Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium-2019. Материалы докладов.– Москва, 2019. – С. 293 – 295.
11. Тучкова А.И., Тюпина Е.А., Рахимов М.Г. Влияние щелочной активации глинистых минералов на их сорбционную способность к извлечению Cs-137 из отработавшего масла // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. № 6 (135). – С. 92 – 95.
12. Belousov P., Semenkov A., Zakusin S. et al. Cesium sorption and desorption on glauconite, bentonite, zeolite and diatomite // Minerals. – 2019. – Vol. 9. № 10. – P. 625.
13. Lorenz P., Meier L., Kahr G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clays minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine // Clays and Clay Minerals. – 1999. – Volume 47. №3. – P. 386 – 388.
14. Прядко А.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. Влияние кислотного и щелочного воздействия на структуру, сорбционные и поверхностные свойства бентонитов // Успехи в химии и химической технологии. — 2020. — Т. 34, № 9. — С. 17 – 19.
- 15.Mayordomo N., Alonso U., Missana T. Effects of  $\gamma$ -alumina nanoparticles on strontium sorption in smectite: Additive model approach //Applied Geochemistry. – 2019. – Т. 100. – С. 121 – 130.

УДК 541.11:541.127:542.61

## ПРОДУКТЫ РАДИОЛИЗА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ TODGA В ИЗОПАР-М И МЕХАНИЗМЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Серенко Ю.В., Белова Е.В.

*Лаборатория радиозэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [nikitinayul@yandex.ru](mailto:nikitinayul@yandex.ru)*

С помощью хромато-масс-спектрометрии идентифицированы основные продукты радиолиза N,N,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-тетраоктил-дигликольамида (TODGA) в разбавителе Изопар-М с добавлением н-спирта. Радиационно-химические выходы разложения экстрагента составили 0,4-0,5 мкмоль/Дж. При облучении происходит преимущественно разрыв эфирной связи С-О с образованием N,N-диоксилацетамида и 2-гидрокси-N,N-диоксилацетамида.

Using GC-MS the main products of radiolysis of N,N,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-tetraoctyl-diglycolamide (TODGA) in the diluent Isopar-M with the addition of n-alcohol were identified. The radiation-chemical yields of the extractant decomposition were 0.4-0.5  $\mu\text{mol/J}$ . During irradiation, the C-O ether bond is mainly broken with the formation of N,N-dimethyl-acetamide and 2-hydroxy-N,N-dioctyl-acetamide.

Утилизация высокоактивных отходов (ВАО) – одна из основных проблем активно развивающейся атомной промышленности. Уменьшить их количество возможно путем извлечения опасных и долгоживущих нуклидов из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Для переработки рафинатов PUREX-процесса, в ходе которого извлекаются уран и плутоний, предлагается использовать экстракционную смесь на основе экстрагента TODGA в разбавителе Изопар – М с добавлением н-спирта [1]. Но для ее применения на топливно-перерабатывающих предприятиях необходимы данные о радиационно-химической стойкости смеси.

В данной работе исследованы продукты радиационной деградации экстракционной смеси 0.15 или 0.2 моль/л TODGA в разбавителе Изопар – М с добавлением 6 % или 20% н-деканола или н-нонанола, с насыщением и без 8 моль/л HNO<sub>3</sub> и облученных до дозы 500 кГр. Анализы продуктов проводили на хроматографе фирмы Thermo Scientific серии Trace 1310 с масс-спектрометрическим детектором и ионизацией электронным ударом (70 эВ), а также с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Идентификацию продуктов осуществляли по масс-спектрам и индексам удерживания.

В исследованных растворах TODGA обладает наибольшей восприимчивостью к действию ионизирующего излучения; содержание

экстрагента снижается в 2-4 раза при облучении до 500 кГр вне зависимости от предварительного насыщения азотной кислотой. Прямое поглощение излучения молекулами TODGA приводит, главным образом, к расщеплению эфирной связи с образованием N,N-диоктилацетамида и 2-гидрокси-N,N-диоктилацетамида (рис. 1, P-1 и P-2). Вместе с тем, TODGA служит эффективным акцептором радикалов, образующихся из спирта и изо-парафинов. Наибольшую роль играют спиртовые алкокси радикалы. Их присоединение к карбонильной группе TODGA приводит к образованию децильного или нонильного сложного эфира с параллельным расщеплением соседней C-C или C-N связи.

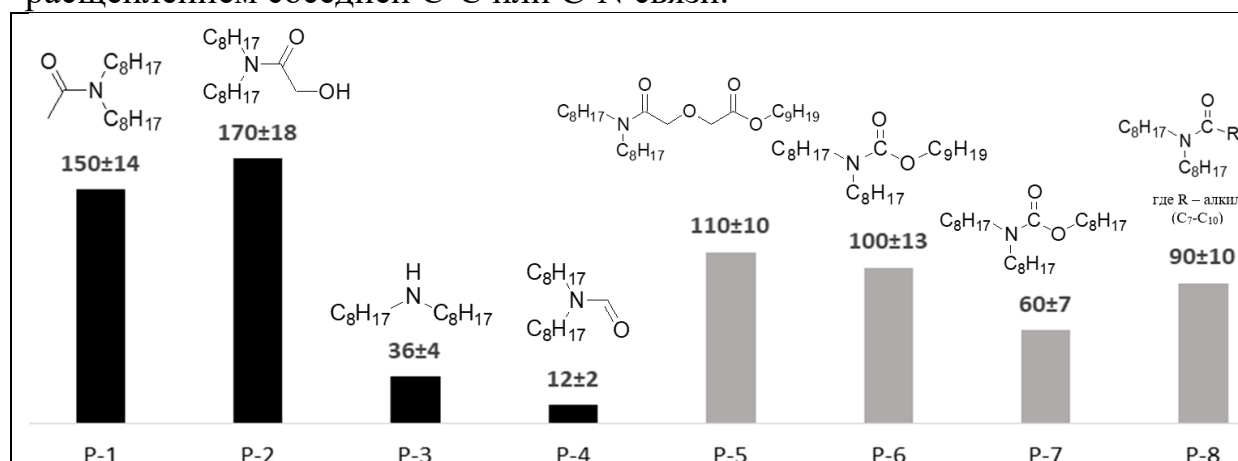


Рис. 1. Основные продукты разложения смеси TODGA в Изопаре-М с н-нонанолом и их радиационно-химические выходы (нмоль/л). Черный цвет – продукты смесей с содержанием 6 и 20% об. н-нонанол; серый цвет – 20% об. н-нонанол.

Высокая поглощенная доза, 500 кГр, способствует накоплению в растворе различных ненасыщенных соединений (главным образом, алкенов и альдегидов), которые вовлекаются в конкурентные реакции захвата радикалов и, тем самым, постепенно понижают роль косвенного радиолитического разложения молекул TODGA. Соответственно, наблюдаемый ассортимент продуктов радиолитического разложения изменяется по мере повышения поглощенной дозы. Облучение растворов сопровождается газовой выделением, вклад в которое вносят водород, легкие алканы и алкены, а также продукты глубокой фрагментации TODGA –  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ .

Растворы, содержащие 6 об.% спирта, более устойчивы к действию излучения, чем 20%-ные растворы. В них наблюдается несколько меньшее разложение TODGA и существенно меньшее газовыделение. При этом природа спирта (н-деканол или н-нонанол) не оказывает существенного влияния на радиационную стойкость растворов.

## Литература

1. Патент РФ №2019140770, 2019.12.09

Экстракционная смесь для извлечения ТПЭ и РЗЭ из высокоактивного рафината переработки ОЯТ АЭС и способ ее применения // Патент России №2 726 519 С1. 2020./ Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Наумов А.А. [и др.].



УДК 541.11:541.127:542.61

## РЕГЕНЕРАЦИЯ ДЕГРАДИРОВАННОЙ СМЕСИ 30% ТБФ В ИЗОПАР-М МЕТОДОМ ФРАКЦИОННОЙ ПЕРЕГОНКИ<sup>1</sup>

**Скворцов И.В., Серенко Ю.В., Белова Е.В.**

*Лаборатория радиозэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [skvortsov.ivan.68@gmail.com](mailto:skvortsov.ivan.68@gmail.com)*

Исследовано влияние облучения ускоренными электронами экстракционной смеси 30% ТБФ в изопарафиновом разбавителе Изопар-М на величину нижнего температурного предела распространения пламени (Тн). Установлено, что при облучении до дозы 2 МГр значение Тн экстракционной смеси может снижаться до 45 °С, что необходимо учитывать при организации технологического процесса. Показано, что при регенерации методом фракционной перегонки облученной экстракционной смеси значение Тн достигает значения 80 °С.

The effect of accelerated electron irradiation of an extraction mixture of 30% TBF in an isoparaffin diluent Isopar-M on the lower temperature limit of flame propagation ( $T_l$ ) is studied. It was found that when irradiated to a dose of 2 Mg, the  $T_n$  value of the extraction mixture can decrease to 45 °C, which must be taken into account when organizing the technological process. It is shown that when the irradiated extraction mixture is regenerated by fractional distillation, the  $T_l$  value reaches 80 °C.

Основную роль в ухудшении гидродинамических характеристик экстракционной системы играют продукты радиационно-химического разложения углеводородных разбавителей. Легколетучие продукты радиолиза (короткоцепочечные углеводороды, карбонильные соединения и спирты) способны значительно снизить нижний температурный предел распространения пламени (Тн) и температуру вспышки (Твс) облученной экстракционной смеси, что делает её и сам процесс регенерации ОЯТ взрывопожароопасными.

В работе экспериментально установлены низкие значения Тн, равное 45 °С [1] для 30% ТБФ в Изопар-М, облученного до 2 МГр, что ставит под сомнение возможность практического использования данной экстракционной смеси в реальном радиохимическом процессе. Чтобы оценить возможность увеличения этого показателя, нами были исследованы различные способы ее регенерации.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-70032

Методом ГХ-МС установлено, что при облучении в пробах образуются легколетучие соединения, наибольшую опасность при накоплении представляют продукты с температурой кипения до 125 °С, что соответствует октану (время выхода 5.04 мин). Они могут значительно понизить температуру вспышки экстракционной смеси. Их содержание в облученной смеси – около 1,5 % относительно содержания Изопар-М.

Для отделения легколетучей фракции деградированной экстракционной смеси на основе 30% раствора ТБФ в Изопар-М, облученного до дозы 2 МГр, использовали метод перегонки под вакуумом. Так как в вакууме вещества кипят гораздо с меньшей температурой, этот метод наиболее безопасен при регенерации больших объемов экстракционной смеси.

В круглодонную колбу помещали 50 мл деградированной экстракционной смеси. После проверки на герметичность вакуумированием системы до 200 мбар раствор плавно нагревали до 82.5°С. Окончанием эксперимента считали получение в приемнике ожидаемого количества легколетучей фракции – 2% от исходного объема по хроматографическому исследованию. Для оставшейся в перегонной колбе регенерированной смеси определяли Тн.

В ходе регенерации практически полностью удаляются продукты с температурой кипения до октана. Их суммарное содержание относительно Изопар-М составило 1.34 %. Кубовый остаток после регенерации содержит некоторые легколетучие продукты: следы 1-бутанола и толуола, углеводородные продукты с временем выхода 10-12 мин, Изопар-М и ТБФ.

Соотношение компонентов экстракционной смеси: ТБФ и Изопар-М в облученной пробе и в кубовом остатке после регенерации примерно одинаково и близко к исходному значению – 30:70 соответственно.

После отгонки легколетучей фракции Тн регенерированной органической фазы поднялась до 80°С.

Таким образом, разработанный способ регенерации с показывает хорошую эффективность в отношении восстановления параметра, определяющего температурный режим использования экстракционной смеси для целей обеспечения пожаровзрывобезопасности, и может быть применен в комбинации с промывкой водными растворами, позволяющими также удалять нелетучие продукты радиолиза.

### Литература

1. А. В. Родин, И. В. Скворцов, Е. В. Белова и др., Влияние облучения экстракционной смеси 30% ТБФ В isopar-m на нижний температурный предел распространения пламени // *Радиохимия*. — 2020. — Т. 62, № 6. — С. 485–491.



УДК 544.541

## ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ МУРАТАИТА

**Скворцов М.В.<sup>1</sup>, Стефановская О.И.<sup>2</sup>, Кадыко М.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [shtak@inbox.ru](mailto:shtak@inbox.ru)

<sup>2</sup> Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [olga-stef@yandex.ru](mailto:olga-stef@yandex.ru)

Изучено влияние гамма-облучения на фазовый состав образцов лантанид-содержащих (La, Ce, Ho) кристаллических материалов на основе муратаита. Образцы подвергали  $\gamma$ -облучению на установке ГИК-7-2 с источником  $^{60}\text{Co}$ , накопленная доза составила  $2,2 \times 10^7$  Гр. На основе анализа результатов рентгенофазового анализа показано, что при воздействии на кристаллические материалы на основе муратаита гамма-облучения дозой  $2,2 \times 10^7$  Грей изменений фазового состава не происходит.

The effect of gamma irradiation on the phase composition of lanthanide-in (La, Ce, Ho) samples of crystalline materials based on murataite has been studied. The samples were gamma-irradiated on a GIK-7-2 apparatus using  $^{60}\text{Co}$ , the cumulative dose was  $2.2 \times 10^7$  Gy. Based on the results of X-ray phase analysis, it is shown that when crystalline materials based on murataite are exposed to gamma irradiation with a dose of  $2.2 \times 10^7$  Gray, no changes in the phase composition occur.

Для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) в настоящее время используют метод остекловывания. Стекла в качестве матричных материалов имеют ряд недостатков, среди которых невысокая емкость по отношению к компонентам отходов и способность кристаллизоваться с течением времени, что приводит к появлению новых, растворимых в воде фаз и увеличению скорости выщелачивания. Все это делает актуальным поиск новых материалов, таких, как кристаллические матрицы на титанатной, цирконатной и смешанной основах [1,2]. К перспективным матрицам для актинидов и РЗЭ фракции ВАО относятся материалы на основе пирохлора и муратаита. [2] В данной работе изучено влияния гамма-облучения на кристаллические матричные материалы на основе муратаита.

Синтезированы образцы состава, масс.‰:  $5\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $10\text{CaO}$ ,  $50\text{TiO}_2$ ,  $10\text{MnO}$ ,  $5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $10\text{ZrO}_2$ , 10 ВАО (имитатор –  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  или  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) методом плавления и кристаллизации в стеклоуглеродных тиглях в

электроду при температуре 1450°C, и на установке индукционного плавления «Холодный тигель» ИПХТ при температурах 1550-1650°C.

Образцы подвергали  $\gamma$ -облучению на установке ГИК-7-2 с использованием источника  $^{60}\text{Co}$ . Накопленная доза составила  $2,2 \times 10^7$  Гр. Образцы стекол до и после облучения изучены методом рентгенофазового анализа на приборе EMPYREAN (съемка при комнатной температуре в интервале значений углов  $2\theta = 10-900$  и скорости движения детектора 0,16 град/мин).

На основе анализа результатов рентгенофазового анализа показано, что в образце, содержащем церий (рис. 2), преобладает муратаит, имеются перовскит и примесь кричтонита. В облученном образце положение пиков сохраняется, что говорит о том, что фазовый состав под действием внешнего излучения не изменяется. В образце того же состава, но полученного методом ИПХТ (рис 1), перовскит отсутствует. Образец сложен преобладающей фазой муратаита и примесной фазой кричтонита. В данном образце после облучения фазовый состав также не изменяется. Образцы, содержащие лантан и гольмий, состоят из преобладающей фазы муратаита, перовскита и примеси кричтонита. Гамма- облучение не повлияло на их фазовый состав.

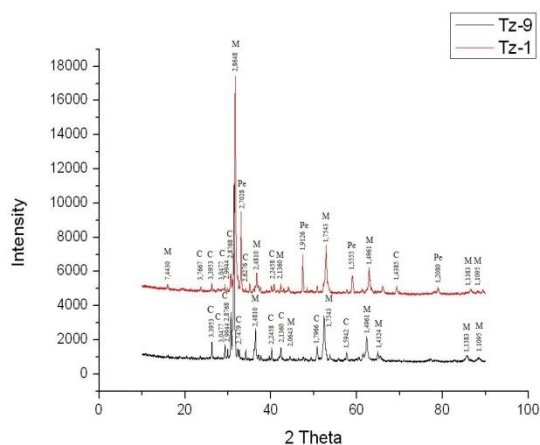


Рис. 1 Дифрактограммы образца с Се, полученный методом ИПХТ Tz-9 и плавлением в печи сопротивления Tz-1. М-муратаит Ре-перовскит, С-кричтонит.

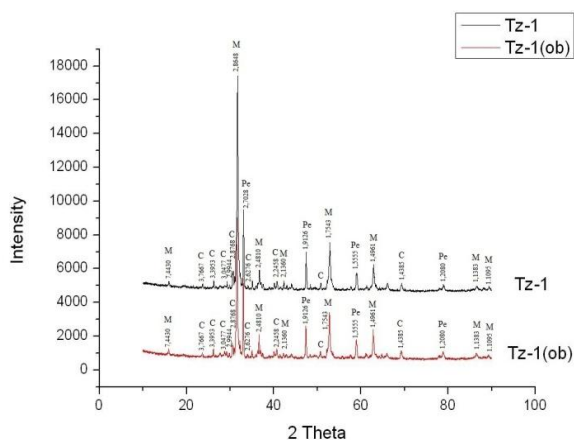


Рис. 2 Дифрактограммы образца с Се до и после облучения. М-муратаит Ре-перовскит, С-кричтонит.

Изучение кристаллических матриц на основе муратаита (содержащего  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) методом рентгенофазового анализа структурных различий до и после гамма-облучения дозой  $2,2 \times 10^7$  Гр не выявило.

#### Литература

1. Adams J.W., Botinelly T., Sharp W.N., Robinson K. // Am. Mineral. 1974. Vol. 59. P. 172-175.
2. Ercit T.S., Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 1995. Vol. 33. P. 1223-1227.

УДК 544

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ $\text{Sc}^{3+}$ С ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ<sup>1</sup>

**Шаров В.Э., Костикова Г.В., Демина Л.И.,**  
**Григорьев М.С., Жилов В.И.**

*Лаборатория новых физико-химических проблем, сектор экстракции, ИФХЭ РАН,  
117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1  
e-mail: [sharov.vladislav.4444@gmail.com](mailto:sharov.vladislav.4444@gmail.com)*

С целью изучения процессов комплексообразования, протекающих в экстракционных системах  $\text{Sc}^{3+}$  - TODGA, было проведено исследование экстракции  $\text{Sc}^{3+}$  TODGA в присутствии минеральных кислот. Соединение скандия со схожим дигликольамидом было выделено в кристаллическом виде и охарактеризовано методами РСА и ИК-спектроскопии.

A study of extraction scandium nitrate with the solution of TODGA in dodecane was carried out with the purpose to study the complexation processes in this extraction system. The extractable complex was examined by IR-spectroscopy. The structure of the complex of scandium nitrate and scandium chloride with a similar diglycolamide was determined by X-ray diffraction and IR-spectroscopy.

Тетраоктилдигликольамид (TODGA) является промышленно выпускаемым экстрагентом, характеризующимся высокими коэффициентами распределения при экстракции лантаноидов и скандия и плохой экстрагируемостью железа, что открывает возможности его использование в процессах селективного извлечения этих элементов из различных видов сырья. Вследствие этого изучение процессов комплексообразования скандия с TODGA является крайне интересной и важной задачей.

Исследование экстракционных систем на основе TODGA при использовании в качестве разбавителя додекана с добавкой 10% деканола показало, что наибольшими коэффициентами распределения (D) характеризуются системы, в которых экстракция Sc происходит из азотнокислых растворов, в то время как для сернокислых и солянокислых растворов  $D_{\text{Sc}}$  близки и существенно ниже. Во всех трех случаях увеличение концентрации кислоты приводит к повышению коэффициентов распределения скандия и РЗЭ. При увеличении

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ по Гранту №18-29-24134 мк.

концентрации TODGA в органической фазе также происходит увеличение коэффициентов распределения скандия, тория и РЗЭ.

Для определения состава экстрагируемого комплекса были получены зависимости коэффициентов распределения скандия, тория и РЗЭ от концентрации TODGA при экстракции из 0,5 М  $\text{HNO}_3$ , 2,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2 М  $\text{HCl}$  (метод разбавления). Тангенс угла наклона прямой для зависимости  $\lg D - \lg [\text{TODGA}]$  – есть количество молекул экстрагента в экстрагируемом комплексе. Для скандия и РЗЭ для всех трех минеральных кислот эта величина оказалась близкой к 3, а для тория – близкой к 2. Таким образом, на основании экстракционных данных можно предположить, что в состав экстрагируемого комплекса в случае скандия и РЗЭ входит три молекулы TODGA, а в случае тория – две.

Комплексное соединение TODGA со скандием не удалось выделить в кристаллическом виде ни из экстракционной системы, ни методом стаканного синтеза. Вследствие этого была предпринята попытка получить аналогичное комплексное соединение с тетраэтилдигликольамидом. Для этого был осуществлен его синтез из ангидрида дигликолевой кислоты его последовательным гидролизом, хлорированием полученной дигликолевой кислоты хлористым тионом и реакцией образовавшегося хлорангидрида с диэтиламинном. Методом стаканного синтеза были получены комплексы нитрата и хлорида скандия с TEDGA в кристаллическом виде.

Состав и строение полученных соединений установлены в результате рентгеноструктурного исследования. Структура комплекса нитрата скандия (1) с TEDGA состоит из комплексных катионов  $[\text{ScTEDGA}_3]^{3+}$ , внешнесферных нитрат-ионов и молекул кристаллизационной воды. В комплексных катионах каждая молекула TEDGA связана с центральным атомом Sc тремя атомами О – двумя карбонильными и одним эфирным. Расстояния Sc-O для карбонильных атомов О короче, чем для центральных эфирных. В структуре комплекса хлорида скандия с TEDGA (2) кроме комплексного катиона  $[\text{ScTEDGA}_3]^{3+}$ , подобного найденному в первой структуре, присутствует и второй комплексный катион –  $[\text{ScTEDGA}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ . Геометрические характеристики первого катиона близки к найденным для первой структуры. В катионе второго типа при такой же координации молекул TEDGA все расстояния Sc-O короче, чем в катионах первого типа. Укорочение расстояний Sc-O связано, очевидно, с уменьшением координационного числа. При этом разница в расстояниях Sc-O для карбонильных и эфирных атомов О уменьшается (от средних величин 0.165 и 0.175 Å в катионах первого типа в (1) и (2) соответственно до 0.125 Å в катионе второго типа). Расстояния Sc-O для молекул координационно связанной воды близки к расстояниям для карбонильных атомов О.

ИК-спектроскопическое исследование полученных соединений показывает, что карбонильный кислород в обоих комплексах в равной

степени принимает участие в комплексообразовании. Полоса  $\nu(\text{C}=\text{O})$  фиксируется при 1608 (1), 1606 (2)  $\text{см}^{-1}$ , то есть в комплексных соединениях полоса этого колебания смещается в низкочастотную область на 28-30  $\text{см}^{-1}$  по отношению к этой же полосе в спектре TEDGA. Положение полос  $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COC})$  также смещается в комплексных соединениях относительно свободного лиганда: 1143 и 1055  $\text{см}^{-1}$  соответственно для (1); 1143 и 1052 для (2). в спектре также присутствуют полосы  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1328  $\text{см}^{-1}$  и  $\delta(\text{NO}_3^-)$  830  $\text{см}^{-1}$ , характерные именно для ионной формы  $\text{NO}_3^-$ . Это служит дополнительным подтверждением непосредственной координации TEDGA с металлом, и не позволяет говорить об образовании сольвата через нитрат-анион. Различия в спектрах соединений (1) и (2) вызваны не только разными анионами в составе соединений, но и тем, что в состав (1) входят молекулы исключительно сольватной воды, а в (2) – как координированной, так и сольватной. В спектре соединения (1) присутствует полоса  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  3447  $\text{см}^{-1}$ , в спектре (2) - полоса ассиметричная с плечом: 3364  $\text{см}^{-1}$  (сольватные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ), плечо 3231  $\text{см}^{-1}$  (координированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ). Все особенности ИК-спектров соединений (1) и (2) хорошо коррелируются с результатами PCA для этих соединений. При обсуждении ИК-спектров равновесной органической фазы, полученной при экстракции скандия из азотнокислых растворов TODGA прежде всего следует отметить смещение в низкочастотную область полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1612  $\text{см}^{-1}$  в , относительно 1648  $\text{см}^{-1}$  в TODGA, являющееся результатом участия атомов кислорода карбонильных групп в комплексообразовании с атомом Sc. Смещение 36  $\text{см}^{-1}$  в спектре комплекса с TODGA больше, чем смещение в спектрах комплексов с TEDGA – 28-30  $\text{см}^{-1}$ . Смещение же полос  $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COC})$  в комплексе (1129 и 1029  $\text{см}^{-1}$ ) по сравнению с TODGA (1120 и 1035  $\text{см}^{-1}$ ) менее выражено, чем в комплексах с TEDGA. Это, возможно, вызвано тем, что наличие четырех объемных октильных радикалов в TODGA препятствует образованию удобной для координации эфирным кислородом конформации, так что основную роль в связывании металла берут на себя кислороды карбонильных групп. Внешнесферный анион  $\text{NO}_3^-$  в спектре соединения характеризуется полосами  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1310  $\text{см}^{-1}$  и  $\delta(\text{NO}_3^-)$  815  $\text{см}^{-1}$ , как и в спектре соединения (1). Широкая полоса с максимумом 3381  $\text{см}^{-1}$  позволяет предположить присутствие в составе комплекса нескольких молекул сольватной воды.

Таким образом, проведенное ИК-спектральное исследование позволяет с большой долей достоверности предположить, что комплексные соединения металлов с TEDGA и TODGA являются изоструктурными и приписать соединению экстрагируемому соединению следующую формулу:  $[\text{ScTODGA}_3](\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .



**СЕКЦИЯ  
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

*Председатель секции –  
д.х.н. В.Н. Андреев*

*Ученый секретарь –  
к.х.н. Л.А. Бекетаева*

УДК 544.653.3

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДОПИРОВАННЫЕ АЗОТОМ И  
СЕРОЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТОДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ  
ЩЕЛОЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА****Вернигор И.Е., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.**

*Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,  
119071, Москва Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: [msnoviinna@gmail.com](mailto:msnoviinna@gmail.com)*

Проведено допирование углеродных нанотрубок (УНТ) атомами N и S с использованием тиомочевина. Исследована их каталитическая активность в реакции восстановления кислорода (РВК), а также определена электропроводность, стабильность и толерантность в отношении этилового спирта в щелочной среде.

Carbon nanotubes (CNTs) were doped with N and S atoms using thiourea. Their catalytic activity in the oxygen reduction reaction (ORR) was investigated, electrical conductivity, stability and tolerance to ethanol were determined in an alkaline medium.

С целью создания высокоэффективных электрокатализаторов применяют различные приемы и методы модификации поверхности углеродных материалов. Допирование УНТ атомами N с большим значением электроотрицательности (3.0) по сравнению с электроотрицательностью атомов C (2.5), вызывает перераспределение электронной плотности и смещение уровня Ферми в зоны проводимости в углеродных наноматериалах [1]. Электроотрицательность атомов S (2.58) близка к электроотрицательности атомов C. Однако, благодаря наличию двух неподелённых пар электронов на внешнем энергетическом уровне в атомах S, допирование ими позволяет изменять ширину запрещенной зоны проводимости углеродного материала, что приводит к увеличению его электропроводности [1].

Целью данной работы является выяснение влияния атомов азота и серы на электрокаталитические и структурные характеристики УНТ в РВК в щелочном и кислом электролите.

Для допирования использовали УНТ, предварительно функционализированные щелочью и азотной кислотой. В качестве прекурсора использовани тиомочевину, которая является одновременно источником атомов N и S. Синтезированы УНТ<sub>исх</sub>-NS, УНТ<sub>NaOH</sub>-NS и УНТ<sub>HNO3</sub>-NS. Данные РФЭС подтверждают наличие N- и S-содержащих функциональных групп на поверхности УНТ. Исследования проводили в 0.1M KOH и 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Результаты измерения электропроводности показывают, что наличие атомов N и S в структуре УНТ повышает их электропроводность примерно в 4 раза по сравнению с исходными УНТ и в 2 раза по сравнению с функционализированными.

Величину электрохимически активной поверхности (ЭАП) исследуемых УНТ рассчитывали из циклических вольтамперограмм, записанных в атмосфере Ar. Функционализация кислород содержащими группами вызывает увеличение ЭАП относительно УНТ<sub>исх</sub>. Последующее допирование приводит к дальнейшему росту ЭАП.

Каталитическую активность оценивали по величине плотности тока в кинетической области ( $i_{кин}$ ,  $mA/cm^2$ ) и потенциалу полуволны ( $E_{1/2}$ , В) на поляризационных кривых. Показано, что допированные УНТ проявляют наибольшую каталитическую активность в щелочном электролите. Для всех УНТ-NS наблюдается смещение  $E_{1/2}$  более чем на 150 мВ в положительную сторону и значительное увеличение  $i_{кин}$  по сравнению с исходными (Рис.1).

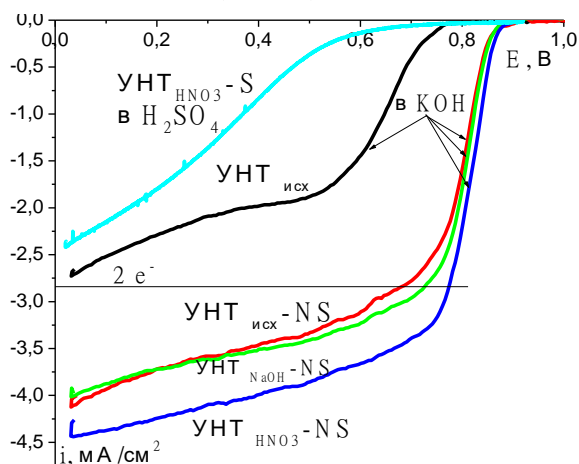


Рис.1. Поляризационные кривые восстановления  $O_2$  на допированных УНТ (указано на рисунке), 5мВ/с,  $\omega=1500$  об/мин,  $m_{ум}=0.15$ мг/см<sup>2</sup>.

Ускоренное коррозионное тестирование показало, что допирование атомами N и S функционализированных УНТ является эффективным методом повышения их стабильности. Критерием стабильности служило изменение

ЭАП в ходе тестирования. Так, для УНТ<sub>НСО3</sub> ЭАП уменьшается на 13% после 1000 циклов в 0.1М КОН, в то время как для УНТ<sub>НСО3</sub>-NS данная величина составляет 4%.

Установлено, что УНТ-NS являются толерантными к этиловому спирту с концентрацией 0.5М и 1М в щелочном электролите. Это свойство показывает их перспективность для использования в качестве катодного катализатора в прямых спиртовых топливных элементах со щелочным электролитом.

Данная работа относится к фундаментальным исследованиям, направленным на установление влияния типа модификации УНТ на их электрокаталитические и коррозионные свойства. Полученные данные подчеркивают эффективность допирования УНТ атомами N и S с целью их использования в электрокатализе.

#### Литература

1. T. Maiyalagan, V. S. Saji. Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells. Fundamentals and Recent Trends. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.

УДК 53.05; 53.091

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ПОЛИПРОТЕИНА GAG ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА  
ЧЕЛОВЕКА (ВИЧ) С ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ****Дениева З.Г., Галимзянов Т.Р., Кузьмин П.И., Батищев О.В.**

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [zare03@mail.ru](mailto:zare03@mail.ru)*

В настоящей работе с помощью модели липидных нанотрубок, позволяющих создавать сильно изогнутые участки липидных мембран, мы исследовали самоорганизацию полипротеина Gag вируса иммунодефицита человека (ВИЧ) в процессе формирования дочерних вирионов в инфицированной клетке и показали, что этот белок имеет тенденцию к олигомеризации и изменению структуры мембран.

In the present study, using model lipid nanotubes, which allows the creation of highly curved regions of lipid membranes we investigated the self-assembly of the polyprotein Gag of the human immunodeficiency virus (HIV) during the formation of budding virions in an infected cell. We showed that this protein tends to oligomerize and change the structure of membranes.

Оболочечные вирусы представляют собой большое семейство патогенов, в число которых входит такой опасный представитель как вирус иммунодефицита человека (ВИЧ). Генетический материал таких вирусов упакован в две оболочки – собственную белковую и липидную, которую получает вирион в процессе отпочковывания с поверхности зараженной клетки. Следовательно, белок-липидные взаимодействия играют одну из определяющих ролей в процессах вирусного инфицирования, сборки новых вирусных частиц и их отделения от поверхности инфицированной клетки.

Полипротеин Gag является основным структурным белком ВИЧ-1 [1]. В жизненном цикле вируса он отвечает за сборку и выход дочерних вирионов из клетки. Однако остается открытым вопрос о происхождении кривизны мембраны ВИЧ, необходимой для реализации этого процесса. Используя модель липидных нанотрубок [2, 3], мы обнаружили, что немиристоилированный белок Gag может адсорбироваться как на заряженных, так и на незаряженных липидных бислоях, приводя к увеличению радиуса трубки, т.е. остаток миристиновой кислоты не играет ключевой роли ни во взаимодействии Gag с липидным бислоем, ни в его чувствительности к кривизне мембраны. Показано, что способность белка Gag увеличивать радиус нанотрубок усиливается при наличии в мембране

анионных липидов, в особенности, фосфатидилинозитолбифосфата. Понижение содержания холестерина в липидных бислоях значительно усиливает способность Gag менять радиус нанотрубок, вплоть до их разрыва. При этом было обнаружено, что эффект белка на поведение нанотрубок аналогичен действию на мембрану антимикробных пептидов, представляющих собой амфипатические альфа-спирали. Данная аналогия позволяет пролить свет на физико-химические механизмы мембранной активности белка Gag ВИЧ-1.

#### Литература

1. *Bell N.M., Lever A.M.* // Trends in microbiology. 2013. V. 21. N. 3. P. 136-144.
2. *Bashkirov P.V.* // Biochemistry (Moscow) Supplement Series A: Membrane and Cell Biology. 2007. V. 1. N. 2. P. 176-184.
3. *Bashkirov, P.V., Kuzmin, P.I., Chekashkina, K. et al.* // Nature Protocols. 2020. V. 15. P. 2443-2469.

УДК 544.653:621.355

**НОВАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА  
НА ОСНОВЕ ВАНАДОФОСФАТА НАТРИЯ И ФОСФОРА  
ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА<sup>1</sup>****Кудряшова Ю.О., Грызлов Д.Ю., Кулова Т.Л.***Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.*

Разработана новая электрохимическая система на основе ванадофосфата натрия и композита фосфора с углеродом для натрий-ионного аккумулятора. Удельная энергоемкость макета аккумулятора составила около 200 Вт·ч/кг, что сопоставимо с энергоемкостью коммерческих литий-ионных аккумуляторов.

A new electrochemical system based on sodium vanadophosphate and a phosphorus-carbon composite for a sodium-ion battery has been developed. The energy density of the battery was about 200 W·h/kg, which is comparable to that of commercial lithium-ion batteries.

Одной из проблем современных литий-ионных аккумуляторов является отсутствие переработки отработанных аккумуляторов и, как следствие этого, нарастающий дефицит литийсодержащего сырья. Эта проблема усугубляется также увеличивающимся объемом выпуска литий-ионных аккумуляторов. Поэтому возникает необходимость разработки новых аккумуляторов, аналогичных литий-ионным аккумуляторам. Одним из потенциальных кандидатов на роль таких аккумуляторов являются натрий-ионные аккумуляторы, которые отличаются тем, что натрий дешевле, менее токсичен, чем литий, а его запасы на несколько порядков больше запасов лития.

В настоящей работе синтезирован новый композитный материал на основе фосфора с углеродом (P@C) для отрицательного электрода натрий-ионного аккумулятора. Для приготовления композита (P@C) использовали коммерческие порошки фосфора (ОАО «Русхим») и сажу (Ketjenblack EC300J, AkzonobelChemicalsIrc.). Исходные порошки смешивали в соотношении 1:1 по массе, перетирали в агатовой ступке и далее сушили под вакуумом при температуре 120 °С для удаления воды. Смесь фосфора и углерода помещали в герметичную капсулу из нержавеющей стали в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона. Далее капсулу помещали в трубчатую печь и выдерживали при температуре 600-670 °С в течение двух

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант № 19-03-00236.

часов. Далее печь плавно остывала до комнатной температуры в течение восьми часов. Образование композита P@C было подтверждено электронно-дисперсионным анализом и спектроскопией комбинационного рассеяния света.

Электрохимические исследования композита P@C проводили в герметичных трехэлектродных ячейках. Электродом сравнения и вспомогательным электродом служил металлический натрий. Рабочие электроды из P@C изготавливали по стандартной намазной технологии. Сборку ячеек проводили в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона (содержание воды и кислорода в боксе не превышало 1 ppm). В качестве электролита использовали 1 М NaClO<sub>4</sub> в смеси пропиленкарбонат–этиленкарбонат (1:1). Содержание воды в электролите не превышало 20 ppm.

В результате электрохимических исследований методами хронопотенциометрии и циклической вольтамперометрии установлено, что разрядная емкость при токе 0.1 С для P@C составила 1500 мАч/г, что существенно превышает разрядную емкость углеродных материалов. Коэффициент диффузии натрия в композите P@C составил около  $7 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Исследование ванадофосфата натрия в качестве положительного электрода натрий-ионного аккумулятора показало, что разрядная емкость при токе 0.1 С составляет около 117 мАч/г, что практически равно теоретическому значению.

Макет натрий-ионного аккумулятора системы «ванадофосфат натрия – композит фосфора с углеродом» номинальной емкостью 0.2 Ач продемонстрировал стабильное циклирование при комнатной температуре со средним напряжением около 3 В и емкостью около 200 мАч (рис.1).

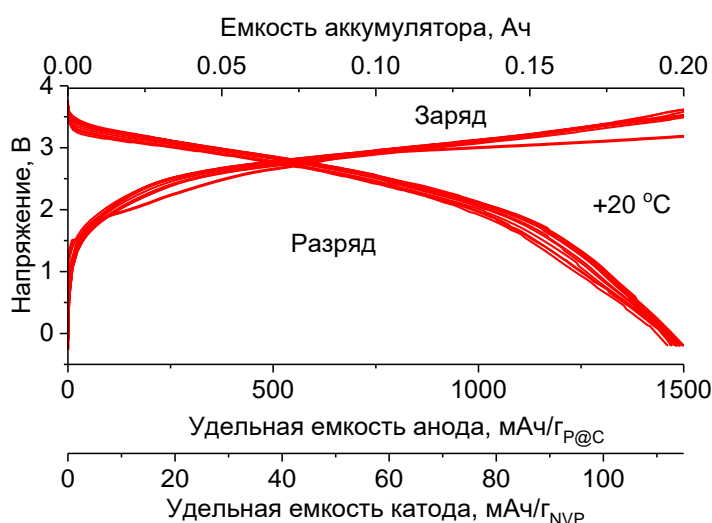


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые аккумулятора системы «Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>@C / P@C» при токе разряда 0.1С и комнатной температуре

УДК 544.6

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИТАНАТА ЛИТИЯ<sup>1</sup>****Кузьмина А.А.<sup>1</sup>, Кудряшова Ю.О.<sup>1</sup>, Кулова Т.Л.<sup>1</sup>, Шайдуллин Р.Р.<sup>2</sup>,  
Стенина И.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [nyurka\\_92@mail.ru](mailto:nyurka_92@mail.ru)

<sup>2</sup>Лаборатория Ионики функциональных материалов ИОНХ РАН  
119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

Исследование, полученных гидротермальным методом синтеза композитов титанатов лития с мезопористым углеродом (G\_157M), углеродными аналогами (CR) и сажей, выявило влияние на электрохимические характеристики материалов не только содержания углеродного материала в результате синтеза, но и на стадии изготовления активной массы электродов.

The study of the composites of lithium titanates with mesoporous carbon (G\_157M), carbon analogs (CR) and carbon black, obtained by the hydrothermal method revealed the effect of carbon additives at the stage of synthesis and at manufacturing the active mass of electrodes on the electrochemical characteristics of the materials.

Литий-ионные аккумуляторы – наиболее популярные перезаряжаемые источники тока благодаря своим высоким удельным характеристикам, достигающим 250 Втч/кг. Дальнейшее повышение удельной энергии литий-ионного аккумулятора может быть обеспечено применением более энергоемких функциональных материалов. Использование углеродных материалов с функционализированной поверхностью при синтезе титаната лития позволяет добиться значительного увеличения обратимой емкости получаемых композитов, особенно при их циклировании высокими плотностями тока.

Композиты  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  получены гидротермальным методом с добавлением углерода. Исследовано влияние морфологии и содержания различных углеродных материалов (проводящая сажа, мезопористый углерод (G\_157M) и углеродные аналоги (CR)) на электрохимические характеристики полученных композитов. Образцы были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной

---

<sup>1</sup> Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 20-08-00769).

микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, термогравиметрического анализа и рамановской спектроскопии.

В ходе работы были получены разрядные емкости композитов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  / С при токовых нагрузках 0.1С, 5С и 18С, которые составили соответственно 175, 120 и 70 мАч / г для G\_157М, 165, 126 и 78 мАч / г для CR, и 173, 128 и 93 мАч / г для сажи. После 100 циклов их емкость сохраняется не менее 95% от начальной емкости, что указывает на перспективность применения данных композитов в качестве материалов отрицательного электрода в литий-ионных аккумуляторах для мощностных применений.

В результате исследований установлено, что введение углеродных материалов при синтезе титаната лития положительно влияет на электрохимические свойства полученных композитов. Однако увеличение удельной поверхности углеродных материалов не всегда дает лучшие результаты. Развитая внутренняя поверхность мезопористых углеродных материалов даже после функционализации практически не взаимодействует с титанатом лития и не увеличивает скорость процессов переноса. В то же время введение небольшого количества мезопористого углерода G\_157М и сажи с функционализированной поверхностью позволяет значительно улучшить характеристики получаемых материалов, что является очень перспективным для изготовления аккумуляторов большой мощности.

УДК 544.653; 621.355

**ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА РАЗРЯДНУЮ ЕМКОСТЬ ЛИТИЙ-СЕРНОГО АККУМУЛЯТОРА<sup>1</sup>****Ли С.А.<sup>2</sup>, Рыжикова Е.В.<sup>1,2</sup>, Скундин А.М.<sup>1,2</sup>, Кулова Т.Л.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5, стр.2<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ»,  
111250, Москва, Красноказарменная улица, д.14; e-mail: [li.sergey.99@mail.ru](mailto:li.sergey.99@mail.ru)

Исследована зависимость разрядной ёмкости литий-серного аккумулятора от объёма электролита. Определено оптимальное количество электролита (125 мл/г серы).

The dependence of the discharge capacity of a lithium-sulfur battery on the volume of electrolyte is studied. The optimal amount of electrolyte (125 ml/g sulfur) is determined.

В последние годы большое внимание уделялось разработке аккумуляторов на основе электрохимической системы литий-сера, обладающей высокой теоретической удельной ёмкостью (1675 мА\*ч/г серы). Однако литий-серные батареи не нашли широкого распространения из-за их низкой практической ёмкости, быстрого снижения ёмкости в процессе циклирования и высокой скорости саморазряда.

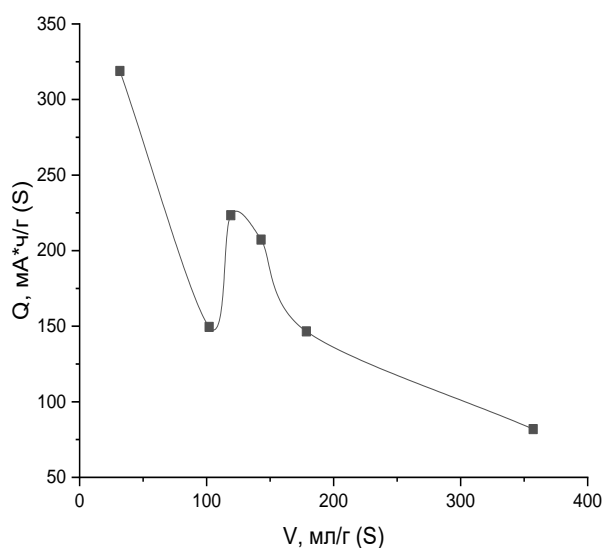


Рис.1. Зависимость разрядной ёмкости на 25 цикле от количества электролита.

Указывалось, что стабильность циклирования литий-серных аккумуляторов зависит от соотношения количеств серы и электролита в ячейке [1].

<sup>1</sup> Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



В данной работе для решения вышеперечисленных проблем было решено изучить влияние количества электролита в аккумуляторе на его разрядную ёмкость. В качестве эксперимента были собраны несколько ячеек, в которых в качестве апротонного электролита был использован 1М имид лития в смеси диоксолана-диметоксиэтана (1:1). Содержание воды в электролите не превышало 30 ppm. Сборку литиевых ячеек проводили в герметичном перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона. Ячейки содержали рабочий (серный) электрод, вспомогательный (литиевый) электрод и литиевый электрод сравнения. Электроды разделяли сепаратором из полипропилена. Масса серы на рабочих электродах варьировалась от 7 до 11,2 мг, а объём электролита во всех ячейках составлял 1 мл.

На рис. 1. видно, что разрядная ёмкость нелинейно изменяется с увеличением количества электролита, а также присутствует некий экстремум. Исходя из этого можно сделать вывод, что оптимальным объёмом электролита является 125 мл/г серы.

#### **Литература**

1. Д. В. Колосницын, Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын//Моделирование характеристик литий-серных аккумуляторов на основе экспериментальной оценки электрохимических свойств электродных материалов. Электрохимия.2019.Т.19, №1. С. 48–59.

УДК 554.653.2/3

**РОЛЬ МОДИФИКАТОРА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В  
КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ****Панченко Н.В.<sup>1,2</sup>, Богдановская В.А.<sup>1</sup>, Радица М.В.<sup>1</sup>,  
Андреев В.Н.<sup>1</sup>, Новиков В.Т.<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской  
академии наук, Москва, Россия*<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия**e-mail: [nadv.09@yandex.ru](mailto:nadv.09@yandex.ru)*

Рассмотрена активность углеродных нанотрубок, функционализированных в азотной кислоте ( $\text{УНТ}_{\text{HNO}_3}$ ) и модифицированных азотом ( $\text{УНТ}_{\text{HNO}_3+\text{N}}$ ) или платиной ( $\text{Pt/УНТ}_{\text{HNO}_3}$ ) в кислородной реакции в апротонном электролите на основе диметилсульфоксида (ДМСО) в присутствии катионов лития.

The activity of carbon nanotubes functionalized in nitric acid ( $\text{CNT}_{\text{HNO}_3}$ ) and modified with nitrogen ( $\text{CNT}_{\text{HNO}_3+\text{N}}$ ) and platinum ( $\text{Pt/CNT}_{\text{HNO}_3}$ ) in an oxygen reaction in an aprotic electrolyte based on dimethyl sulfoxide (DMSO) in the presence of lithium cations is considered.

Работа аккумуляторов  $\text{Li-O}_2$  (ЛКА) с апротонным электролитом основана на реакции восстановления и выделения кислорода через формирование и окисление на положительном электроде пероксида лития ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ). Оптимизация накопления и окисления  $\text{Li}_2\text{O}_2$  является одним из направлений, способствующих реализации высоких удельных энергетических характеристик, полученных теоретически для ЛКА. В рассматриваемом процессе необходима высокоразвитая поверхность материала положительного электрода и присутствие на поверхности модифицирующих компонентов (активных центров), обеспечивающих эффективность материала в кислородной реакции (бифункциональная активность).

С целью обеспечения большой поверхности используют углеродные нанотрубки ( $S_{\text{БЭТ}} = 300 - 400 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Для усиления бифункциональной активности УНТ применяют различные модификаторы, включая азот (N) или платину (Pt).

В настоящей работе для оценки активности материала в модельных условиях записывали циклические вольтамперограммы (ЦВА) на дисковом электроде в  $0.25 \text{ М LiClO}_4/\text{ДМСО}$ , при непрерывном пропускании кислорода через раствор. С целью исключения ёмкостного компонента

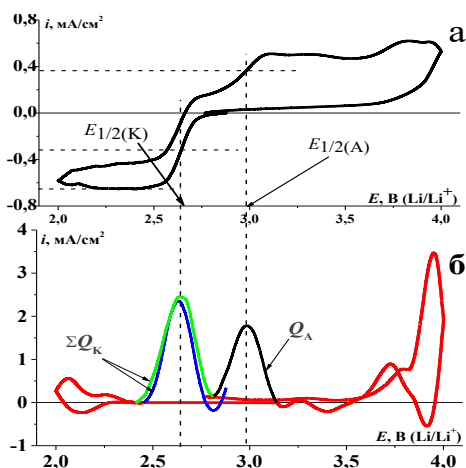


Рис. 1. Интегральная (а) и дифференциальная форма (б) ЦВА для Pt/УНТ<sub>HNO<sub>3</sub></sub>.

тока ( $I_c$ ) и выделения тока, пошедшего на фарадеевский процесс ( $I_F$ ), суммарный ток ( $\Sigma I$ ) (ЦВА, рис.1а) дифференцировали по потенциалу (рис.1б) [1]. Согласно литературным данным [2] потенциал формирования/ окисления  $\text{Li}_2\text{O}_2$  составляет 2.96 В ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). В экспериментальных условиях кислородная реакция протекает с перенапряжением и реализуются величины  $\sim 2.57 - 2.87$  В в катодном и 3.1 – 3.5 В в анодном процессе [2 – 4]. Следовательно, величины зарядов ( $Q_K$ ,  $Q_A$  [мКл/см<sup>2</sup>]), определенные путем интегрирования площади пиков (показано на рис.1б) пропорциональны количеству

восстановленного и выделившегося из  $\text{Li}_2\text{O}_2$  кислорода. По потенциалам максимумов на ЦВА определяли кинетические параметры реакции – потенциалы полуволны восстановления и выделения кислорода ( $E_{1/2(K)}$ ,  $E_{1/2(A)}$ ).

Таблица 1. Характеристики кислородной реакции на различных материалах

| Материал                          | $Q_K$ , мКл/см <sup>2</sup> | $Q_A/Q_K$ , % | $E_{1/2(K)}$ , В | $E_{1/2(A)}$ , В |
|-----------------------------------|-----------------------------|---------------|------------------|------------------|
| УНТ <sub>HNO<sub>3</sub></sub>    | 237                         | 26            | 2.72             | 3.04             |
| УНТ <sub>HNO<sub>3</sub>+N</sub>  | 313                         | 13            | 2.79             | 3.15             |
| Pt/УНТ <sub>HNO<sub>3</sub></sub> | 171                         | 54            | 2.63             | 2.98             |

модифицировании УНТ платиной повышается бифункциональная активность материала ( $Q_A/Q_K$ ), характеризующая обратимость процесса, и достигается потенциал окисления  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , близкий к расчётному значению [2].

Таким образом, модифицирование УНТ платиной является эффективным способом оптимизации анодного процесса, что позволяет считать данный материал наиболее активным бифункциональным катализатором кислородной реакции на положительном электроде ЛКА в апротонном электролите на основе ДМСО. Можно предположить, что наблюдаемые эффекты при использовании ДМСО, обеспечивающем формирование  $\text{Li}_2\text{O}_2$  в объёме раствора, объяснимы различным влиянием природы материала на энергию адсорбции кислорода [4].

## Литература

1. Вяселев М.Р., др. Патент РФ, № 2101697, 1998 г.
2. Sanpei Zhang et al. Nano Energy, (2017), 36, 186–196.
3. Francesca Messaggi et al. Electrochimica Acta 245 (2017) 296–302.
4. Lu Y.-C., Gasteiger H.A., et al. J of the ACS. 2011, 133, 47, 19048–19051.

Согласно результатам (табл.1) допирование УНТ<sub>HNO<sub>3</sub></sub> атомами азота способствует ускорению катодного процесса, что выражается в смещении величины  $E_{1/2(K)}$ , относительно других исследованных материалов в положительную сторону. При

УДК 577.352.335

**ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВКЛАДЫ В УПРУГУЮ ЭНЕРГИЮ  
ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН<sup>1</sup>****Пинигин К.В., Кузьмин П.И., Акимов С.А., Галимзянов Т.Р.**

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [pinigin@phystech.edu](mailto:pinigin@phystech.edu)*

Исходя из классической теории упругости, получено наиболее общее квадратичное выражение для упругой энергии липидных мембран с учетом деформаций изгиба, наклона и растяжения-сжатия. Решена проблема неустойчивости функционала энергии, использовавшегося ранее в литературе.

Based on the classical theory of elasticity, we have derived the general quadratic expression for the elastic energy of lipid membranes, considering the splay, tilt and stretching deformations. The problem of the instability of the energy functional used earlier in the literature has been solved.

Мембраны живых клеток и их органелл представляют собой матрикс, состоящий из двух монослоев липидных молекул, также называемый бислоем. В бислое могут присутствовать различные мембранные включения, такие как периферические и трансмембранные белки или пептиды. Встраиваясь в бислой, включения индуцируют локальные деформации мембраны. Таким образом, если включения находятся далеко друг от друга, то индуцируемые ими деформации являются независимыми, но при сближении включений деформации мембраны начинают перекрываться и возникает эффективное латеральное взаимодействие между включениями. Для понимания различных биологических процессов, протекающих в мембранах, важно знать, каким является это взаимодействие — взаимно притягивающим или отталкивающим, — и его характерные энергетические барьеры. Наряду с деформациями, возникающими возле мембранных включений, мембраны деформируются при протекании жизненно важных клеточных процессах, таких как слияние, деление, порообразование. Энергия деформаций определяет характерные времена протекания этих процессов.

Классическая теория упругости рассматривает мембраны как непрерывную упругую среду, жидкую в латеральном направлении. На малом масштабе, сопоставимом с толщиной мембраны и составляющем единицы нанометров, необходимо отдельно рассматривать каждый

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

липидный монослой, а также учитывать деформацию наклона липидных молекул относительно нормали к поверхности монослоев. Исходя из классической теории упругости, Хамм и Козлов в работе [1] вывели квадратичное выражение для энергии липидного монослоя с учетом деформации наклона. В данном выражении можно выделить деформационные моды, отвечающие за изгиб, наклон и эффективную гауссову кривизну. Недавно, в работах [2,3] было показано, что вывод Хамма-Козлова не является полным, поскольку необходимо дополнительно учитывать слагаемое, перекрестное по деформациям наклона и изгиба, также имеющее второй порядок малости. Однако недостатком функционала, полученного в работах [2,3], является его нестабильность, то есть неограниченность снизу значений энергии, что делает невозможным его применение в задачах, требующих минимизации полной энергии системы. В работе [4] мы решили проблему, связанную с нестабильностью функционала, показав, что в предыдущих работах было упущено слагаемое, связанное с квадратом градиента эффективной кривизны, с учетом которого функционал более не является нестабильным. Мы показали, что это дополнительное слагаемое отвечает за деформацию локального наклона, возникающего в объеме липидного монослоя. Кроме того, мы обобщили функционал Хамма-Козлова, рассмотрев деформацию растяжения-сжатия, и показали, что эта деформация также приводит к перекрестным слагаемым с деформацией наклона. Мы также показали, что вклад эффективной гауссовой кривизны приводит к нестабильности функционала, и эффективно является вкладом третьего порядка малости, поэтому в рамках квадратичной модели необходимо либо пренебрегать этим слагаемым, либо учитывать следующий порядок малости по данной деформации. Таким образом, в работе [4] мы вывели наиболее общий квадратичный функционал упругой энергии для липидных мембран, учитывающий деформации изгиба, наклона и растяжения-сжатия. Мы продемонстрировали физические следствия новых слагаемых в функционале энергии на примере мембранно-опосредованного взаимодействия двух амфипатических пептидов.

### Литература

1. Hamm M., Kozlov M.M. Elastic energy of tilt and bending of fluid membranes // Eur. Phys. J. E. 2000. Vol. 3. P. 323.
2. Terzi M.M., Deserno M. Novel tilt-curvature coupling in lipid membranes // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 147. P. 084702.
3. Terzi M.M., Ergüder M.F., Deserno M. A consistent quadratic curvature-tilt theory for fluid lipid membranes // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 151. P. 164108.
4. Pinigin K.V., Kuzmin P.I., Akimov S.A., Galimzyanov T.R. Additional contributions to elastic energy of lipid membranes: Tilt curvature coupling and curvature gradient // Phys. Rev. E. 2020. Vol. 102. P. 042406.

УДК 544.653;621.355

# ВЛИЯНИЕ ТИПА СВЯЗУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА СЕРНОГО ЭЛЕКТРОДА НА РАЗРЯДНУЮ ЕМКОСТЬ ЛИТИЙ-СЕРНОГО АККУМУЛЯТОРА

**Рыжикова Е.В.<sup>1,2</sup>, Ли С.А.<sup>2</sup>, Скундин А.М.<sup>1,2</sup>, Кулова Т.Л.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ»,  
111250, Москва, Красноказарменная улица, д.14; e-mail: [jeny4880523@gmail.com](mailto:jeny4880523@gmail.com)

Исследована зависимость разрядной ёмкости литий-серного аккумулятора от типа связующего компонента в составе активной массы серного электрода. Наилучшие характеристики были получены для серных электродов, изготовленных с использованием связующего Kynar.

The dependence of the discharge capacity of a lithium-sulfur battery on the type of binder in the active mass of a sulfur electrode is investigated. The best performance was obtained for sulfur electrodes made with Kynar binder.

Электрохимическая система литий-сера обладает высокой теоретической удельной емкостью, равной 1675 мА\*ч/г (S), однако

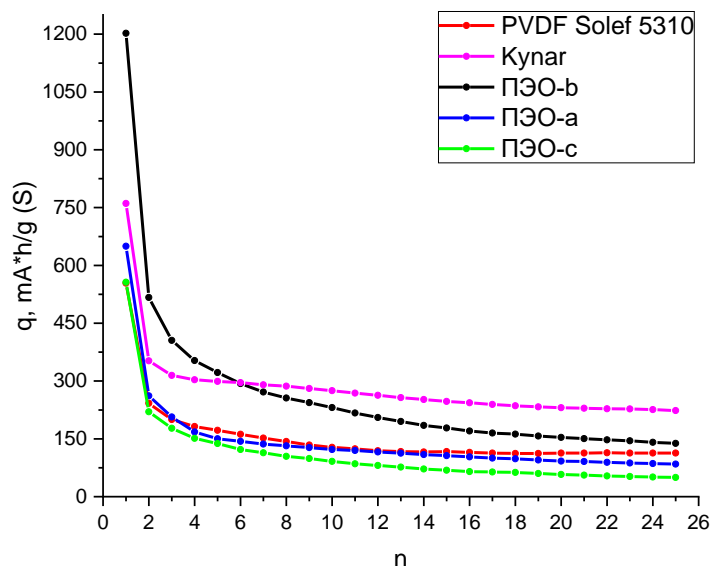


Рис. 1. Зависимость разрядной емкости от номера цикла серных электродов с различным связующим компонентом

реальные значения далеки от теоретических. Высокая скорость саморазряда, быстрое снижение разрядной емкости в процессе циклирования, а также неполное окисление полисульфидов серы до элементарной серы (S<sub>8</sub>) на рабочем электроде являются основными недостатками литий-серных аккумуляторов. Согласно литературным данным, эти проблемы пытаются решить за счет изменения состава электролита, его концентрации и соотношения объем электролита/масса серы [1].

В данной работе мы решили обратить внимание на состав серного электрода, а именно, на тип связующего компонента. Исследования

заклучались в определении влияния типа связующего компонента на изменение разрядной емкости серного электрода при циклировании. В качестве связующих компонентов использовали поливинилиденфторид марки PVDF Solef 5310, поливинилиденфторид марки Kynar PVDF и полиэтиленоксид (ПЭО). Для изготовления серных электродов использовали следующие соотношения компонентов:

1) 70% серы, 20% сажи Ketjenblack и 10% PVDF Solef 5310, растворенного в N-метилпирролидоне (обозначение на рис. 1 - PVDF Solef 5310);

2) 70% серы, 20% сажи Ketjenblack и 10% Kynar PVDF, растворенного в N-метилпирролидоне (обозначение на рис. 1 - Kynar);

3) 70% серы, 10% сажи Ketjenblack и 20% ПЭО, растворенного в N-метилпирролидоне (обозначение на рис. 1 - ПЭО-а)

4) 70% серы, 20% сажи Ketjenblack и 10% ПЭО, растворенного в N-метилпирролидоне (обозначение на рис. 1 - ПЭО-б)

5) 70% серы, 10% сажи Ketjenblack и 20% ПЭО, растворенного в ацетонитриле (обозначение на рис. 1 – ПЭО-с).

В качестве электролита использовали 1 М имид лития в смеси диоксолан–диметоксиэтан (1:1). Содержание воды в электролите не превышало 30 ppm. Сборку литиевых ячеек проводили в герметичном перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона. Ячейки содержали рабочий (серный) электрод, вспомогательный (литиевый) электрод и литиевый электрод сравнения. Электроды разделяли сепаратором из полипропилена.

Зависимость разрядной емкости от номера цикла, представленная на рис. 1, демонстрирует явное превосходство электродов, изготовленных с использованием Kynar в качестве связующего компонента. Так, разрядная емкость серных электродов на 25-ом цикле составила 223, 138, 113, 84 и 50 мАч/г (S) для электродов со связующим Kynar, ПЭО-б, PVDF Solef 5310, ПЭО-а, ПЭО-с, соответственно.

### Литература

1. Д. В. Колосницын, Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын. // Моделирование характеристик литий-серных аккумуляторов на основе экспериментальной оценки электрохимических свойств электродных материалов. Электрохимия. 2019. Т. 19, №1. С. 48–59.

УДК 544.653.3

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК И АНАЛИЗ  
ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ПОТЕРЬ ПРИ РАБОТЕ БИОТОПЛИВНОГО  
ЭЛЕМЕНТА ГЛЮКОЗА- $O_2$  С АБИОТИЧЕСКИМ И БИОАНОДОМ В  
СРАВНЕНИИ С  $H_2$ - $O_2$  ТВЁРДОПОЛИМЕРНЫМ ТОПЛИВНЫМ  
ЭЛЕМЕНТОМ С ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ Pt**

**Сударев Г.М., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.**

<sup>1</sup> Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: [SudarevGM@yandex.ru](mailto:SudarevGM@yandex.ru)

Аннотация: Получены характеристики биотопливного элемента  $C_6H_{12}O_6$ - $O_2$  с абиотическим анодом 20 % Au/УНТ и биоанодом на основе микроорганизмов и  $H_2$ - $O_2$  топливного элемента с твёрдым полимерным электролитом. Проведён качественный и количественный анализ поляризационных потерь для двух топливных элементов.

Abstract: The characteristics of a biofuel cell  $C_6H_{12}O_6$ - $O_2$  with an abiotic anode 20 % Au/CNT and bioanode based on microorganisms and  $H_2$ - $O_2$  proton exchange membrane fuel cell have been obtained. A qualitative and quantitative analysis of polarization losses for two fuel cells was carried out.

В настоящее время в области катализаторов для топливных элементов (ТЭ) проводят исследования в двух направлениях: абиотические катализаторы и биокатализаторы. Каждый тип катализаторов обладает своими преимуществами и недостатками. Преимуществами биокатализаторов являются возобновляемость, высокая активность и селективность. К недостаткам биокатализаторов можно отнести необходимость иммобилизации, применение медиаторов (в ряде случаев) и мягкие условия работы, при которых невозможно ускорять реакцию путём повышения рабочей температуры и изменения других условий работы. Абиотические катализаторы обладают высокой активностью, стабильностью и длительным сроком службы, условия работы таких систем можно регулировать в широком диапазоне. Однако такие системы, как правило, содержат драгоценные металлы, что повышает их стоимость, а также обладают низкой селективностью и подвержены деградации в жёстких условиях эксплуатации.

При работе любого ТЭ важно правильно оценить факторы, ограничивающие ресурс работы – поляризационные потери. Объективное представление о качественном и количественном составе поляризационных потерь при работе ТЭ позволит сделать вывод о лимитирующей стадии процессов.

При работе  $H_2$ - $O_2$  ТЭ поляризационные потери можно разделить на три составляющие: омические, электрохимические (активационные) и



транспортные [1]. При работе биотопливного элемента (БТЭ)  $C_6H_{12}O_6-O_2$  авторами [2] была предложена следующая классификация поляризационных потерь: омические, катодные и анодные. Все используемые расчётные соотношения приведены в работах [1, 2]; выражение для расчёта омических потерь в БТЭ было преобразовано с учётом того, что наша ячейка была без мембраны.

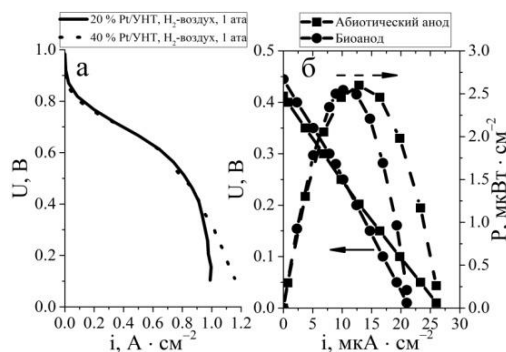


Рис. 1. а – разрядные характеристики  $H_2-O_2$  ТЭ; б – разрядные (сплошные) и удельные мощностные (штриховые) характеристики БТЭ.

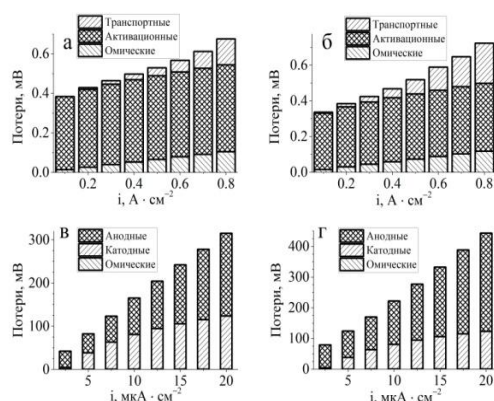


Рис. 2. Поляризационные потери: а –  $H_2-O_2$  ТЭ с катодом 20 % Pt/УНТ; б –  $H_2-O_2$  ТЭ с катодом 40 % Pt/УНТ; в – БТЭ с абиотическим анодом; г – БТЭ с биоанодом.

## Литература

1. Bogdanovskaya V.A., Kuzov A.V., Radina M.V., Filimonov V.Ya., Sudarev G.M., Osina M.A. Stability against degradation and activity of catalysts with different platinum load synthesized at carbon nanotubes // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – V. 56. – № 12. – P. 969–983. doi:10.1134/S1023193520110026
2. Zhao L., Brouwer J., Naviaux J., Hochbaum A. Modeling of Polarization Losses of a Microbial Fuel Cell // Proceedings of the ASME 2014 12th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology. doi:10.1115/FuelCell2014-6388.

<sup>1</sup> Авторы выражают благодарность за предоставленные образцы микроорганизмов доценту кафедры биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева Каленову С.В.

Были записаны разрядные характеристики  $H_2-O_2$  ТЭ с катодами на основе Pt (рис. 1а). Также были записаны разрядные и построены удельные мощностные характеристики БТЭ  $C_6H_{12}O_6-O_2$  с абиотическим анодом на основе Au и биоанодом на основе микроорганизмов грибного и бактериального происхождения<sup>1</sup> (рис. 1б), катодом во всех случаях служил фермент лакказы.

Рассчитаны поляризационные потери при работе  $H_2-O_2$  ТЭ (рис. 2а, б) и БТЭ (рис. 2в, г). Установлено, что во всех ТЭ наибольший вклад в общую величину поляризационных потерь вносят электрохимические потери. При работе  $H_2-O_2$  ТЭ лимитирующей стадией является катодный процесс электровосстановления  $O_2$ , а при работе БТЭ  $C_6H_{12}O_6-O_2$  – анодный процесс электроокисления  $C_6H_{12}O_6$ . Необходима дальнейшая оптимизация состава биоанода с целью уменьшения анодных потерь БТЭ.

УДК 544.6; 621.355

**СВЯЗЬ МЕЖДУ ГЛОБАЛЬНОЙ ПРОБЛЕМОЙ ДЕФИЦИТА  
ПРЕСНОЙ ВОДЫ И ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИЕЙ ВОДЫ<sup>1</sup>****Шевдин А.А.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [artemshevдин@yandex.ru](mailto:artemshevдин@yandex.ru)*

Емкостная деионизация воды (ЕДВ) – это новый перспективный метод опреснения воды. ЕДВ требует гораздо меньших энергетических затрат по сравнению с другими опреснительными методами. Рассмотрены различные модификации ЕДВ. Описано применение ЕДВ на практике.

Capacitive deionization of water (CDI) – is a new promising method of desalination. CDI requires much lower energy costs compared to other desalination methods. Various modifications of CDI are considered. The application of CDI in practice is described.

Во многих регионах мира люди ощущают нехватку чистой воды для питья, бытовых нужд, для применения в сельском хозяйстве (для полива) и в промышленности. Согласно прогнозу Всемирного Банка к 2025 г. 2.5 миллиардов людей в разных странах будут страдать от острой нехватки чистой питьевой воды.

До последнего времени применялись следующие основные методы опреснения морской и солоноватой воды: одноступенчатая и многоступенчатая дистилляция, электродеионизация, ионный обмен, химическое опреснение, замораживание, обратный осмос, электродиализ.

В последние годы в развитых странах стал интенсивно разрабатываться метод емкостной деионизации воды (ЕДВ), который является эффективным методом обессоливания солоноватой и морской воды [1-3]. В установке ЕДВ поток опресняемой воды прокачивается между двумя пористыми углеродными электродами с высокой площадью удельной поверхности (УП) 300 – 2500 м<sup>2</sup>/г, например, активированными угольными электродами (АУЭ), между которыми задается разность потенциалов > 1,2 В. Ионы электростатически адсорбируются и удерживаются на внутренней поверхности электрода противоположного знака. Отрицательный электрод адсорбирует катионы, а положительный электрод адсорбирует анионы, а из установки выходит деионизованная вода.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена по госзаданию Минобрнауки. Регистрационный номер: Работа выполнена по госзаданию Минобрнауки. Регистрационный номер: АААА-А19-119041890032-6.

Основным преимуществом ЕДВ является самый низкий расход энергии, составляющий примерно одну треть от главного конкурирующего метода – обратного осмоса, который в настоящее время в основном применяется в промышленности.

Существует несколько различных модификаций метода ЕДВ: мембранная емкостная деионизация (МЕДВ), ЕДВ с редокс-реакциями на пористых электродах, ЕДВ с проточными электродами.

Тип углеродных материалов, применяемых в качестве основы электродов для ЕДВ, оказывает существенное влияние на характеристики процесса и качество получаемой опресненной воды.

В результате многих исследований было показано, что технологии ЕДВ и МЕДВ обладают огромным потенциалом в области опреснения, а также большой наукоемкостью, и поэтому на это направлено большое количество исследований.

В нашей лаборатории процессов в химических источниках тока осуществлено усовершенствование метода ЕДВ, позволяющее получать чистую воду при минимальных энергетических затратах [4].

#### Литература

1. Вольфкович, Ю. М. (2020). Емкостная деионизация воды (Обзор). *Электрохимия*, 20-55.
2. Andelman, M. (2011). Flow through capacitor basics. *Separation and Purification Technology*, 262.
3. Biesheuvel, P. M., Bazant, M. Z., Cusick, R. D., Hatton, T. A., Hatzell, K. B., Hatzell, M. C., Waite, T. D. (2017). Capacitive Deionization-defining a class of desalination technologies. *Applied Physics*, 19.
4. Volkovich, Yu.M., Rychagov. A.Yu., Mikhalin, A.A., Kardash, M.M. , Kononenko, N.A. , Ainetdinov, D.V., Shkirskaya, S.A., and V.E. Sosenkin, Capacitive deionization of water using mosaic membrane, *Desalination*, vol. 426, p. 1.



# ОГЛАВЛЕНИЕ

## СЕКЦИЯ

### «ОБЪЕДИНЕННАЯ СЕКЦИЯ КАНДИДАТОВ НАУК»

1. ЗАРЯДОВАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ И МЕТАСТАБИЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЗАРЯЖЕННОЙ ПРОВОДЯЩЕЙ КАПЛИ ПРИ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИИ ЖИДКОСТИ  
*Самухина Ю.В.*..... 6
2. ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д1  
*Семилетов А.М.* ..... 8
3. КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НИТРАТА СЕРЕБРА И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО ПРЕПАРАТА ДИОКСИДИНА  
*Шабатин А.В., Соловьев А.В., Морозов Ю.Н., Шабатина Т.И.* ..... 9
4. ПОИСК НОВЫХ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА КОМПЛЕКСОМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ  
*Шолохова А.Ю., Матюшин Д.Д., Буряк А.К.* ..... 11

## СЕКЦИЯ

### «ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

5. ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПОРФИРИНАТА МЕДИ(II)  
*Александров А.Е., Чернядьев А.Ю., Тамеев А.Р., Цивадзе А.Ю.* ..... 14
6. ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ РТУТИ НА СТРУКТУРУ МОНОСЛОЯ КРАУН-СОДЕРЖАЩГО ГЕМИЦИАНИНОВОГО ХРОМОИОНОФОРА  
*Александрова А.В., Шокуров А.В., Бакиров А.В., Щербина М.А., Селектор С.Л.*..... 16

|  |           |
|--|-----------|
| 7. НОВАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА КАТИОННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ — ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ aФДТ   |           |
| <i>Бунин Д.А., Мартынов А.Г., Сафонова Е.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.....</i>  | <i>18</i> |
| 8. УЛЬТРАТОНКИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА  |           |
| <i>Гусарова Е.А., Звягина А.И., Кузьмина Н.В., Александров А.Е., Аверин А.А., Калинина М.А. ....</i>   | <i>20</i> |
| 9. ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА АММИАК НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ С СУЛЬФОКИСЛОТНЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ                               |           |
| <i>Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Некрасов А.А. ....</i>  | <i>22</i> |
| 10. АКТИВАЦИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МОФ АДсорбента БЕНЗОЛТРИКАРБОКСИЛАТА МЕДИ (II)  |           |
| <i>Князева М.К., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. ....</i>  | <i>24</i> |
| 11. НОВЫЙ ТИП РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ФТАЛОЦИАНИНОВ: ОБРАТИМОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ АРОМАТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К МАКРОЦИКЛУ КОМПЛЕКСОВ ФОСФОРА (V) |           |
| <i>Коломейчук Ф.М., Сафонова Е.А., Половкова М.А., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. ....</i>                                      | <i>26</i> |
| 12. ФОТОХРОМНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ СПИРОПИРАНОВ  |           |
| <i>Коряко Н.Е., Любимов А.В., Арсланов В.В., Райтман О.А.....</i>  | <i>28</i> |
| 13. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СБОРКА ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТА НИКЕЛЯ С АКСИАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫМ ФТАЛОЦИАНИНАТОМ РУТЕНИЯ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ             |           |
| <i>Куцыбала Д.С., Кройтор А.П., Шокуров А.В., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Селектор С.Л.....</i>   | <i>30</i> |
| 14. КОВАЛЕНТНОЕ ВВЕДЕНИЕ В ЭПОКСИДНЫЕ СОСТАВЫ ГУАНИДИНОСОДЕРЖАЩЕГО ОЛИГОМЕРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УСТОЙЧИВЫХ ПОКРЫТИЙ С БИОЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ       |           |
| <i>Меркулова М.С., Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н., Седишев И.П. ....</i>  | <i>32</i> |
| 15. ГИБРИДНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОРФИРИНОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ  |           |
| <i>Нугманова А.Г., Сафонова Е.А., Баранчиков А.Е., Калинина М.А.....</i>   | <i>34</i> |

|   |    |
|---|----|
| 16. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛ-АННЕЛИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ<br><i>Поливановская Д.А., Бирин К.П.</i> .....   | 37 |
| 17. ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАРЯЖЕННЫХ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК<br><i>Силкина Е.Ф., Виноградова О.И.</i> .....  | 40 |
| 18. САМОСБОРКА ГИБРИДНОГО СИМБИОТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ПОРФИРИНАТА ЦИНКА В СЛОИСТЫЙ ГИДРОКСОХЛОРИД ЕВРОПИЯ<br><i>Соколов М.Р., Енакиева Ю.Ю., Япрынцев А.Д., Ширяев А.А., Звягина А.И., Калинина М.А.</i> .....                                     | 42 |
| 19. ИНТЕРКАЛЯЦИЯ СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА ФОТОАКТИВНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ<br><i>Тумбинский К.А., Соколов М.Р., Калинина М.А.</i> .....   | 44 |
| 20. СИНТЕЗ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ ХИТОЗАНОВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОЛЬЦЕВЫХ ОСАДКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ ЭТИХ ДИСПЕРСИЙ<br><i>Уродкова Е.К., Урюпина О.Я., Жаворонок Е.С., Тихонов В.Е., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н.</i> ..... | 46 |
| 21. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ЖИДКИХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЦИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ<br><i>Хасанова Р.Р., Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С.</i> .....  | 48 |

### СЕКЦИЯ

#### «ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА И АДсорбЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ»

|  |    |
|--|----|
| 22. ПЕНООБРАЗОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ<br><i>Акимова А.А.</i> ..... | 52 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| 23. ВЛИЯНИЕ АНИОНА СОЛИ НА ЭКСТРАКЦИЮ ЛИТИЯ БЕНЗО-15-КРАУН-5 ЭФИРОМ<br><i>Бездомников А.А., Фомина А.А., Демин С.В.</i> .....   | 54 |
| 24. ХРОМАТОГРАФИЯ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ АРКТИЧЕСКИХ ЗОН<br><i>Карнаева А.Е.</i> .....   | 56 |
| 25. ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ АДсорбЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР<br><i>Князева М.К., Школин А.В., Фомкин А.А.</i> .....   | 58 |
| 26. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЖИДКОФАЗНОЙ АДсорбЦИИ БЕНЗОЛА НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ КАРКАСЕ HKUST-1<br><i>Курнышева Ю.П., Сайфутдинов Б.Р.</i> .....  | 60 |
| 27. ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА И МОДИФИКАТОРОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ДИПЕПТИДОВ НА ОСНОВЕ ТРЕТ-ЛЕЙЦИНА И НОРЛЕЙЦИНА<br><i>Милюшкин А.Л.</i> .....   | 62 |
| 28. ВЛИЯНИЕ СВЧ-ОБЛУЧЕНИЯ НА РЕЛАКСАЦИОННУЮ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ ДИССИПАТИВНОГО ПРОЦЕССА В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПВС<br><i>Мирошникова А.Д.</i> .....  | 64 |
| 29. МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ВСПУЧЕННОГО ГРАФИТА<br><i>Попов И.В. 1, Чугреев А.Л.</i> .....   | 66 |
| 30. СПЕКТРЫ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ЭД-20<br><i>Разживина А.А.</i> .....  | 67 |
| 31. ИССЛЕДОВАНИЕ АТМОСФЕРНОЙ СТОЙКОСТИ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ<br><i>Сатаева Н.Е.</i> .....  | 69 |
| 32. СРАВНЕНИЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И МИКРОсорбЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ШПРИЦЕ ПРИ ПРОБОПОДГОТОВКЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ К ПОСЛЕДУЮЩЕМУ ГХ-МС ОПРЕДЕЛЕНИЮ БИОМАРКЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ<br><i>Хесина З.Б.</i> ..... | 71 |



|  |    |
|--|----|
| 33. РАЗРАБОТКА МИКРОМЕХАНИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ МОНОВОЛОКНО-СВЯЗУЮЩЕЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА<br><i>Черевинский А.П.</i> ..... | 73 |
| 34. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КАПЕЛЬ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ ИСПАРЕНИЯ НА СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР<br><i>Чулкова Е.В.</i> .....                    | 76 |
| 35. СТРУКТУРНАЯ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ $\beta_k$ -ПРОЦЕССА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ<br><i>Шатохина С. А.</i> .....   | 78 |
| 36. ЛАЗЕРНАЯ ДЕСОРБЦИЯ/ИОНИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ<br><i>Ярыкин Д.И.</i> .....  | 80 |

### СЕКЦИЯ

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

|   |    |
|---|----|
| 37. ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Ni-Mo-P<br><i>Адилова С.С., Цупак Т.Е., Дровосеков А.Б., Алиев А.Д.</i> .....  | 82 |
| 38. ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ХРОМЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ<br><i>Афанасьева А.В., Ботрякова И.Г., Глухов В.Г., Редькина Г.В., Поляков Н.А.</i> ..... | 84 |
| 39. ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ<br><i>Глухов В.Г., Семилетов А.М., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А.</i> .....                  | 86 |
| 40. МОДИФИКАЦИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 В РАСТВОРАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ<br><i>Куделина А.А., Семилетов А.М.</i> .....                            | 88 |
| 41. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ХРОМ-АЛМАЗ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА Cr(III)<br><i>Майорова В.С., Поляков Н.А.</i> .....   | 90 |

|  |     |
|--|-----|
| 42. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-АЛМАЗ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА<br><i>Малий И.В., Поляков Н.А.</i> .....   | 91  |
| 43. ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (III) НА КОРРОЗИЮ И НАВОДОРОЖИВАНИЕ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ СМЕСИ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ<br><i>Панова А.В., Фролова Л.В., Авдеев Я.Г.</i> .....         | 93  |
| 44. ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ НА ГИДРОФОБНЫЕ И ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОНАТ-СИЛОКСАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИНКЕ<br><i>Сергиенко А.С., Редькина Г.В.</i> ..... | 95  |
| 45. СМЕСЕВЫЕ КАМЕРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ СТАЛИ НА ОСНОВЕ ЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТЫ<br><i>Цветкова И.В., Лучкин А.Ю.</i> .....   | 97  |
| 46. ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНОПРОФИЛИРОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВОЛЬФРАМА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ<br><i>Шапоренков А.А.</i> .....                                | 98  |
| 47. ВЛИЯНИЕ КАНИФОЛИ НА ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА В КОМПОЗИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕДНЫЕ ПЛАСТИНЫ<br><i>Шоришина А.С.</i> .....   | 100 |

### СЕКЦИЯ

#### **«ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, РАДИОЭКОЛОГИЯ И РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ»**

|   |     |
|---|-----|
| 48. МИКРОБНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПГЗРО «ЕНИСЕЙСКИЙ»<br><i>Абрамова Е.С., Сафонов А.В.</i> .....   | 104 |
| 49. СОЗДАНИЕ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА В ЗОНЕ ВЕРХНЕГО ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТА, ЗАГРЯЗНЕННОГО АММОНИЕМ, НИТРАТОМ И УРАНОМ В РАЙОНЕ ХВОСТОХРАНИЛИЩ ОАО «ЧМЗ»<br><i>Артемьев Г.Д., Сафонов А.В.</i> ..... | 105 |
| 50. ВЛИЯНИЕ КИПЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАДИОЛИЗА АЦЕТОНА<br><i>Власов С.И., Пономарев А.В.</i> .....  | 107 |

51. ГЛУБОКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ ДО  $Tc^{2,5+}$  И  $Tc^0$ : ПОЛИМЕРНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ПУТИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ  
*Волков М.А.*..... 109
52. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КЛЕТОК *ESCHERICHIA COLI* ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА  
*Ершов В.А.* ..... 111
53. ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К УРАНУ И НЕПТУНИЮ  
*Жаркова В.О.* ..... 113
54. ОКИСЛЕНИЕ ОСКАЛАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ  
*Зеленин П.Г., Милютин В.В.* ..... 115
55. КОМПОЗИТНЫЕ БАРЬЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ  
*Макаров А.В., Сафонов А.В.* ..... 117
56. УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ В УСЛОВИЯХ БИОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ  
*Найгерт П.Е., Абрамова Е.С., Сафонов А.В., Тюпина Е.А., Винокуров С.Е.*..... 119
57. ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ ХИРШФЕЛЬДА ДЛЯ ОЦЕНКИ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПРИМЕРЕ ДИХЛОРОГИДРОУРАЦИЛА И ПЕРРЕНАТА ГИСТИДИНИЯ  
*Новиков А.П., Григорьев М.С., Сафонов А.В., Герман К.Э., Хрусталева В.Н.* .... 121
58. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ И ТЕХНЕЦИЯ В КАЧЕСТВЕ АНАЛОГОВ КАТАЛИЗАТОРА ГРАББСА В РЕАКЦИИ МЕТАТЕЗИСА  
*Панфилов О.Е.* ..... 123
59. ФОСФОРИЛИРОВАННАЯ ХЛОПКОВАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА: ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
*Перевозникова А.Ю., Соловов Р.Д.* ..... 125
60. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ О-ПОЛИСАХАРИДОВ МИКРОБНЫХ БИОПЛЕНК: КООРДИНАЦИЯ С УРАНИЛ-ИОНОМ  
*Попова Н.М., Сафонов А.В.* ..... 127
61. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА Al-Fe-P СТЕКЛА С ЭКВИАТОМНОЙ ЗАМЕНОЙ Cs НА Ba  
*Прусаков И.Л., Стефановская О.И., Кадыко М.И.*..... 129

62. ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К  $\text{Sr}^{2+}$   
*Прядко А.В., Суворов Д.С., Закусин С.В., Тюпина Е.А.* ..... 131
63. ПРОДУКТЫ РАДИОЛИЗА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ TODGA В ИЗОПАР-М И МЕХАНИЗМЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ  
*Серенко Ю.В., Белова Е.В.* ..... 133
64. РЕГЕНЕРАЦИЯ ДЕГРАДИРОВАННОЙ СМЕСИ 30% ТБФ В ИЗОПАР-М МЕТОДОМ ФРАКЦИОННОЙ ПЕРЕГОНКИ  
*Скворцов И.В., Серенко Ю.В., Белова Е.В.* ..... 135
65. ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ МУРАТАИТА  
*Скворцов М.В., Стефановская О.И., Кадыко М.И.* ..... 137
66. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  $\text{Sc}^{3+}$  С ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ  
*Шаров В.Э., Костикова Г.В., Демина Л.И., Григорьев М.С., Жилев В.И.* ..... 139

## СЕКЦИЯ

### «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

67. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДОПИРОВАННЫЕ АЗОТОМ И СЕРОЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТОДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА  
*Вернигор И.Е., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.* ..... 144
68. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИПРОТЕИНА GAG ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА ЧЕЛОВЕКА (ВИЧ) С ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ  
*Дениева З.Г., Галимзянов Т.Р., Кузьмин П.И., Батищев О.В.* ..... 146
69. НОВАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ВАНАДОФОСФАТА НАТРИЯ И ФОСФОРАДЛЯ НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА  
*Кудряшова Ю.О., Грызлов Д.Ю., Кулова Т.Л.* ..... 148

70. ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИТАНАТА ЛИТИЯ  
*Кузьмина А.А., Кудряшова Ю.О., Кулова Т.Л., Шайдуллин Р.Р., Стенина И.А.* 150
71. ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА РАЗРЯДНУЮ ЕМКОСТЬ ЛИТИЙ-СЕРНОГО АККУМУЛЯТОРА  
*Ли С.А., Рыжикова Е.В., Скундин А.М., Кулова Т.Л.* ..... 152
72. РОЛЬ МОДИФИКАТОРА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ  
*Панченко Н.В., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н., Новиков В.Т.* .. 154
73. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВКЛАДЫ В УПРУГУЮ ЭНЕРГИЮ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН  
*Пинигин К.В., Кузьмин П.И., Акимов С.А., Галимзянов Т.Р.* ..... 156
74. ВЛИЯНИЕ ТИПА СВЯЗУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА СЕРНОГО ЭЛЕКТРОДА НА РАЗРЯДНУЮ ЕМКОСТЬ ЛИТИЙ-СЕРНОГО АККУМУЛЯТОРА  
*Рыжикова Е.В., Ли С.А., Скундин А.М., Кулова Т.Л.* ..... 158
75. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК И АНАЛИЗ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ПОТЕРЬ ПРИ РАБОТЕ БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ГЛЮКОЗА-О<sub>2</sub> С АБИОТИЧЕСКИМ И БИОАНОДОМ В СРАВНЕНИИ С Н<sub>2</sub>-О<sub>2</sub> ТВЁРДОПОЛИМЕРНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ С ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ Pt  
*Сударев Г.М., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.* ..... 160
76. СВЯЗЬ МЕЖДУ ГЛОБАЛЬНОЙ ПРОБЛЕМОЙ ДЕФИЦИТА ПРЕСНОЙ ВОДЫ И ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИЕЙ ВОДЫ  
*Шевдин А.А.* ..... 162

**ФИЗИКОХИМИЯ – 2020: XV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 4-11 декабря, 2020. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2020. – 175с. ISBN 978-5-4465-3105-9**

ISBN 978-5-4465-3105-9



Подписано в печать 25.12.2020  
Формат 60х84/16

Усл. печ. л. 13,78. Тираж 30 экз.  
Заказ № 32

Отпечатано в Федеральном  
государственном бюджетном учреждении науки  
Институте физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук