

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

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

**ФИЗИКОХИМИЯ – 2022**

**5-9 декабря 2022**



**Тезисы докладов**



*Москва*



**Минобрнауки России**

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

**XVII КОНФЕРЕНЦИЯ  
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ  
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН  
«ФИЗИКОХИМИЯ – 2022»**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

**5 – 9 ДЕКАБРЯ 2022  
г. МОСКВА**

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 – 2022: XVII Конференция молодых ученых,  
аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 5 – 9 декабря, 2022. *Сборник тезисов  
докладов.* — М.: ИФХЭ РАН, 2022. – 240 с.

ISBN 978-5-00202-295-3

Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов – ежегодное научное мероприятие, организуемое и проводимое Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук. 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 защита от нее, электрохимия, защитные покрытия, кристаллизация, радиохимия и химия высоких энергий.

Сборник включает тезисы устных докладов, а также публикации 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.

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.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Для широкого круга специалистов научно-исследовательских групп, организаций, молодых ученых, аспирантов и студентов, занимающихся исследованиями в области физической химии.

*Научное издание*

Подготовка материалов: *Т.А. Кулькова*

Дизайн обложки: *Н.А. Поляков*

Печать: *Д.Н. Тюрин*

ISBN 978-5-00202-295-3

© Авторы научных статей, 2022

© ИФХЭ РАН

## **Организаторы конференции**

Дирекция ИФХЭ РАН  
Ученый совет ИФХЭ РАН  
Совет молодых ученых ИФХЭ РАН

## **Председатель конференции**

академик РАН А.Ю. Цивадзе

## **Заместители председателя**

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



**«ОБЪЕДИНЕННАЯ СЕКЦИЯ КАНДИДАТОВ НАУК»**

*Председатель секции –  
д.х.н. М.А. Калинина*

*Ученый секретарь –  
Т.А. Кулькова*



УДК 544.653

**ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА Pd-  
Mo, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ <sup>1</sup>****Жуликов В.В.<sup>1,2</sup>, Кузнецов В.В.<sup>2</sup>, Подловченко Б.И.<sup>3</sup>**<sup>1</sup>ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;<sup>2</sup>ФГБОУ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9;<sup>3</sup>ФГБОУ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия  
119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1.e-mail: [vladimirzh91@gmail.com](mailto:vladimirzh91@gmail.com)

Методом электроосаждения получены покрытия Pd-Mo на основах из стеклоуглерода. Изучено влияние молибдена на анодное поведение полученных осадков. Введение молибдена в осадки палладия приводит к увеличению их каталитической активности по отношению к реакции окисления метанола.

PdMo deposits are obtained by electrodeposition on glassy carbon electrodes. The effect of molybdenum inclusion into the deposits on their anodic dissolution is studied. The addition of molybdenum to palladium deposits causes an increase in the activity in the methanol oxidation reaction.

Наноструктурированные электрохимические сплавы Pd-Mo являются перспективными катализаторами для реакций электрохимического выделения и окисления кислорода, а также для процессов окисления некоторых низкомолекулярных органических соединений, таких как метиловый спирт и муравьиная кислота [1]. Одной из основных трудностей при применении катализаторов на основе сплавов палладия с неблагородными металлами в качестве электродного материала выступает их невысокая коррозионная устойчивость [2]. Целью данного исследования выступало изучение структуры, состава, электрокаталитических свойств и коррозионного поведения сплавов Pd-Mo, полученных методом электроосаждения из ацетатного электролита, а также установление механизма процесса селективного растворения палладия из полученных осадков. Электроосаждение сплавов было проведено на стеклоуглеродные основы из электролита, содержащего 2 ммоль/л PdCl<sub>2</sub> и 3,5 ммоль/л. (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>. Процесс осаждения покрытий проводили в гальваностатическом режиме при катодной плотности тока 250 мА/см<sup>2</sup>.

Установлено, что полученные сплавы обладали компактной микроструктурой и содержали от 20 до 22 ат.% молибдена. Согласно

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, проект № 19-03-00309.



данным РФЭС, палладий в полученных сплавах присутствует преимущественно в нулевой степени окисления, молибден – в степенях окисления 0, +5. Коррозионные свойства сплавов были изучены методами линейной и циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от 0,3 до 1,25 В (ОВЭ) в 0,5 М водном растворе  $H_2SO_4$  с последующим анализом полученных растворов методом ИСП-МС. Обнаружено, что введение молибдена в электролитические осадки палладия приводит к снижению скорости его селективного растворения в 1,5-2 раза, в зависимости от режима поляризации электрода. Обнаружено, что скорость селективного растворения молибдена из полученных сплавов в среднем в 10 раз ниже, чем палладия. Данное явление может быть связано с высокими величинами энергии связи Pd-Mo, а также со специфическим электрохимическим поведением оксидов молибдена в исследуемой области потенциалов. На основании кулонометрического анализа поляризационных кривых и химического анализа рабочих растворов после коррозионных испытаний установлено, что процесс растворения палладия протекает по электрохимическому механизму, преимущественно на участках поверхности электрода, не занятых адсорбированными атомами кислорода. Аналогичные результаты были получены в работах [3,4] для сплавов Pd-Cu и Pd-Pb

Изучена электрокаталитическая активность сплава Pd-Mo по отношению к реакциям окисления муравьиной кислоты и метилового спирта в 0,5 М водном растворе  $H_2SO_4$ . Установлено, что легирование молибденом электролитических осадков палладия приводит к снижению их электрокаталитической активности по отношению к реакции окисления муравьиной кислоты. Обнаружено, что полученные покрытия Pd-Mo обладают высокой электрокаталитической активностью по сравнению с палладием по отношению к реакции окисления метилового спирта. Данные явления обусловлены высоким химическим сродством молибдена к кислороду.

#### Литература

1. Antolini E. // Energy Environ. Sci. 2009. №2 P. 915–931.
2. Grden M., Łukaszewski M., Jerkiewicz G., Czerwinski A. // Electrochimica Acta. 2008. V. 53. P. 7583–7598.
3. Podlovchenko B.I., Gladysheva T.D., Maksimov Yu.M., Volkov D.S. // J. Solid State Electrochem. 2020. V.24. P.1439-1444.
4. Podlovchenko B.I., Maksimov Yu.M., Volkov D.S., Evlashin S.A. // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 858. P. 1–9.

УДК 544.77

**СБОРКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ ОКТАЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНА И  
ЕГО ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА НА ПОВЕРХНОСТИ  
ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖЕК<sup>1</sup>****Ермакова Е.В.<sup>1</sup>, Арсланов В.В.<sup>1</sup>, Бессмертных-Лемен А.Г.<sup>2,3</sup>**<sup>1</sup> *ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*<sup>2</sup> *Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, Université Bourgogne Franche-Comté, CNRS UMR 6302, 9 Avenue Alain Savary, BP 47870, Dijon 21078 CEDEX, France*<sup>3</sup> *Laboratoire de Chimie, UMR 5182, CNRS, ENS de Lyon, 46 allée d'Italie, CEDEX, 69364 Lyon, France**e-mail: [dr.evermakova@phyche.ac.ru](mailto:dr.evermakova@phyche.ac.ru)*

Представлена управляемая латеральным сжатием сборка организованных супрамолекулярных систем на основе октазамещенного порфирина и его цинкового комплекса на поверхности жидких и твердых подложек.

A lateral compression-controlled assembly of organized supramolecular systems based on octasubstituted porphyrin and its zinc complex on the surface of liquid and solid substrates is presented.

Способность порфиринов и их металлокомплексов формировать супрамолекулярные ансамбли с различной структурой позволяет использовать эти соединения в различных областях химии, биологии, медицины и техники. Упорядоченные ансамбли на основе порфиринов являются перспективными объектами для создания новых полифункциональных материалов. Особый интерес представляют порфирины, функционализированные периферийными фосфонат-содержащими заместителями в связи с тем, что фосфорильные группы склонны к образованию прочных координационных и водородных связей.

В данной работе исследованы свойства нового порфирина, функционализированного восемью полярными диэтоксифосфорильными группами в  $\beta$ -положениях тетрапиррольного макроцикла (ORPP), и его цинкового комплекса (ZnORPP) в монослоях Ленгмюра на поверхности жидких и твердых подложек.

Показано, что представленный в работе подход позволяет управлять ориентацией молекул в монослоях Ленгмюра на границе раздела воздух/вода с последующим переносом их на твердые подложки методом Ленгмюра-Шефера для получения организованных планарных систем с заданными структурными и оптическими характеристиками.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-73-00020.

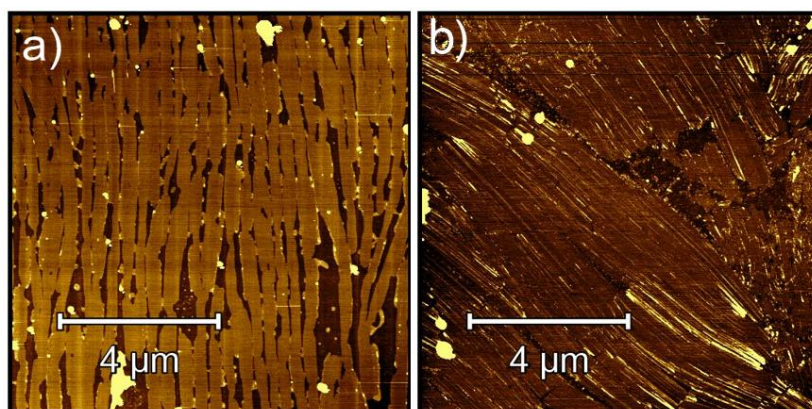


Рис. 1. АСМ микрофотографии однослойных пленок ЛШ **ORPP** (a) и **ZNOPPP** (b) на поверхности слюды

Исследованы структура, агрегационное поведение и физико-химические свойства порфиринов в монослоях Ленгмюра. Установлена зависимость оптических свойств порфиринов в монослоях от параметров молекулярной упаковки, заданной латеральным сжатием. Продемонстрировано, что структура предварительно организованных в монослоях супрамолекулярных систем, а также их оптические свойства сохраняются при переносе на твердые подложки методом Ленгмюра-Шефера, что подтверждается данными *in situ* УФ-видимой спектроскопии поглощения, методами микроскопии под углом Брюстера и атомно-силовой микроскопии (Рис. 1).

Таким образом, наличие фосфорильных групп на периферии макроцикла и металлоцентров различной природы позволяет не только создавать организованные супрамолекулярные ансамбли с разнообразной структурой, но и иммобилизовать такие системы на поверхность твердых подложек сохраняя оптические характеристики, заданные латеральным сжатием в монослоях Ленгмюра, что значительно расширяет практическое применение данных систем.

УДК 544.653

## ТИТАНАТ ЛИТИЯ ДОПИРОВАННЫЙ НЕОДИМОМ КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

**Кузьмина А.А.<sup>1</sup>, Кулова Т.Л.<sup>1</sup>, Корнев П.В.<sup>2</sup>, Кошель Е.С.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

<sup>2</sup> ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова»,  
660123 Россия, Красноярск, Транспортный проезд, дом 1,г

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,  
119991 Россия, Москва, Ленинский просп., 31  
e-mail: [nyurka\\_92@mail.ru](mailto:nyurka_92@mail.ru)

Допирование титаната лития неодимом позволило получить улучшенные электрохимические характеристики, в частности, большую удельную ёмкость по сравнению с недопированными образцами анодного материала и более стабильное циклирование при разных токовых нагрузках.

Doping of lithium titanate with neodymium made it possible to obtain improved electrochemical characteristics, in particular, a higher specific capacity compared to undoped samples of the anode material and more stable cycling at different current loads.

В результате гальваностатических исследований образцов титаната лития допированного неодимом с разной степенью допирования установлено, что образцы способны к обратимому циклированию в диапазоне потенциалов от 0.01 до 3 В, причём наибольшей ёмкостью обладают образцы с содержанием неодима 0.5 и 1.0%.

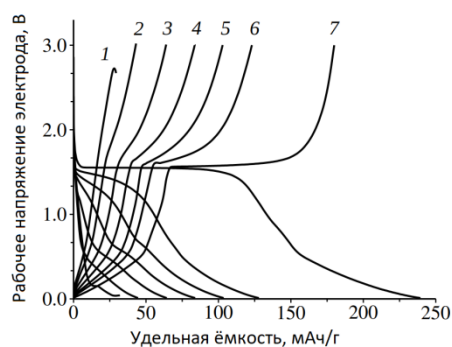


Рис. 1. Гальваностатические зарядные и разрядные кривые электрода на основе LTO-Nd 0.5 при разных плотностях тока: 1) 20С, 2) 10С, 3) 5С, 4) 2.5С, 5) 1.25С, 6) 0.625С, 7) С/8.

Показано, что по мере циклирования образцов со степенью допирования 0.5 уменьшается количество электричества в двухфазной области (Рис. 1), А количество электричества в диапазоне потенциалов от 0.01 до 1.55 В остаётся постоянным. Установлено, что общая необратимая ёмкость при всех плотностях тока более 100 мА/г практически исчезает. Электрохимическое поведение титаната лития допированного неодимом близко к поведению титаната лития допированного европием [1].

### Литература

1. Kornev P.V., Kulova T.L., Kuzmina A.A. [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry, 2022, vol. 96, pp. 435–441.

УДК 621.039.59

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМИЧЕСКАЯ  
УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ U(VI) И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ  
ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ<sup>1</sup>****Неволин Ю.М.<sup>1,2</sup>, Крот А.Д.<sup>1</sup>, Гербер Е.А.<sup>1</sup>, Аверин А.А.<sup>2</sup>, Тригуб А.Л.<sup>3</sup>,  
Бессонов А.А.<sup>2</sup>, Григорьев М.С.<sup>2</sup>, Федосеев А.М.<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119899, Москва, Ленинские горы 1-3,*<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект 31*<sup>3</sup>*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
123182, Москва, пл. Академика Курчатова 1  
e-mail: [somonka1@gmail.com](mailto:somonka1@gmail.com)*

В работе исследованы продукты осаждения U(VI) гидразином. Показано, что данные соединения представляют собой слои кислородных полиэдров U(VI) с пентагонально-бипирамидальным окружением, в пространстве между которыми заключены молекулы воды и гидразина. Нагрев данных соединений в инертной атмосфере сопровождается постепенным восстановлением U(VI) до U(IV).

In this work, the products of U(VI) precipitation by hydrazine were studied. It has been shown that these compounds are layers of U(VI) oxygen polyhedra with a pentagonal-bipyramidal environment, with water and hydrazine molecules in the space between them. Heating of these compounds in an inert atmosphere is accompanied by a gradual reduction of U(VI) to U(IV).

Гидразин и его производные ввиду высокого восстановительного потенциала могут выступать перспективными реагентами в низкотемпературных способах синтеза диоксидов актинидов и в процессах денитрации (удаления нитрат-ионов) при переработке радиоактивных отходов [1].

В ходе работы наноразмерные (10-90 нм) продукты осаждения уранилнитрата с гидразином общей формулой  $x\text{UO}_3 \cdot y\text{N}_2\text{H}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  были синтезированы и изучены с помощью различных лабораторных и синхротронных методов, предоставляющих возможность комплексного и последовательного исследования структуры продуктов осаждения и окислительно-восстановительных процессов, происходящих с ними при нагревании. Мотив структуры  $x\text{UO}_3 \cdot y\text{N}_2\text{H}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  – уранильные слои с молекулами воды и гидразина в межслоевом пространстве – был определен по данным порошковой рентгеновской дифракции,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-00138, <https://rscf.ru/project/21-73-00138/>. Термический анализ, колебательная спектроскопия и РФА измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

фотолюминесценции и спектроскопии КР. Согласно этим данным, продукт осаждения содержит кристаллические фазы со структурой, аналогичной полиуранатам аммония [2, 3], с несколько более короткой длиной связи U=O в катионе уранила,  $\sim 1.78 \text{ \AA}$ . Анализ области протяженной тонкой структуры спектра рентгеновского поглощения (EXAFS, extended x-ray absorption fine structure) подтвердил схожесть структуры со слоистой структурой минерала скупита. По данным ИК спектроскопии была определено, что преобладающей формой гидразина в  $x\text{UO}_3 \cdot y\text{N}_2\text{H}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  является форма нейтральной молекулы  $\text{N}_2\text{H}_4$ .

Для исследования окислительно-восстановительных процессов и структурных изменений во время термических превращений  $x\text{UO}_3 \cdot y\text{N}_2\text{H}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , был задействован термический анализ и методы с *in situ* нагревом: порошковая рентгеновская дифракция и спектроскопия рентгеновского поглощения на  $L_3$  крае урана. *In situ* измерения порошковой рентгеновской дифракции показали значительную аморфизацию  $x\text{UO}_3 \cdot y\text{N}_2\text{H}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  уже при нагреве до  $90^\circ\text{C}$ . Дальнейшее повышение температуры усиливает этот эффект, уменьшается межслоевое расстояние. При  $250^\circ\text{C}$  слоистая структура окончательно разрушается и образуется рентгеноаморфная фаза. Дальнейший нагрев приводит только к кристаллизации восстановленной фазы  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Данные рентгеновской дифракции по восстановлению урана подтверждаются спектроскопией рентгеновского поглощения. Совокупность данных позволяет предположить, что в качестве восстановителя при термолизе выступает не гидразин, а водород, выделяющийся в ходе разложения гидразина.

### Литература

1. Kulyako Y.M. et al. // Radiochemistry, 2010, **55**, 567-573.
2. Debets P.C., Loopstra B.O. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, **25**, 945-953.
3. Cordfunke E.H.P // J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, **32**, 3129-3131.

УДК 620.197.3

**ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ И СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ  
ПОКРЫТИЯ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ И  
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

**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)*

В работе продемонстрирован новый метод противокоррозионной защиты металлов, основанный на совместном применении супергидрофобных (СГФ) покрытий и ингибитора коррозии, введенного в коррозивную среду в небольшом количестве, которого самого недостаточно для эффективной защиты сплава без СГФ покрытия.

The paper discusses a new method of anticorrosive protection of metals based on the combined use of superhydrophobic (SHF) coatings and a corrosion inhibitor introduced into a corrosive medium in a low concentration.

Одним из перспективных методов защиты металлов и сплавов является применение СГФ покрытий [1], но быстрая потеря этих свойств защитными пленками, наличие в них небольших дефектов или локальное растворение (иногда даже при сохранении СГФ большей части поверхности) может существенно снизить их противокоррозионную эффективность, особенно в водных хлоридсодержащих растворах [2].

Анализ литературных данных по получению СГФ покрытий на поверхности металлов показал, что, к сожалению, исследователи часто практически не затрагивают аспекты, связанные с сохранением СГФ свойств во времени в водных растворах. В большинстве случаев, проявление и развитие коррозии на СГФ поверхностях во многом обусловлено как механическим разрушением пленки, так и деградацией её СГФ свойств, что снижает возможность применения таких покрытий на практике. В связи с этим изучение закономерностей совместного действия добавок ингибитора коррозии (ИК) и тонких защитных СГФ слоев на металлах может стать очень важным для практики противокоррозионной защиты. Такая комбинация способна предоставить возможность решить проблему долговечности СГФ и противокоррозионных свойств ультратонких покрытий.

Оценка защитных свойств и стабильности СГФ покрытий на поверхности алюминиевого сплава Ад31 после добавок ИК проводилась с использованием традиционных коррозионных и электрохимических методов, а именно испытаний СГФ образцов при погружении их в водные

хлоридсодержащие растворы и поляризационные измерения при катодной и анодной поляризации электродов.

Обработка текстурированной лазером поверхности алюминиевого сплава этанольным раствором 0,010 М стеариновой кислоты формирует покрытие с высоким значением контактного угла смачивания поверхности водой ( $\Theta_c$ ) = 159°, его устойчивость в 0,05 М NaCl, если судить по первым очагам коррозии ( $\tau_{кор} = 3$  суток).

Использование некоторых неорганических ИК ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $CeCl_3$ ) оказывается достаточно эффективно. Добавка 1,0 мМ  $K_2Cr_2O_7$  приводит к увеличению  $\tau_{кор}$  до 18 сут, а сохранение образцом СГФ свойств наблюдается через 25 суток. Добавка  $CeCl_3$  в 0,05 М NaCl также позволяют существенно повысить устойчивость СГФ слоев. При  $C_{ин} = 1,0$  мМ первые проявления коррозии наблюдаются через 30 суток испытаний, что выше, чем для необработанного сплава Ад31 без ИК в растворе в 120, и 36 раз в ингибированном растворе.

Таким образом, впервые нами продемонстрирован новый метод противокоррозионной защиты, основанный на совместном применении СГФ покрытий и ИК, введенного в коррозионную среду в небольшом количестве, которого самого недостаточно для эффективной защиты сплава без СГФ покрытия. Он не только более безопасен с экологической точки зрения благодаря существенному снижению  $C_{ин}$  и существенно повышает коррозионную стойкость алюминиевых сплавов Ад31 в водных хлоридных растворах, но и сохраняет СГФ свойств поверхности более длительное время. Реализация такого подхода интересна с научной точки зрения и весьма актуальна для практики, поскольку может существенно расширить область применения СГФ покрытий для защиты металлов от коррозии.

### Литература

1. Zhang D., Wang L., Qian H., Li X. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // J. Coat. Technol. Res. 2016. Vol. 13. P. 11–29.
2. Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Grafov O.Yu., Kuznetsov Yu.I. Stability of superhydrophobic layers formed by organic acids on the surface of aluminum alloy 6063 // Coatings. 2022. Vol. 12 (10). 1468.



УДК 544.23.022

**СТРУКТУРНАЯ И РЕЛАКСАЦИОННАЯ  
МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ****Шатохина С.А., Ломовской В.А.**

*Лаборатория структурообразования в дисперсных системах Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук, 119071, РФ, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; e-mail: svetlanka.mazurina@mail.ru*

В работе рассматривается экспериментальное исследование и теоретический анализ всех возможных локальных диссипативных процессов, приводящих к локальной неупругости и снижению упругих свойств полимерной системы в целом, наблюдаемых в широком интервале температур от  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$  по спектрам  $\lambda=f(T)$  и температурным зависимостям  $\nu=f(T)$  для ПЭВП и ПЭНП.

The paper considers an experimental study and theoretical analysis of all possible local dissipative processes leading to local inelasticity and a decrease in the elastic properties of the polymer system as a whole, observed in a wide temperature range from  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$  according to the spectra  $\lambda=f(T)$  and temperature dependences  $\nu=f(T)$  for HDPE and LDPE.

Исследование явлений неупругости по спектрам внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  и температурным зависимостям частоты свободного затухающего крутильного колебательного процесса  $\nu = f(T)$ , возбуждаемого в образцах полиэтилена низкой и высокой плотности, а также различной степени кристалличности, показали, что данная полимерная система характеризуется несколькими областями локальной неупругости. На спектре  $\lambda = f(T)$  эти области характеризуются пиками локальных диссипативных потерь различной интенсивности, а на зависимостях  $\nu = f(T)$  - аномальным изменением частоты колебательного процесса (рис. 1 а, б).

Наиболее интенсивные локальные диссипативные процессы, обнаруженные на спектре ( $\beta, \alpha$  и  $\beta_k$ ):  $\beta$ -процесс связан с подвижностью звеньев цепи в аморфной фазе,  $\alpha$ -процесс связан с сегментальной подвижностью в аморфной фазе и межфазном слое,  $\beta_k$  - связан с подвижностью проходных цепей + колебания участков цепей в кристаллической фазе.

У ПЭНП в области температур от  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$  отчетливо наблюдаются пики потерь; в то время, как у ПЭВП они, по-видимому, поглощаются низкотемпературной ветвью  $\beta_k$ -процесса. Данные пики потерь нами обозначены на спектре как  $\alpha$ -,  $\alpha_1$ -,  $\alpha_2$ - и  $\alpha_3$  - процессы и связаны данные пики с сегментальной подвижностью. Благодаря спектрам ПЭНП представляется возможным наблюдать данные пики, провести их разделение (в первом приближении) и определить их физико-механические характеристики из экспериментальных данных.

Все эти процессы связаны с подвижностью элементов определенных структурно-кинетических подсистем, в совокупности образующих исследуемую аморфно-кристаллическую систему ПЭ (рис. 2).

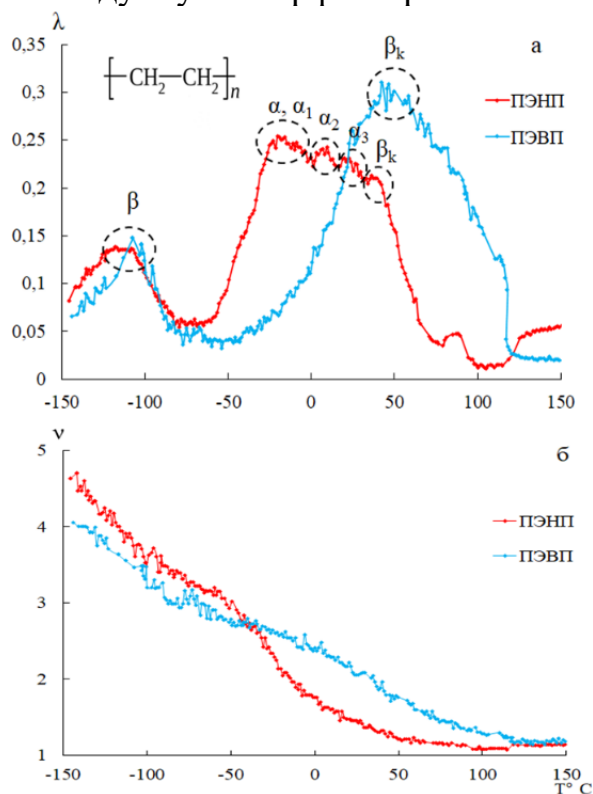


Рисунок 1. Спектры внутреннего трения (а) и частоты свободно-затухающего колебательного процесса (б) как функции температуры для ПЭНП и ПЭВП;  $\lambda$  – логарифмический декремент,  $\nu$ , Гц – частота затухающего колебательного процесса.

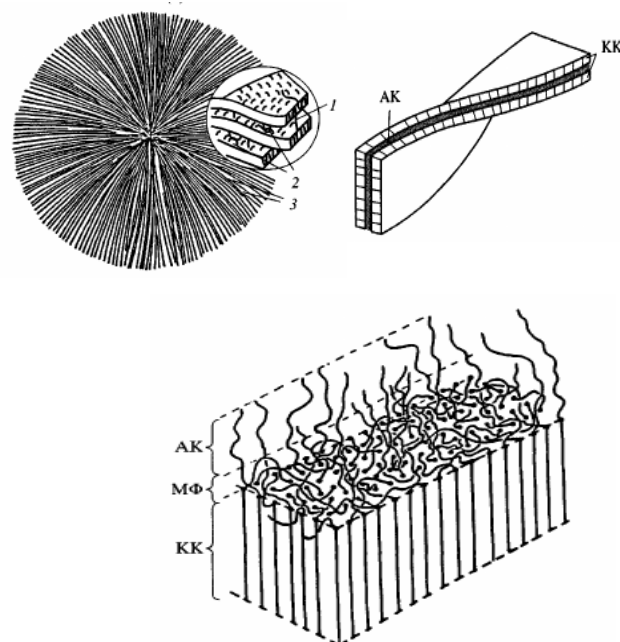


Рисунок 2. Морфология сферолита ПЭ. 1 — вытянутая проходная цепь, 2 — межкристаллитные зацепления, 3 — точки разветвления ламелей и фрагмент ламели, скрученной вдоль длинной оси

Кроме того, и  $\alpha$ - и  $\beta_k$ - диссипативные процессы являются сложными, налагающимися друг на друга. Они вызваны одними и теми же структурными элементами, расположенными в различных структурно-кинетических подсистемах. Таким образом, имеет место существенная локальная структурная и релаксационная микронеоднородность при выведении всех структурно-кинетических подсистем из состояния термодинамического и механического равновесия. Поэтому в данной работе определяются все физико-механические и физико-химические характеристики всех выделяемых из общего пика потерь составляющих и проводится теоретический анализ их структурного происхождения.

#### Литература

1. Бартнев Г. М., Бартенева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия, 1992. 383 с.
2. Марихин В. А., Берштейн В. А., Егоров В. М., Мясникова Л. П. Термодинамические характеристики ламелей и их поверхности в блочном полиэтилене по данным дифференциальной сканирующей калориметрии // Высокомогл. Соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1983 – 1990.



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

*Председатель секции –  
академик А.Ю. Цивадзе*

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



УДК 532.13

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОБЛАСТИ ЛОКАЛЬНОЙ НЕУПРУГОСТИ  
В ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНЕ****Ломовской В.А.<sup>1</sup>, Шатохина С.А.<sup>1</sup>, Алехина Р.А.<sup>1,2</sup>, Славкина В.Э.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук, 119071, РФ, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ" (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ), 109428, РФ, г. Москва, 1-й Институтский проезд, дом 5  
e-mail: [rioraya9@gmail.com](mailto:rioraya9@gmail.com)

В данной работе были впервые получены релаксационные спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости для полиоксиметилена методом свободно-затухающих крутильных колебаний. Проведен расчет физико-механических и физико-химических характеристик для выявленных пиков диссипативных потерь.

Полиоксиметилен (ПОМ)  $(-CH_2-O-)_n$  — относится к классу гетероцепных простых полиэфиров с высокой степенью кристалличности. Для исследования была выбрана литьевая марка ПОМ 27, предназначенная для изготовления деталей сложной конфигурации с тонкими стенками (червячные передачи, втулки, подшипники скольжения, ролики, зубчатые колеса).

Для исследования реакции всех структурных элементов исследуемого образца в широком температурном интервале было использовано устройство маятникового типа [1]. Данное устройство позволяет определить локальные диссипативные процессы в широком температурном интервале. Исследуемый образец имеет прямоугольное поперечное сечение с геометрическими параметрами 65\*5\*2 мм. Полученные экспериментальные результаты, а именно спектры внутреннего трения  $\lambda=f(T)$  и температурные зависимости частоты  $\nu=f(T)$  свободно-затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемом образце, показал, что на спектре  $\lambda=f(T)$  имеется два локальных диссипативных процесса различной интенсивности и расположенных в различных интервалах температур. При этом каждому локальному диссипативному процессу на спектре  $\lambda=f(T)$  соответствует anomальное изменение частоты на зависимости  $\nu=f(T)$  (рис. 1), проявляемое в том же интервале температур, что и пики на спектре внутреннего трения.

Предполагаемый механизм возникновения диссипативных процессов для пика внутреннего трения при 118 С является деполимеризация полиоксиметилена, протекающая как реакция первого порядка, путем последовательного отщепления звеньев формальдегида от полуацетального конца макромолекулы, которая начинается с 90 °С. Реакция термического разложения полиформальдегида протекает в твердой фазе или в расплаве, причем газообразные быстро удаляются из

образца [2]. При 160 °С полимер расплавляется и переходит вязкотекучее состояние. На температурно-частотной зависимости в области температур проявления обнаруженных пиков диссипативных потерь наблюдается anomальное изменение частоты свободно-затухающего колебательного процесса.

Механизм внутреннего трения определяется по anomальному изменению частоты колебательного процесса. В данном эксперименте anomальное изменение частоты позволяет рассчитать дефект модуля процесса. Величина и знак дефекта модуля процесса показывает, что механизмом обоих процессов является релаксационный механизм.

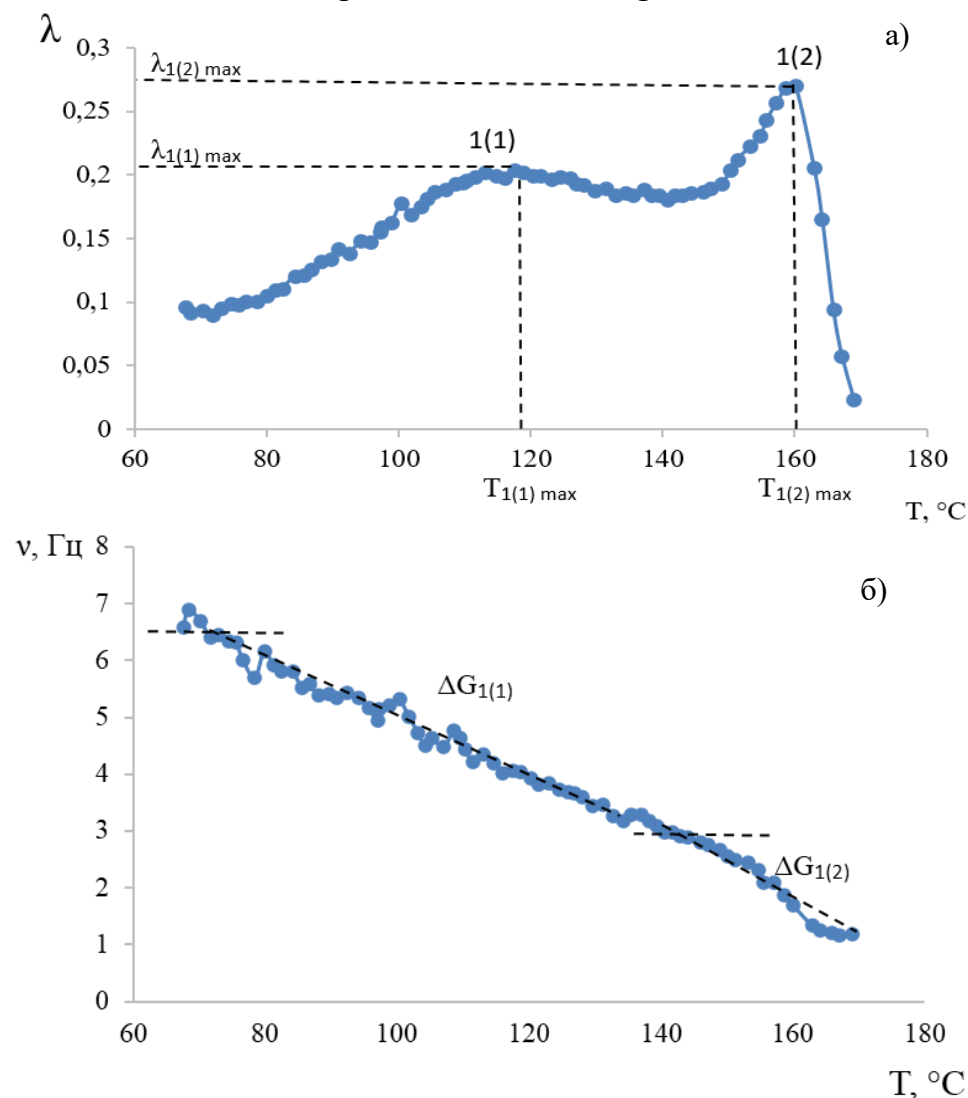


Рисунок 1. Зависимость логарифмического декремента (а) и частоты (б) свободно-затухающего колебательного процесса от температуры.

### Литература

1. Ломовской В. А. Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы, строения и структуры // Научное приборостроение. 2019, том 29, № 1, С. 33–46.
2. Ениколопян Н.С Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. Москва: Химия, 1968.

УДК 541.183.022

## РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТА САМАРИЯ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЁНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ<sup>1</sup>

**Аракчеев А.В.<sup>1,2</sup>, Куцыбала Д.С.<sup>2</sup>, Мартынов А.Г.<sup>2</sup>, Селектор С.Л.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Миусская площадь 9, 125047

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Ленинский проспект 31к4, 199071;  
e-mail: [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)

В работе исследованы редокс-изомерные превращения краун-замещённого бис-фталоцианината самария, индуцированные сменой локального окружения (переходом от раствора в хлороформе к границе раздела воздух/вода) или УФ-облучением монослоя на воде и на твёрдой подложке.

In this work, the redox-isomeric transformations of crown-substituted samarium bis-phthalocyaninate induced by change in the local environment (transition from the solution in chloroform to air/water interface) or by UV-irradiation of the monolayer on water and on a solid substrate were studied.

Редокс-изомерия – явление, которое может стать фундаментальной основой для создания перспективных устройств молекулярной электроники, так как при его реализации происходит обратимое переключение комплекса металл-лиганд между двумя стабильными состояниями. Требуемая упорядоченная структура материала для таких устройств может быть получена с помощью технологии формирования ультратонких плёнок методом Ленгмюра-Блоджетт.

В данной работе продемонстрирована возможность редокс-изомеризации бис-[тетра-(15-краун-5)-фталоцианината] самария при переходе из раствора на границу раздела воздух/вода, а также при УФ-облучении его монослоя на воде и на твёрдой подложке. Показано, что в процессе

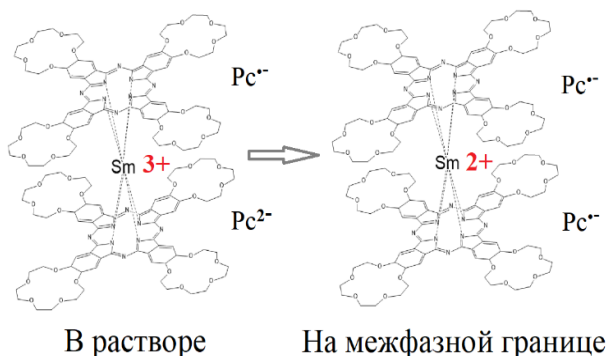


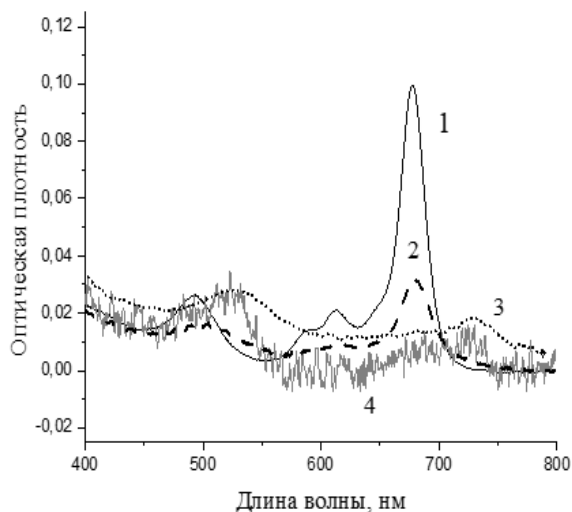
Рис. 1 Схематичное изображение редокс-изомерного превращения  $\text{Sm}[(15\text{-C-5})_4\text{Pc}]_2$

испарения растворителя и растекания исследуемого комплекса по поверхности воды происходит эволюция спектра поглощения монослоя, связанная с внутримолекулярным переносом электрона с лиганда на металлоцентр (рис. 1). При этом степень окисления иона самария снижается:  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ . Факт редокс-изомерного переключения бис-фталоцианината самария был зафиксирован в монослоях комплекса на поверхности воды с

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ: грант №19-73-20236.



помощью *in situ* спектроскопии поглощения при отражении на основании аналогии наблюдаемых изменений с изменениями спектров бис-фталоцианината европия, для которого изменение валентного состояния в таких же условиях было доказано с помощью спектроскопии XANES. Интересно, что при длительной (30 мин.) выдержке монослоя комплекса самария при давлении 30 мН/м происходит частичный обратный редокс-изомерный переход. Кроме того, впервые обнаружено, что обратимое редокс-изомерное превращение комплекса в монослое на границах раздела воздух/вода и воздух/твёрдое тело может быть реализовано под действием УФ-облучения. При этом степень окисления металлоцентра комплекса повышается:  $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ .



$\text{Sm}[(15\text{-C-5})_4\text{Pc}]_2$  в видимом диапазоне 1 – раствора в хлороформе, 2 – плёнки, полученной методом полива, 3 – в монослое на границе раздела фаз воздух/вода при давлении 10 мН/м, 4 – ПЛБ, перенесённая при 10 мН/м, на кварцевой подложке

При этом степень окисления металлоцентра комплекса повышается:  $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ . Во время УФ-облучения монослоя на поверхности воды при высоком значении поверхностного давления (30 мН/м), когда плоскости фталоцианиновых макроциклов ортогональны поверхности субфазы, был зафиксирован фото-механический эффект – падение поверхностного давления на 4 мН/м, что связано с изменением ионного радиуса металлоцентра и, соответственно, межпалубного расстояния в комплексе в результате редокс-изомерного превращения.

В работе показана возможность получения ультратонких плёнок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) исследуемого соединения на твёрдой

положке с заданным редокс-изомерным состоянием комплекса, что было подтверждено с помощью UV-Vis спектроскопии поглощения (рис. 2), циклической вольтамперометрии и спектро-электрохимических исследований. Циклическая вольтамперограмма ПЛБ, перенесённой при 30 мН/м (предположительно – комплекс с  $\text{Sm}^{+3}$ ) содержит 2 катодных и 2 анодных пика, что является классической картиной для ЦВА бис-фталоцианинатов 3-валентных лантанидов. В то же время ЦВА ПЛБ, перенесённой при 10 мН/м (предположительно – комплекс с  $\text{Sm}^{+2}$ ), содержит дополнительные катодный и анодный пики, что говорит о возникшей дополнительной возможности окисления данного комплекса по металлоцентру при переходе к новому редокс-изомерному состоянию. Необходимо отметить, что стационарные потенциалы ПЛБ, сформированных при разном поверхностном давлении, различны. Более того, УФ-облучение плёнки комплекса  $\text{Sm}^{2+}((\text{PcR}_4)^-)_2$  приводит к сдвигу стационарного потенциала к его значениям для ПЛБ изомера с трёхвалентным металлоцентром.

УДК 621.039.543.7

**НОВЫЕ ЛИТИЙ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ И  
РАЗРАБОТКА СПОСОБА ВЫДЕЛЕНИЯ ЛИТИЯ<sup>1</sup>****Бездомников А.А., Баулин В.Е., Демина Л.И., Костикова Г.В.,  
Баулин Д.В., Цивадзе А.Ю.**

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

Рассчитаны структурно-энергетические параметры комплексов щелочных металлов с рядом ортозамещенных фенолов. Изучена экстрагирующая способность рассматриваемых ортозамещенных фенолов. Детально изучены экстракционные характеристики наиболее литий-селективных ортозамещенных фенолов и на их основе разработан способ выделения лития.

Structural and energy parameters of alkali metal complexes with a series of ortho-substituted phenols were calculated. Extraction ability of the ortho-substituted phenols under consideration has been studied. Extraction characteristics of the most lithium-selective ortho-substituted phenols have been studied in detail and a process of lithium extraction has been developed on their basis.

Последние годы литий всё чаще называют новым золотом [1] или новой нефтью [2], в связи с новым энергопереходом и с взрывным спросом на литий-ионные аккумуляторы [3,4]. Основным источником лития долгое время являлись минеральные месторождения (сподумен, лепидолит и т.д.), однако эти запасы очень ограничены [5] и требуют крайне энергозатратных, неэкологичных процессов переработки [6]. Главенствующую роль в качестве источников лития приобретают водные рассолы (морская вода, соленые озёра, геотермальные воды) из-за их доступности и неограниченных запасов [5]. Большая часть природных рассолов содержит литий в низких концентрациях и крайне высокие концентрации Na, K, Mg и Ca, из-за чего реализация классических процессов карбонатного осаждения лития требует предварительного концентрирования лития и удаления сопутствующих ионов, что является неоправданно дорогим для большинства климатических зон (за исключением аридного климата).

В качестве альтернативы классическим процессам извлечения лития из рассолов можно рассматривать методы жидкостной экстракции, благодаря своей высокой производительности, низкой стоимости и возможности масштабировать процесс. Однако, из-за особенности химии лития спектр литий-селективных экстрагентов ограничен. Большая часть

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2020-782).

известных экстрагентов проявляет либо низкую эффективность, либо имеют крайне высокую стоимость.

Нами был предложен ряд новых литий-селективных экстрагентов, которые были изучены различными методами. Также были изучены экстракционные характеристики этих соединений, на основе наиболее селективного экстрагента была разработана и оптимизирована экстракционная система выделения лития из щелочных растворов. Для полученной системы была предложена и смоделирована принципиальная технологическая схема извлечения лития, которая показала высокую эффективность.

### Литература

1. *Tarascon J.-M.* Is lithium the new gold? // *Nat. Chem.* 2010. Vol. 2, № 6. P. 510–510.
2. Root A. Elon Musk: ‘Lithium Batteries Are the New Oil’ [Electronic resource] // *Barron’s*. 2022. URL: <https://www.barrons.com/articles/tesla-elon-musk-energy-batteries-51657745667>.
3. *Li H. et al.* Improving China’s Global Lithium Resource Development Capacity // *Front. Environ. Sci.* 2022. Vol. 10.
4. *Altıparmak S.O.* China and Lithium Geopolitics in a Changing Global Market // *Chinese Polit. Sci. Rev.* 2022.
5. *Kesler S.E. et al.* Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits // *Ore Geology Reviews*. Elsevier, 2012. Vol. 48. P. 55–69.
6. *Tadesse B. et al.* The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review // *Minerals Engineering*. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 131. P. 170–184.

УДК 546.05

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИКАТИОННЫХ  
ФТАЛОЦИАНИНОВ-ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ<sup>1</sup>****Бунин Д.А.<sup>1</sup>, Мартынов А.Г.<sup>1</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*<sup>2</sup>*ИОНХ РАН, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31**e-mail: [bunin\\_dm@mail.ru](mailto:bunin_dm@mail.ru)*

Описан синтез новых поликатионных фталоцианинов-фотосенсибилизаторов с различным положением аммонийных заместителей, демонстрирующих умеренную растворимость в воде и способных генерировать синглетный кислород в ДМСО с высокими квантовыми выходами. Для нескольких комплексов показана высокая фоточитотоксичность против клеточных линий MCF-7 и фибробластов.

We report the synthesis of new polycationic phthalocyanine photosensitizers with different substitution patterns, that exhibit moderate solubility in water and can generate singlet oxygen in DMSO with high quantum yields. High photocytotoxicity against MCF-7 cell lines and fibroblasts was shown for several complexes.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) рассматривается как перспективный способ борьбы с онкологическими заболеваниями и бактериальными поражениями. В ходе ФДТ после накопления фотосенсибилизатора в очаге поражения и его облучения светом с подходящей энергией происходит перенос энергии триплетного состояния фотосенсибилизатора на молекулу кислорода, что приводит к генерации синглетного кислорода – сильного окислителя, разрушающего биомолекулы [1].

Фталоцианины (Pc) рассматриваются как один из наиболее перспективных классов фотосенсибилизаторов из-за высоких квантовых выходов генерации синглетного кислорода  $\Phi(^1O_2)$ . Однако фталоцианины сильно подвержены агрегации в биологических средах, что снижает их фотодинамическую эффективность, поэтому для применения фталоцианинов в ФДТ необходимо введение солюбилизующих заместителей. Фотосенсибилизаторы с катионными заместителями менее подвержены агрегации в зависимости от pH среды, чем их аналоги с анионными заместителями и показывают более высокие  $\Phi(^1O_2)$  [2].

Ранее нами была разработана новая синтетическая стратегия получения катионных фталоцианинов с применением реакции восстановительного аминирования (Рис. 1) [3]. С использованием разработанного подхода нами была получена серия поликатионных фталоцианинов **Pc1–Pc5** с различным положением и количеством катионных заместителей.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 19-13-00410-П.

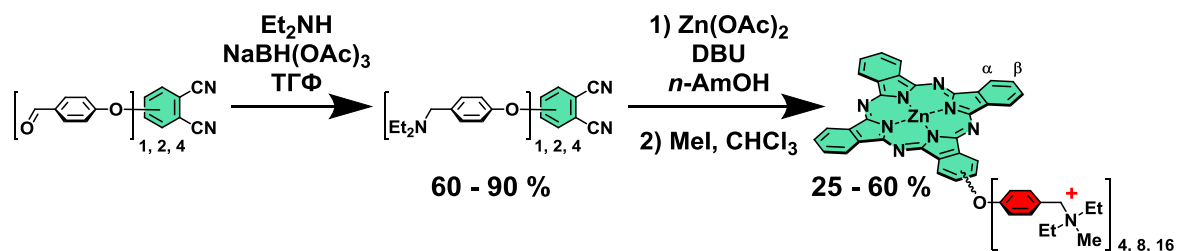


Рис. 1. Новая синтетическая стратегия получения катионных фталоцианинов.

С использованием электронной спектроскопии поглощения была исследована агрегация комплексов в водной среде (Рис. 2) и изучены закономерности изменения  $\Phi(^1O_2)$  (Рис. 3) в серии синтезированных соединений.

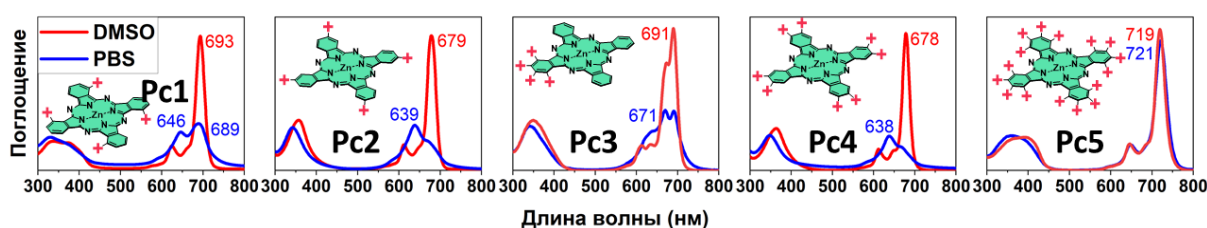


Рис. 2. Электронные спектры поглощения катионных фталоцианинов в ДМСО и в фосфатном буфере (PBS).

Показано, что  $\beta$ -замещенные комплексы **Pc2** и **Pc4** практически полностью агрегированы в водном растворе, тогда как наличие катионных заместителей в  $\alpha$ -положения фталоцианиновых макроциклов **Pc1**, **Pc3** и **Pc5** в значительной степени подавляет их агрегацию (Рис. 2). Все катионные комплексы демонстрируют высокие величины  $\Phi(^1O_2)$  в ДМСО (Рис. 3), наибольшие значения найдены для комплексов **Pc3** и **Pc4**.

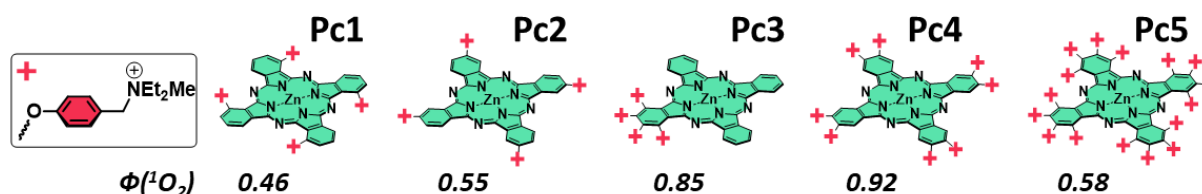


Рис. 3. Синтезированные поликатионные фталоцианины и их квантовые выходы генерации синглетного кислорода в ДМСО.

Кроме этого, показана высокая фотоцитотоксичность для комплексов **Pc1**, **Pc2** и **Pc4** против клеточных линий MCF-7 и фибробластов ( $IC_{50} < 100$  нМ, МТТ-тест), что в совокупности с высокими величинами  $\Phi(^1O_2)$  позволяет рассматривать их как потенциальные фотосенсибилизаторы для ФДТ.

### Литература

1. Xingshu Li et al. // Coord Chem Rev. 2019. 379, p. 147–160.
2. Kollar J. et al. // J Med Chem. 2020. 63(14), p. 7616–7632.
3. Bunin D. et al. // Dyes and Pigm. 2022. 207, p. 110768.

УДК 541.67

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ПРЕДСКАЗАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ В СИСТЕМЕ C-N-H И НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ИХ ХИМИЧЕСКОЕ РАЗНООБРАЗИЕ <sup>1</sup>

**Ванеева Е.Е.** <sup>1,2</sup>, **Лепёшкин С.В.** <sup>3</sup>, **Оганов А.Р.** <sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Российский Химико-Технологический Институт им. Д.И.Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;*

<sup>2</sup> *Сколковский Институт Науки и Технологий, 121205, г. Москва, Территория Инновационного Центра «Сколково», Большой бульвар д.30, стр.1;*

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

*e-mail: [e.vaneeva@skoltech.ru](mailto:e.vaneeva@skoltech.ru)*

В данной работе мы представили метод исследования C-N-H системы с помощью эволюционного алгоритма USPEX и нахождения локально устойчивых молекул. Проведенное сравнение полученных молекул со структурами, обнаруженными в межзвездном пространстве, подтвердило предсказательную силу данного метода.

In this work we demonstrate a method of investigation of the C-N-H system using the evolutionary algorithm USPEX and searching for locally stable molecules. The comparison of the obtained molecules with structures found in interstellar medium confirmed the predictive power of this method.

Молекулы, состоящие из атомов азота, углерода и водорода, проявляют большое разнообразие и являются одной из основных систем в химии. Молекулы C-N-H присутствуют в различных средах, в частности, множество таких молекул было обнаружено в межзвездной среде (см. Рис. 1) [1].

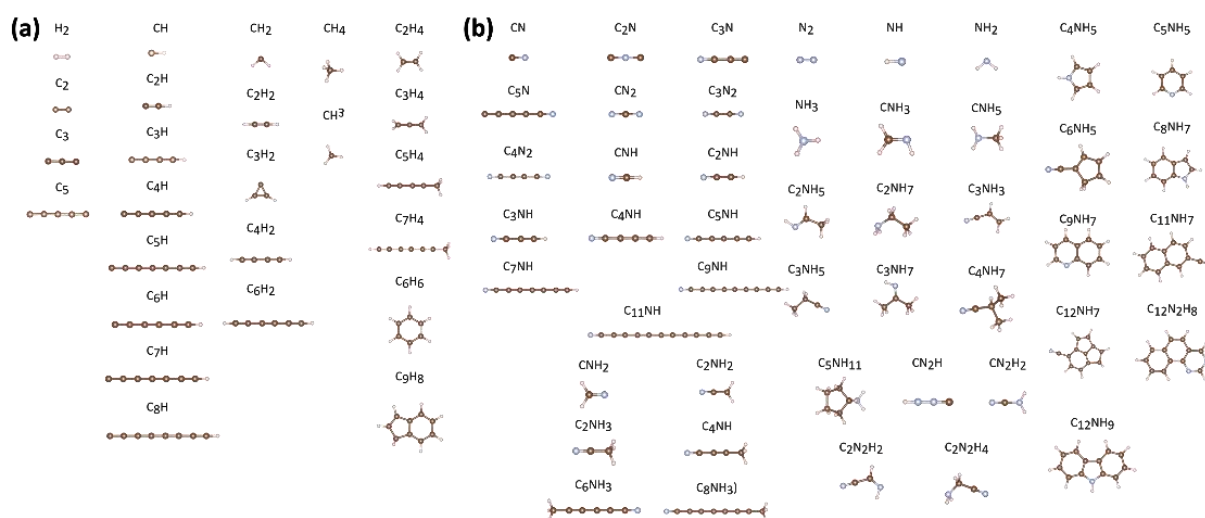


Рис. 1. C-H (a) и C-N-H (b) молекулы, зарегистрированные в межзвездном пространстве на 2022 год [1].

<sup>1</sup> Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского.

В настоящей работе с помощью эволюционного алгоритма USPEX [2] и DFT расчетов мы рассчитали структуры и энергии основных состояний  $C_mN_nH_k$  молекул в широком диапазоне составов:  $0 \leq m \leq 14, 0 \leq n \leq 2, 0 \leq k \leq 14$ .

Для оценки устойчивости и распространенности молекул мы использовали критерий локальной стабильности молекулы по отношению к ее соседям по составу, ранее предложенный для нанокластеров [2]. Для этого были вычислены производные полной энергии молекулы по числу атомов каждого типа:

$$\Delta_{SS}(\mathbf{v}) = 1/2(E(\mathbf{v}_S^+) + E(\mathbf{v}_S^-) - 2E(\mathbf{v}_S)), \quad (1)$$

где  $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3) = (m, n, k)$ ,  $\mathbf{v}_S^\pm = (v_1, \dots, v_S \pm 1, \dots, v_k)$ , и взята минимальная из них:  $\Delta_{\min}(m, n, k) = \min_S \{\Delta_{SS}(\mathbf{v})\}$ . Молекула стабильна, если обладает положительной величиной  $\Delta_{\min}$ . Такие молекулы можно также назвать «магическими» (по аналогии с нанокластерами), при столкновении им не выгодно обмениваться атомами, следовательно, со временем они могут накапливаться в данной среде. В случае C-N-H молекул системы с четным числом электронов являются более стабильными, поэтому необходимо также учитывать обмен  $H_2$  между молекулами.

Интерполированные значения функций  $\Delta_{\min}(m, k)$  представлены в виде карт стабильности (Рис. 2) для систем  $C_mH_k$  и  $C_mNH_k$ . Красные и желтые участки обозначают особенно стабильные («магические») молекулы. Можно заметить хорошую корреляцию стабильности молекул ( $\Delta_{\min}$ ) и наличия их в межзвездной среде [1].

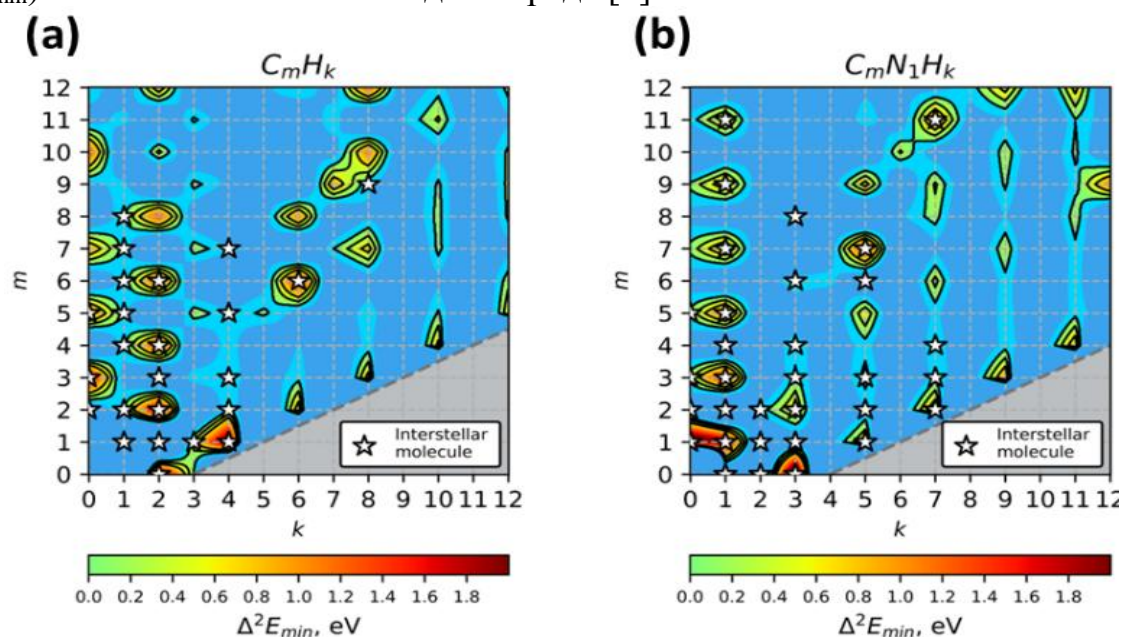


Рис. 2. Карты стабильности  $\Delta_{\min}(m, k)$  для систем  $C_mH_k$  (a) и  $C_mNH_k$  (b). Темно-голубой цвет показывает нестабильные молекулы ( $\Delta_{\min} \leq -0.3$  eV) и бледно-голубой цвет означает, что данные молекулы можно условно отнести к стабильным ( $-0.3 \leq \Delta_{\min} \leq 0$  eV).

Таким образом, на примере системы С-N-H, мы продемонстрировали метод, основанный на поиске оптимальных структур и вычислении минимальной второй производной энергии молекулы по составу. Данный подход позволяет предсказывать наличие или отсутствие данной молекулы в межзвездном пространстве.

### Литература

1. *McGuire, Brett A.* (2018). «2018 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules». *The Astrophysical Journal Supplement Series*. 239 (2).
2. *S. V. Lepeshkin, V. S. Baturin, Yu. A. Uspenskii, and Artem R. Oganov.* «Method for simultaneous prediction of atomic structure and stability of nanoclusters in a wide area of compositions». *J. Chem. Phys Lett.* 2019, 10, 102–106.



УДК 544.77

**КОМБИНАТОРНЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ  
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ГИБРИДНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ<sup>1</sup>****Гусарова Е.А.<sup>1,2</sup>, Звягина А.И.<sup>1</sup>, Александров А.Е.<sup>1</sup>,  
Аверин А.А.<sup>1</sup>, Тамеев А.Р.<sup>1</sup>, Калинина М.А.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4,<sup>2</sup> МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах,  
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1e-mail: [liisagus@mail.ru](mailto:liisagus@mail.ru)

Разработан комбинаторный подход к получению ультратонких гибридных материалов на основе оксида графена, 10,12-пентакозадиновой кислоты и производного перилена для применения в органической электронике.

A combinatorial approach to obtaining ultrathin hybrid materials based on graphene oxide, 10,12-pentacosadiynoic acid and perylene derivative for use in organic electronics was developed.

На сегодняшний день большое количество исследований посвящено получению ультратонких гибридных материалов на основе графена и их применению в катализе, сенсорике, оптоэлектронике и фотовольтаике. В данной работе был разработан комбинаторный подход к получению функционально различных двумерных гибридов с использованием одного исходного набора компонентов, включающего оксид графена (ОГ), периленовый хромофор (PDI-PA), полидиациетиленовое поверхностно-активное вещество (PDA) и нитрат никеля в качестве источника двухвалентных ионов. Компоненты были собраны с помощью водородных или координационных связей в слоистые покрытия толщиной 8-20 нм. Полученные гибридные наноматериалы были интегрированы в электронные устройства с общей архитектурой ИТО/гибридный материал/2-TNATA/Al. В зависимости от состава, гибриды придают полученным устройствам различные эксплуатационные характеристики. Сочетание оксида графена с фотоактивным полимером PDA привело к снижению контактного сопротивления в монослое ОГ за счет "залечивания" дефектов-пустот между нанолитами оксида графена. При этом нами было показано, что разделение электрон-дырочных пар на границе раздела ОГ/ PDA под действием электрического поля приводит к увеличению поверхностной электропроводимости материала на 6 порядков

---

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

до  $46,4 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  по сравнению с проводимостью индивидуальных компонентов [1].

Мы продемонстрировали, что сочетание оксида графена с полимером PDA в электронном устройстве обеспечивает появление фотоэлектрических свойств, в то время как добавление ионов никеля превращает гибрид в эффективные дырочно-транспортные слои. С другой стороны, сочетание двух хромофоров (PDA и PDI-PA) в одном материале приводит к получению многофункционального нанозлемента, который работает как нелинейный резистор, диод или фотодиод в зависимости от архитектуры устройства (рис. 1). Разработанный комбинаторный подход к получению нанозлемента на основе гибридных материалов может быть применен к различным органическим молекулам широкого класса, что открывает перспективы тонкого настраивания свойств электронных устройств.

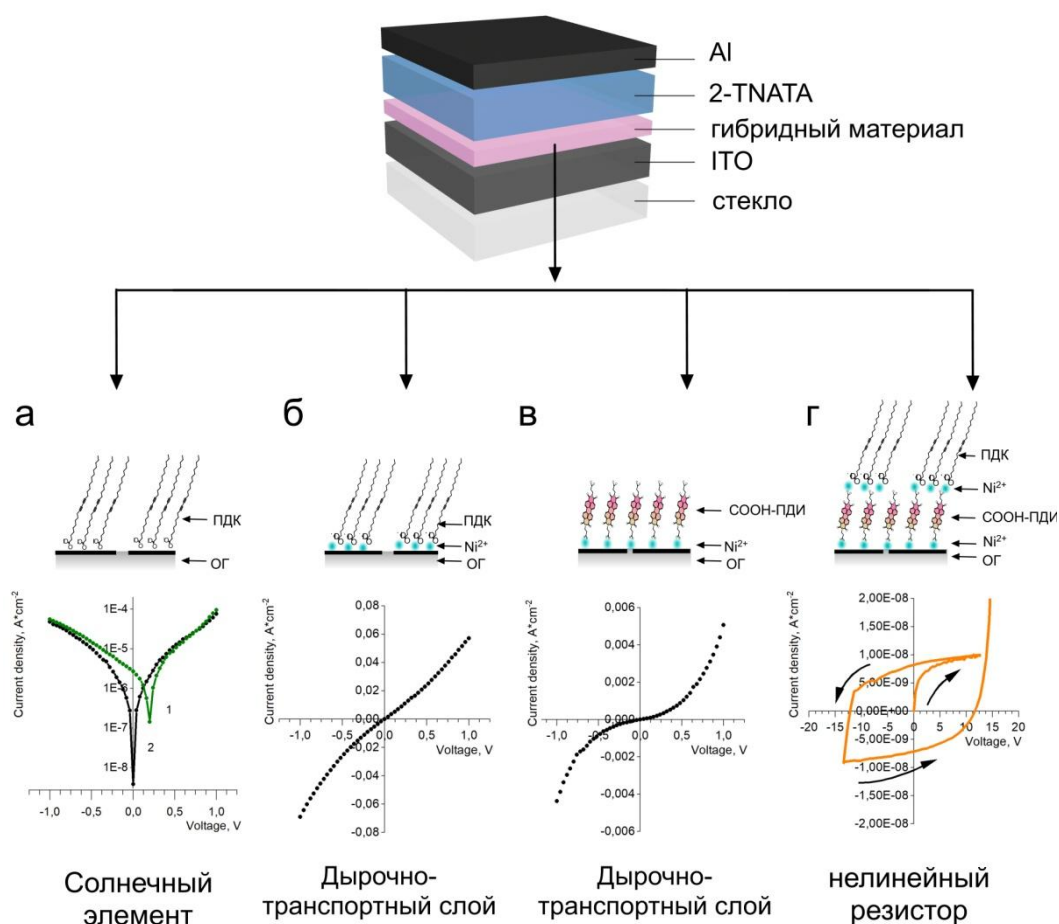


Рис. 1. Схематичное изображение структуры ячеек и их вольт-амперные характеристики.

### Литература

1. Gusarova, E.A.; Zvyagina, A.I.; Aleksandrov, A.E.; Kuzmina, N.V.; Shabatin, A.V.; Averin, A.A.; Tameev, A.R.; Kalinina, M.A. Colloid and Interface Science Com., **2022**, 46, 100575.

УДК 544.72

**ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЕВ ФОСФАТИДИЛХОЛИНА И  
СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ****Дегтярева В.А.<sup>1</sup>, Зайченко Н.Л.<sup>2</sup>, Любимов А.В.<sup>2</sup>, Райтман О.А.<sup>1,3</sup>**<sup>1</sup>*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9*<sup>2</sup>*ФИЦ ХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4*<sup>3</sup>*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4*

В работе изучены физико-химические свойства смешанных монослоев 1-пальмитоил-2-олеоил-sn-глицеро-3-фосфохолина (ПОРС) со спиросоединениями. Особый интерес представляют фотохромные спироциклические соединения, а именно возможность их использования для контроля эффективности и селективности функционирования различных биологических структур при помощи светового воздействия.

The article discusses the physicochemical properties of mixed monolayers of 1-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (POPC) with spirocompounds. Of particular interest are photochromic spirocyclic compounds, namely, the possibility of their use to control the efficiency and selectivity of the functioning of various biological structures by means of light exposure.

Молекулярные пленки биомолекул привлекают все больше внимания вследствие их активного использования исследователями в различных областях в качестве простых моделей клеточных мембран. К одной из актуальных задач химии относится модифицирование биологической мембраны таким образом, чтобы можно было управлять ее проницаемостью для облегчения доставки лекарственных препаратов в живую клетку.

Соединение должно встраиваться в структуру мембраны за счет химического сродства к ее компонентам, а также каким-либо образом влиять на проницаемость пленки. Дифильные спиросоединения, обладающие свойствами бистабильности, легко подвергаются фотоиндуцированной изомеризации между двумя термодинамически устойчивыми формами, которые существенно различаются по своим физическо-химическим свойствам. Кроме того, происходит структурная перегруппировка молекулы, приводящая к изменению ее объема. Таким образом, встраивание таких фоточувствительных молекул в структуру мембраны может обеспечить возможность управления ее проницаемостью с помощью световых воздействий. Изучение поведения смешанных мономолекулярных слоев на границе раздела вода-воздух позволяет сделать вывод об изменениях, происходящих в моделях биологических мембран при облучении. Таким образом, настоящая работа посвящена

исследованию физико-химических свойств монослоев Ленгмюра на основе фосфатидилхолина и дифильных спиросоединений.

Впервые сформированы мономолекулярные слои, содержащие в своем составе смеси 1-пальмитоил-2-олеоил-sn-глицеро-3-фосфохолина (POPC) со спиропираном (SP1) и спиронафтоксазином (SNO16), и проведено их сравнительное изучение. Такие пленки проявляют способность подвергаться обратимым фотохимическим превращениям. Для смесей POPC/SP1 и POPC/SNO16 характерно увеличение площади, приходящейся на одну молекулу при облучении монослоев ультрафиолетом с постепенным уменьшением fotocувствительности системы. Установлено, что эффективность спиропирана, тем больше, чем ниже его концентрация в смеси, а для спирооксазина наоборот, увеличение концентрации приводит к большему сдвигу средней молекулярной площади. Показано, что при облучении плотность молекулярной упаковки фосфатидилхолина увеличивается, в результате чего, пленка может переходить в кристаллическую фазу. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования спироциклических соединений в качестве молекулярных переключателей для управления проницаемостью мембран.

УДК 546.05; 544.032

## НОВЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТА ФОСФОРА (V)<sup>1</sup>

**Ефимова И.А.<sup>1</sup>, Сафонова Е.А.<sup>2</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>3</sup>**

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

<sup>2</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

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

e-mail: [kot-tlova@mail.ru](mailto:kot-tlova@mail.ru)

Впервые был получен комплекс тетрафенилпорфирина фосфора (V) с *n*-аминофенольными группами, координированными через атом О, в качестве аксиального лиганда  $[(\text{TPP})\text{P}(\text{p-O-Ph-NH}_2)_2]^+\text{Br}^-$ . Показана возможность переключения флуоресценции для данного комплекса в зависимости от pH среды.

A complex of phosphorus (V) tetraphenylporphyrinate with *p*-aminophenol groups coordinated through the O atom as the axial ligand  $[(\text{TPP})\text{P}(\text{p-O-Ph-NH}_2)_2]^+\text{Br}^-$  was obtained. The possibility of switching fluorescence for this complex depending on the pH of the medium is shown.

Поиск подходов к получению веществ с настраиваемыми свойствами является одним из важных направлений современной химии. Ранее было показано, что варьирование аксиальных лигандов позволяет управлять свойствами порфиринов фосфора (V) в зависимости от донорно-акцепторной природы заместителей [1]. Т.к. в зависимости от pH среды *n*-аминофенол может проявлять как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства, то было решено исследовать данный эффект на комплексе порфирина фосфора (V), содержащего в качестве аксиальной группы *n*-аминофенольный фрагмент.

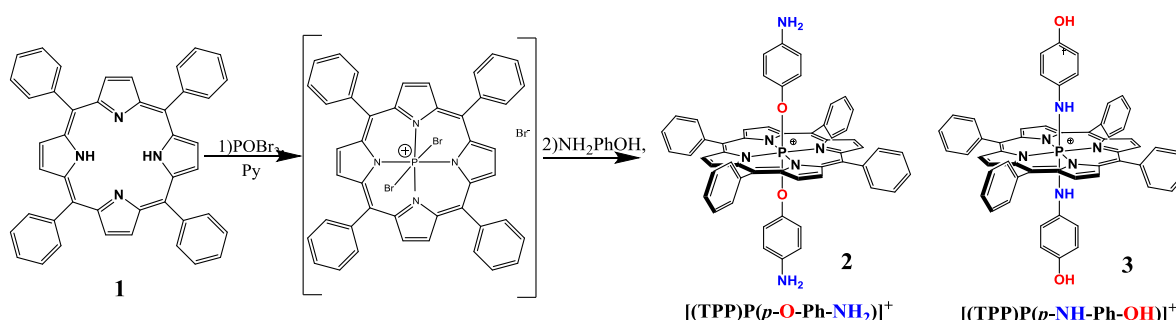


Рис. 1. Синтез порфирина фосфора (V) с *n*-аминофенольным лигандом

Для получения целевого комплекса, свободное основание тетрафенилпорфирина **1** вводили в реакцию с  $\text{POBr}_3$  в пиридине, для получения промежуточного дибром(тетрафенил)порфирина фосфора (V), к которому по завершению реакции добавляли *n*-аминофенол (рис. 1). В результате, после выделения была получена смесь продуктов,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда, проект № 22-23-01078.

отличающихся способом координации *n*-аминофенольного лиганда. В результате многократной колоночной хроматографии был выделен в индивидуальном виде преобладающий продукт и охарактеризован методами ЭСП, масс-и ЯМР-спектроскопией на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ . С помощью метода двумерной  $^1\text{H} - ^{15}\text{N}$  НМВС ЯМР-спектроскопии было установлено, что *n*-аминофенольный фрагмент координирован через атом O, что подтверждает образование именно желаемого продукта **2**.

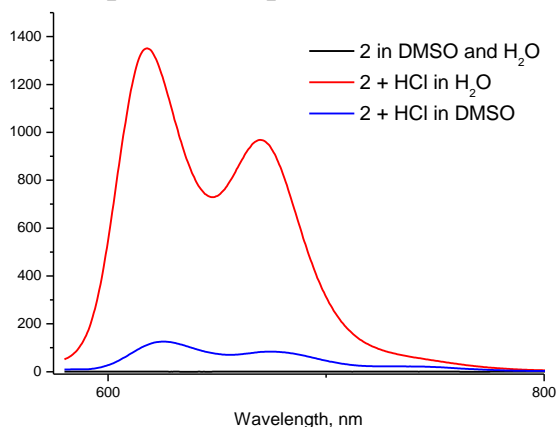


Рис. 2. Спектр флуоресценции раствора  $[(\text{TRP})\text{P}(n\text{-O-Ph-NH}_2)_2]^+$  в ДМСО и воде и после добавления избытка конц. HCl.

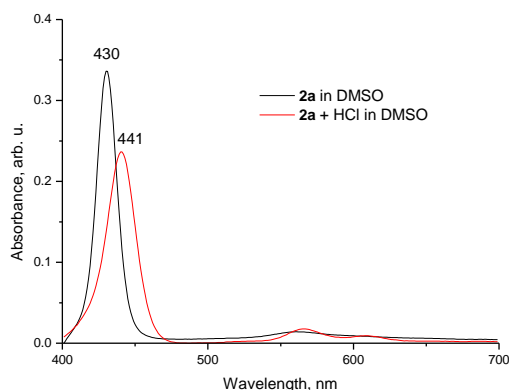


Рис. 3. ЭСП раствора  $[(\text{TRP})\text{P}(n\text{-O-Ph-NH}_2)_2]^+$  в ДМСО и после добавления избытка конц. HCl.

практически полностью подавляет процесс переноса заряда и восстанавливает фотосенсибилизирующие свойства комплекса. Квантовые выходы флуоресценции для комплекса **2** после добавления избытка конц. HCl в ДМСО и воде составили 0.01 и 0.05 соответственно.

Таким образом для впервые полученного тетрафенилпорфирина фосфора (V) с *n*-аминофенольными аксиальными лигандами была показана возможность переключения флуоресценции в зависимости от pH среды.

## Литература

1. I.N. Meshkov, V. Bulach, Y.G. Gorbunova... // Chem. Commun. 2017. 53. 9918–9921.

На следующем этапе была исследована зависимость свойств полученного комплекса от кислотности среды в растворах ДМСО и воды. Исходный комплекс **2** не обладает флуоресценцией при комнатной температуре ни в ДМСО, ни в воде (рис. 2). Тушение флуоресценции обусловлено явлением переноса заряда, который подавляет формирование триплетной формы молекулы и, как следствие снижает эффективность флуоресценции практически до нуля. Однако при подкислении избытком соляной кислоты, флуоресценция разгорается, также при этом в ЭСП наблюдается смещение полосы Core и Q-полос, как в среде ДМСО, так и в водном растворе (рис. 3). Это объясняется тем, что аксиальный лиганд переходя в протонированную форму  $-\text{O-Ph-NH}_3^+$ , проявляющую электроноакцепторные свойства,

УДК 544

## ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНОЙ ЛОКАЛЬНОЙ НЕУПРУГОСТИ КОМПОЗИЦИОННОЙ СИСТЕМЫ "xПФС-(100-x) SiO<sub>2</sub>" В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ МИНУС 150°С ДО ПЛЮС 270°С

**Жуков В.А., Ломовской В.А.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [v89160177896@yandex.ru](mailto:v89160177896@yandex.ru)  
[ylaalzhukov@rosatom.ru](mailto:ylaalzhukov@rosatom.ru)*

Динамическими методами релаксационной спектроскопии проведено исследование, локальных по температуре и частоте внешнего деформирующего воздействия, диссипативных процессов в композиционной системе "xПФС-(100-x)SiO<sub>2</sub>") в интервале температур от минус 150°С до плюс 270°С. Матрицей композиционного материала является полифениленсульфид, армирующим наполнителем – стекловолокно.

Dynamic methods of relaxation spectrometry were used to study dissipative processes local in temperature and frequency of external deforming action in the composite system "xPPS-(100-xSiO<sub>2</sub>)" in the temperature range from minus 150°С to plus 270°С. The matrix of the composite material is polyphenylene sulfide, the reinforcing filler is fibreglass.

Исследование температурной устойчивости модуля сдвига, модуля потерь и тангенса угла потерь измерено в режиме внутренних изгибающих и крутильных колебаний при постоянстве частоты внешнего воздействия (1 Гц – изгибающие колебания; 4 Гц – крутильные колебания).

Данный метод (ДМА) позволяет выявить на температурных зависимостях ряд диссипативных процессов, расположенных в различных интервалах температур и имеющих различную интенсивность тангенса угла механических потерь для композиционной системы на основе полифениленсульфида (рисунок 1) в качестве матрицы и стекловолокна в качестве армирующего наполнителя.

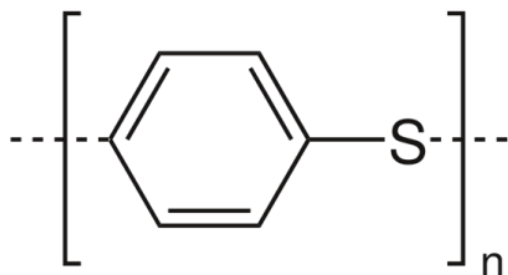


Рис. 1. Структурная формула полифениленсульфида (ПФС, PPS).

Однако для более точного определения структурных механизмов этих потерь и природы механизмов этих потерь (гистерезисных, релаксационных, фазовых) необходимы исследования температурной зависимости частоты колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе, что было проверено

методом внутреннего трения в режиме свободно затухающего колебательного процесса.

Полученные экспериментальные результаты позволили определить механизмы внутреннего трения и рассчитать физико-химические и физико-механические характеристики процесса, размораживания сегментальной подвижности макромолекул полифениленсульфида в композиционной системе "хПФС-(100-хSiO<sub>2</sub>)".

Выражается благодарность авторам статьи «Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: физико-механические и термические свойства» Саморядову Александру Владимировичу, Калугиной Елене Владимировне и Битту Владимиру Владимировичу, за разрешение на использование графиков динамического механического анализа.



УДК 544

**БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ  
В ПЛАНАРНЫХ СИСТЕМАХ****Землянский Н.Д.<sup>1,2</sup>, Селектор С.Л.<sup>2</sup>**<sup>1</sup> *Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ*<sup>2</sup> *ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: [sofs@list.ru](mailto:sofs@list.ru)*

Исследованы закономерности безызлучательного переноса энергии (FRET) в планарных системах. Изучены как структурные и оптические свойства участников процесса, так и особенности многослойной системы с пространственно разделёнными слоями донора и акцептора. Доказана реализуемость FRET в такой системе. Обнаружено отклонение от теории Фёрстера.

The laws of radiation-free energy transfer (FRET) in multilayer planar systems are investigated. Both the structural and optical properties of the individual participants of the process and the features of a multilayer system with spatially separated layers of an energy donor and acceptor were investigated. The feasibility of FRET for such a system has been proved, but a deviation from the laws of the Förster theory has been found.

Фёрстеровский резонансный перенос энергии (FRET) крайне эффективен для точечных объектов, находящихся на расстоянии, не превышающих 10 нм. По уравнению Фёрстера коэффициент эффективности переноса энергии очень быстро уменьшается с увеличением расстояния между частицами-участниками FRET. Однако было установлено, что в упорядоченных планарных системах эти закономерности могут нарушаться [1].

Для изучения особенностей механизма переноса энергии в 2D плёнках была построена новая планарная система, для которой в качестве донора переноса энергии выбран (7-Гидрокси-N-октадецилкумарин-3-карбоксамид), а в качестве акцептора (Е-2-(2-карбоксивинил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин). Для них выполняется основное условие реализации механизма FRET – перекрывание спектров испускания донора и поглощения акцептора. Показано, что молекулы этих веществ не образуют агрегаты в монослоях на поверхности субфазы при сжатии. Методом Ленгмюра-Блоджетт монослои были перенесены на твёрдые подложки. С помощью АСМ показано, что топология поверхности плёнки, состоящей из слоя донора, двух слоёв стеариновой кислоты, оптически инертных в выбранной области спектра, и слоя акцептора, однородна. Толщина такой четырёхслойной плёнки по результату “скретч-теста” оказалась равной 9-11 нм, что соответствует представлениям о геометрии этой системы. Флюоресценция четырёхслойной плёнки показала реализацию для неё механизма FRET – наблюдалось явное увеличение интенсивности

испускания акцептора и уменьшение испускания донора в сравнении с индивидуальными монослоями этих компонентов. Для исследования влияния расстояния между монослоями донора и акцептора на эффективность переноса энергии по FRET было проведено исследование флуоресценции систем с различным количеством слоёв стеариновой кислоты между монослоями-участниками переноса энергии. Для оценки эффективности FRET был введён условный коэффициент эффективности переноса энергии, как отношение интенсивности флуоресценции при возбуждении по пику поглощения донора к флуоресценции при возбуждении по полосе испускания донорного флуорофора, которая накладывается на полосу поглощения акцепторного слоя. Оказалось, что максимальный показатель эффективности переноса энергии по FRET наблюдается в системах с одним слоем стеариновой кислоты (рис.1). Перенос энергии в системах, не разделенных инертными слоями, оказался менее эффективным. Обнаружено явное отклонение от закона Фёрстера.

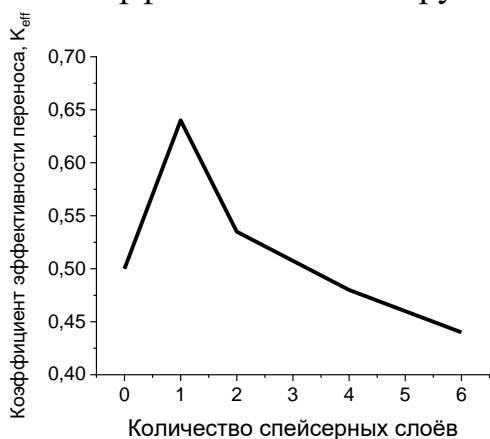


Рисунок 1. Зависимость коэффициента эффективности переноса по FRET ( $K_{eff}$ ) от количества оптически инертных слоёв между донором и акцептором

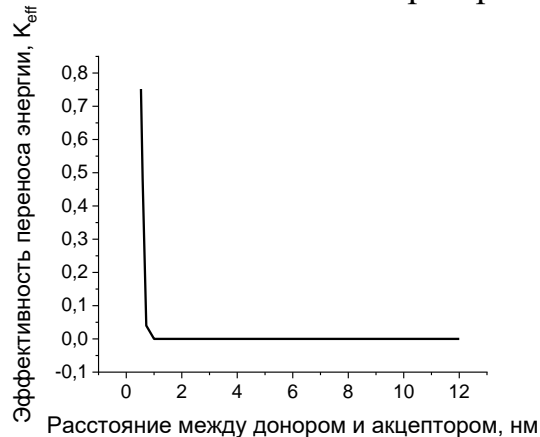


Рисунок 2. Влияние расстояния между донором и акцептором на эффективность переноса энергии по теории Фёрстера

Для нахождения эффективного фёрстеровского радиуса были проведены исследования флуоресценции смешанных монослоёв донора и акцептора, перенесённых на твёрдые подложки при различных значениях поверхностного давления. Эффективный фёрстеровский радиус оказался равным 6,32 Å. Подставив полученное значение в уравнение Фёрстера, можно получить графическую зависимость (рис. 2), отражающую теоретические представления о классическом механизме FRET.

### Литература

1. Selektor S.L., Bogdanova L.B., Shokurov A.V., Panchenko P.A., Fedorova O.A., Arslanov V.V. / Intra- and interlayer energy transfer in planar systems based on amphiphilic naphthalimide derivatives // *Macroheterocycles* – 2014. – Т. 7 – № 3 – С.311–320.

УДК 544

**МЕЗОПОРИСТЫЕ ЧАСТИЦЫ ИЗ КРЕМНЕЗЕМА КАК  
КОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ КАПСУЛИРОВАНИЯ И ДОСТАВКИ  
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ****Ивченко А.В.<sup>1</sup>, Шишмакова Е.М.<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9;*<sup>2</sup>*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4**e-mail: [anastasia.ivchenko22@gmail.com](mailto:anastasia.ivchenko22@gmail.com)*

В работе обсуждается новый способ создания мезопористых частиц-контейнеров (МЧК) из кремнезема. Продемонстрирована возможность использования таких структур для капсулирования двух биологически активных соединений. Выявлена зависимость структурно-морфологических характеристик МЧК от условий синтеза, в частности, от pH реакционной среды и соотношения реагентов. Получены предварительные данные о кинетике перехода капсулированных соединений в дисперсионную среду.

The paper discusses a new method of creating mesoporous particle-containers (MSNs) from silica. The possibility of using such structures for encapsulation of two biologically active compounds is demonstrated. The dependence of the structural and morphological characteristics of the MSNs on the synthesis conditions, in particular, on the pH of the reaction medium and the ratio of the reagents, has been revealed. Preliminary data on the kinetics of the transition of encapsulated compounds to a dispersion medium have been obtained.

В настоящее время одной из наиболее важных задач современной медицины является изучение систем капсулирования и направленной доставки различных гидрофобных соединений. Решение этой задачи позволит увеличить концентрацию ряда соединений в воде, а также снизить риск возникновения побочных эффектов и увеличить терапевтическую эффективность многих препаратов за счет их локального высвобождения. В качестве таких носителей могут быть использованы мезопористые наночастицы кремнезема, обладающие упорядоченной системой пор, удельную поверхность и размер которых достаточно легко варьировать за счет изменения условий синтеза [1].

Классическим способом получения мезопористых частиц SiO<sub>2</sub> является темплатный синтез. Суть метода – гидролитическая поликонденсация прекурсоров – органоалкоксисиланов в водных или водно-спиртовых средах в присутствии органических темплатов – мицелл поверхностно-активных веществ. После окончания реакции темплат удаляют путем выдержки их в агрессивных средах. Однако, для МЧК, полученных данным образом, характерно низкое сродство кремнеземной матрицы к загружаемым целевым соединениям, очень быстрое их высвобождение, приводящее к выходу основной части содержимого МЧК

за очень короткое время.

В докладе обсуждается новый подход, позволяющий совместить стадии синтеза МЧК и их загрузки целевыми соединениями, в котором темплатом являются мицеллы этих целевых соединений [2]. Данный подход обеспечивает очень высокое содержание целевых соединений в МЧК (до 1 г и более в расчете на 1 г  $\text{SiO}_2$ ).

В работе продемонстрирована возможность синтеза МЧК с использованием в качестве темплата мицелл дифильного антисептика мирамистина, содержащих предварительно солюбилизованное биологически активное соединение – кверцетин.

По результатам экспериментов была построена изотерма солюбилизации кверцетина, проведены расчеты термодинамических параметров данного процесса (солюбилизационная емкость, константа распределения кверцетина между мицеллами мирамистина и водой, свободная энергия солюбилизации).

Согласно полученным данным, структура и емкость частиц зависит от рН реакционной среды. В частности, переход от щелочной среды к нейтральной приводит к увеличению количества встроенного в МЧК кверцетина. При этом, в щелочной среде образуются стержни  $\text{SiO}_2$  с цилиндрическими гексагонально упорядоченными порами, в то время как в нейтральной среде формируются сферические частицы с неупорядоченной пористой структурой.

Получены предварительные данные по кинетике перехода кверцетина и мирамистина из МЧК в дисперсионную среду квазидинамических условиях. Отметим, что, оценка количества препаратов, выходящих в кислую дисперсионную среду, затруднена вследствие изменения формы спектра кверцетина в результате его кетонольного перехода.

### Литература

1. Naumova K.A., Dement'eva O.V., Senchikhin I.N., Rudoy V.M. //Microporous and Mesoporous Materials. 2021. V. 316. P. 110911.
2. Дементьева О. В. // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. №5. С. 523.

УДК 544

**ОПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА АММИАК НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА  
ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА  
С ФТАЛОЦИАНИНАТОМ ЦИНКА<sup>1</sup>****Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Некрасов А.А.**

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

Разработаны композиты ПЭДОТ с фталоцианинатом цинка, пленки которых наносили методом электроосаждения. Изучены их электронная и химическая структура, морфология, спектроэлектрохимические свойства. Проведено сравнительное исследование оптических сенсорных свойств пленок композитов по отношению к аммиаку.

PEDOT composites with zinc phthalocyaninate were developed, their films being produced by electrodeposition. The electronic and chemical structure, morphology, and spectroelectrochemical properties of the films have been studied. A comparative study of the optical sensory properties of composite films with respect to ammonia has been carried out.

Аммиак — ядовитый, горючий бесцветный газ. В связи с широтой его использования в качестве хладагента промышленных холодильных установок, на производствах минеральных удобрений и других предприятиях, которые часто находятся непосредственно на территории населенных пунктов, контроль концентрации аммиака в окружающей среде является важной задачей.

ПЭДОТ является перспективным материалом для создания оптических сенсоров на аммиак благодаря тому, что при взаимодействии с аммиаком, происходит восстановление ПЭДОТ, о чем свидетельствует изменение его спектра поглощения в видимой области. Однако эффективность сенсорного слоя на основе ПЭДОТ в значительной степени зависит от структуры и свойств полученной пленки, на которые, в свою очередь, оказывают влияние допанты, используемые при синтезе. Нами ранее было показано, что использование для компенсации заряда ПЭДОТ полимерных сульфокислотных электролитов с разной структурой, делает возможным получение слоев с различной чувствительностью детектирования аммиака.

В работе разработаны композиты ПЭДОТ и окта(3',5'-дикарбоксифенокси) фталоцианината цинка в виде натриевой соли ( $ZnPhC(COONa)_{16}$ ). Последний обладает 16-ю карбоксилатными группами, которые способны к диссоциации в водной среде и могут выступать в качестве заряд-компенсирующего аниона при электросинтезе ПЭДОТ. Данные композиты получены методом электрохимического

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-29-08048\_мк).

синтеза, проведенного в трех режимах: циклирования потенциала, потенциостатическом, и гальваностатическом.

Ход синтеза композитов исследован методами *in situ* спектроскопии в видимой-ближней ИК областях спектра с одновременным контролем электрохимических параметров. Установлено, что использование водорастворимого  $\text{ZnPhC}(\text{COONa})_{16}$  при электрохимической полимеризации ЭДОТ приводит к ускорению синтеза по сравнению с электросинтезом в низкомолекулярном электролите (ацетате Na) при таком же соотношении карбоксилатных групп к мономерным звеньям. Похожий эффект наблюдался при полимеризации ЭДОТ в присутствии полиэлектролитов.

Методами спектроскопии в УФ, видимой и ближней ИК областях и спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что  $\text{ZnPhC}(\text{COONa})_{16}$  входит в состав электроосажденной пленки ПЭДОТ.

Исследование полученных пленок методом спектроскопии электрохимии показало, что для таких композитов характерен одностадийный редокс-переход из восстановленного в окисленное поляронное состояние и обратно, что так же наблюдалось ранее для слоев ПЭДОТ, полученных в присутствии жесткоцепных поликислот.

При тестировании электроосажденных пленок композитов ПЭДОТ с  $\text{ZnPhC}(\text{COONa})_{16}$  в качестве чувствительных слоев в оптических сенсорах на содержание аммиака в воздухе было установлено, что они способны обнаруживать аммиак в концентрации равной ПДК рабочей зоны (рис. 1а). При этом они демонстрируют лучшие сенсорные характеристики (амплитуда и время отклика) по сравнению с пленками ПЭДОТ, полученными в присутствии ацетата Na (рис. 1б) или гибкоцепных полиэлектролитов благодаря быстрому одностадийному переходу от поляронной формы ПЭДОТ к восстановленной. Схожий эффект наблюдался нами ранее для комплексов ПЭДОТ с жесткоцепными поликислотами.

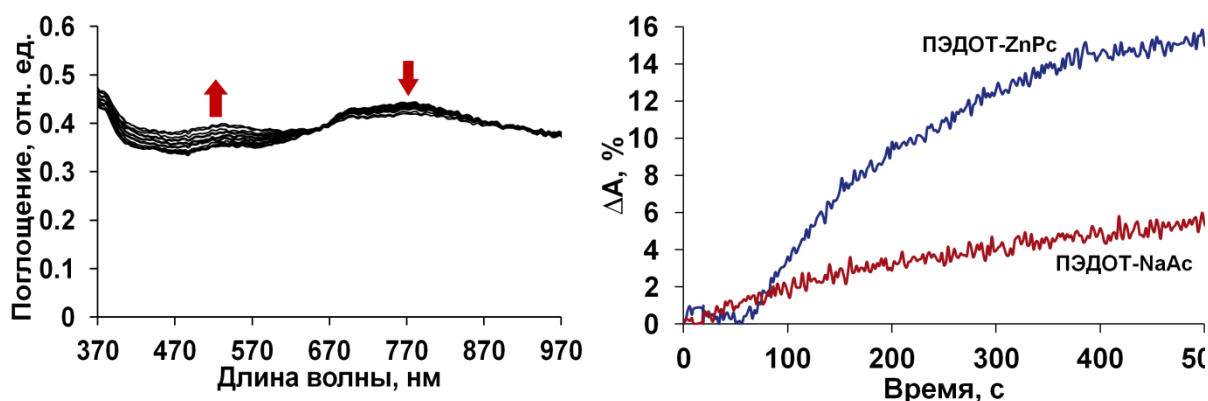


Рис. 1. Изменение (а) спектров оптического поглощения пленки ПЭДОТ–ZnPhC и (б) оптические отклики пленок на 500 нм, обработанных в парах 25 ppm  $\text{NH}_3$  (ПДК рабочей зоны).

УДК 544.77.022

**СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ ВЕЗИКУЛЯРНЫХ  
НОСИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ИХ СБОРКИ <sup>1</sup>****Крылов Д.И. <sup>1,2</sup>, Ермакова Е.В. <sup>1</sup>, Арсланов В.В. <sup>1</sup>**<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;<sup>2</sup> РХТУ им Д. И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, 9  
e-mail: [da.krylov228@yandex.ru](mailto:da.krylov228@yandex.ru)

Получение стабильных и ёмких ниосомальных структур является одной из ключевых задач в проблеме везикулярных носителей. Проведен анализ поведения ниосомальных систем на всех этапах формирования везикул, на которых компоненты подвергаются различным типам воздействий. Установлено, что в результате деструкции ниосом в поле центробежных сил и их последующей пересборке, структурные превращения могут, как увеличивать, так и снижать стабильность оболочек.

Obtaining stable and capacious niosomal structures is one of the key tasks in the problem of vesicular carriers. An analysis was made of the behavior of niosomal systems at all stages of vesicle formation, at which the components are subjected to various types of influences. It has been established that as a result of the destruction of niosomes in the field of centrifugal forces and their subsequent reassembly, structural transformations can both increase and decrease the stability of the shells.

Сборка (самосборка) «мягких» наноносителей многие годы занимает ведущее место среди междисциплинарных исследований ввиду высокой теоретической и практической значимости этих систем, в особенности для использования в адресной доставке лекарств. На сегодняшний день одними из наиболее перспективных носителей этого типа являются ниосомы – везикулярные аналоги липосом [1]. В проблеме создания новых практически важных материалов, в том числе и ниосомальных структур, ключевой задачей является разработка методических подходов, позволяющих воспроизводимо получать устойчивые системы. Несмотря на большое число работ, посвященных получению ниосомальных наноносителей, исследованию физико-химических процессов, ответственных за их сборку до сих пор уделяется мало внимания [2]. В значительной мере это относится к анализу поведения системы на всех этапах формирования везикул, на которых её компоненты подвергаются различным типам воздействий, прежде всего тех, которые обеспечивают очистку дисперсий от не вошедшего в частицы лекарственного вещества и избытка ПАВ. В этом отношении особое значение имеет анализ процессов, сопровождающих центрифугирование и диализ дисперсий, которые до сих

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (грант на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития, соглашение № 075-15-2020-782).

пор не рассматривались с позиций их влияния на структурные превращения везикул. Интенсивное механическое воздействие на ниосомы при центрифугировании, также как и ультразвуковая обработка дисперсий, оказывает решающее влияние на основные параметры наночастиц. Проведенный нами анализ этого процесса позволил выявить механизмы структурных перестроек везикулярных систем и на его основе существенно усовершенствовать методологические подходы к сборке качественных наночастиц. Установлено, что в результате деструкции ниосом в поле центробежных сил и их последующей пересборке, структурные превращения могут, как стабилизировать оболочки везикул путем выведения из зоны сборки дефектных участков (неоднородностей), так и наращивать дефектность в зависимости от интенсивности и времени воздействий. В связи с тем, что для адресной доставки лекарственных веществ и других функциональных материалов необходимы стабильные и управляемые носители, стабилизация системы представляет собой важную часть процесса получения конечного продукта.

Хотя в отличие от центрифугирования, диализ не включает в себя интенсивные механические воздействия на систему, он также оказывает влияние на важнейшую характеристику ниосом - эффективность загрузки целевым компонентом. Действительно, в процессе диализа ниосом концентрация целевого компонента в дисперсионной среде уменьшается, что влечет за собой появления градиента концентраций между водным ядром ниосом и водным пространством дисперсии [3]. Этот эффект обычно возникает на конечных стадиях очистки диализом, и поэтому время начала высвобождения продукта из ниосом следует рассматривать в качестве параметра, характеризующего завершение очистки диализом; продолжение диализа будет приводить к уменьшению эффективности загрузки лекарственного вещества. Для определения этого важного временного параметра получены кинетические кривые, описывающие процесс диализа и проведен их детальный анализ.

Установлено, что в отличие от щадящего, но времязатратного диализа, процесс центрифугирования дисперсий приводит к существенному изменению морфологии и распределения частиц по размерам, а также является причиной значительного уменьшения эффективности инкапсуляции целевого компонента.

### Литература

1. *Marianecchi C.* et al. Niosomes from 80s to present: the state of the art //Advances in colloid and interface science. 2014. Т. 205. С. 187-206.
2. *Tsumoto K.* et al. Efficient formation of giant liposomes through the gentle hydration of phosphatidylcholine films doped with sugar //Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2009. Т. 68. №. 1. С. 98-105.
3. *García-Manrique P.* et al. Effect of drug molecular weight on niosomes size and encapsulation efficiency //Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2020. Т. 186. С. 110711.



УДК 544

**ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ И МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ  
НОНИЛМАЛОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЁ НАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ****Кузнецов И.А.**

*Лаборатория высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах  
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [anarenen@gmail.com](mailto:anarenen@gmail.com)*

В работе исследованы защитные и гидрофобные свойства меди после обработки нонилмалоновой кислотой. Электрохимическими методами показано, что соли нонилмалоновой кислоты по сравнению с её низшими гомологами показывают больший защитный эффект на меди, что согласуется с ранее проведенными исследованиями адсорбции. Исследована возможность образования супергидрофобных покрытий нонилмалоновой кислоты на поверхности меди. Показано, что для полимодальной поверхности, в отличие от шлифованной, можно добиться более высоких значений угла смачивания.

In this work the protective and hydrophobic properties of copper after treatment with nonylmalonic acid were investigated. Electrochemical methods show that the salts of nonylmalonic acid show a greater protective effect on copper than the lower homologues, which agrees with the previously conducted studies of adsorption and corrosion. The possibility of the formation of superhydrophobic coatings of nonylmalonic acid on the copper surface was investigated. It was shown that a higher wetting angle can be achieved for the polymodal surface as opposed to the polished one.

В настоящее время идет поиск ингибиторов коррозии, которые обладали бы не только хорошими защитными свойствами, но и наносили бы меньше вреда природе. Требованиям экологичности удовлетворяют карбоновые кислоты. Наша задача – найти среди них такие, которые обладали бы хорошими ингибирующими свойствами. Наличие в структуре двух близкорасположенных карбоксильных групп увеличивает прочность связи с поверхностью, а углеводородный радикал обеспечивает необходимую для защиты поверхности гидрофобность. Поэтому предметом нашего исследования стали алкилмалоновые кислоты.

Для исследования использовались алкилмалоновые кислоты вида  $R-CH_2(COOH)_2$ , где  $R$  – углеводородный радикал  $CH_3(CH_2)_{n-1}$  и  $n$  равнялось 2, 4, 7, 9. Опираясь на предыдущие данные, лучшие защитные свойства оказались у нонилмалоната натрия, поэтому он был исследован методом СЭИ. Измерения показали, что степень защиты меди в 0.01 М растворе NaCl в присутствии 2 ммоль/л нонилмалоната составляет 99% в течении 20 часов исследования.

Путем подготовки полимодальной поверхности на меди и дальнейшей обработкой её в 2 ммоль/л растворе нонилмалоновой кислоты в ИПС была получена супергидрофобная поверхность, характеризующаяся краевым углом смачивания  $152^\circ$ .

**Литература**

1. Kuznetsov I.A., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I., Shikhaliev Kh.S., Agafonkina M.O., Andreeva N.P. and Kovygin Yu.A., Protection of copper against corrosion in neutral solutions by salts of 2-alkylmalonic acids // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2022. 11. №3. С. 1401–1417.

УДК 541.18

**ПЛАЗМОННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СО СТРУКТУРОЙ  
ЯДРО/ОБОЛОЧКА: СИНТЕЗ И ХЕМОСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ****Кравчинский Д.М.<sup>1</sup>, Карцева М.Е.<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*РХТУ имени Д.И. Менделеева,**125047, Москва, Миусская площадь, д.9; e-mail: [d.kravchinskiytron@gmail.com](mailto:d.kravchinskiytron@gmail.com)*<sup>2</sup>*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4; e-mail: [maryakar@mail.ru](mailto:maryakar@mail.ru)*

Определены оптимальные условия формирования однородных оболочек из  $\gamma$ -меркаптопропилтриметоксисилана на сферических золотых ядрах. Исследованы особенности хемосорбции ряда флуорофоров на таких частицах и их оптические свойства. Установлено, что прививка на частицы сульфоцианина-3 приводит к двукратному усилению флуоресценции.

The optimal conditions for the formation of uniform  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane shells on spherical gold cores are determined. The chemisorption features of a number of dyes on such particles and their optical properties were studied. It was found that grafting of Sulfo-Cyanine3 onto particles leads to a twofold increase in fluorescence.

В настоящее время исследования плазмонных композитных наночастиц (КНЧ) на основе серебра или золота со структурой ядро-оболочка являются весьма актуальными. Данные КНЧ могут представлять собой как металлическое ядро с кремнеземной оболочкой, так и «инвертированную» структуру с кремнеземным ядром и металлической оболочкой. Варьирование геометрических параметров таких КНЧ позволяет тонко настраивать положение их поверхностного плазмонного резонанса. Это делает их привлекательными для решения практических задач фотоники, оптоэлектроники и даже медицины, например, в тераностике опухолей.

Традиционный способ формирования кремнеземной оболочки на основе тетраэтоксисилана усложняется необходимостью дополнительной модификации частиц-ядер. На наш взгляд, более перспективно использование функционализованного прекурсора  $\gamma$ -меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС), способного хемосорбироваться на ядрах и позволяющего получить пористую структуру кремнезема благодаря наличию органического «хвоста». Дальнейшая функционализация КНЧ путем встраивания в поры органо кремнеземной ( $o\text{-SiO}_2$ ) оболочки либо химической прививки молекул красителя расширяет границы их применения.

Цели данной работы заключались в следующем: 1) установить закономерности формирования оболочки из МПТМС на поверхности золотых наночастиц-ядер при варьировании параметров синтеза, 2)

исследовать особенности хемосорбции малеимидных производных красителей на КНЧ, 3) получить информацию о спектральных свойствах КНЧ с привитыми красителями.

На первом этапе работы был синтезирован золь сферических частиц золота диаметром  $24.0 \pm 1.0$  нм путем многостадийного доращивания цитратным методом.

Далее были проведены исследования по синтезу *o*-SiO<sub>2</sub>-оболочек на поверхности золотых ядер с варьированием температуры и состава реакционной среды. Установлено, что формированию однородной органокремнеземной оболочки и практически полному подавлению образования «побочных» (безъядерных) частиц *o*-SiO<sub>2</sub> способствует увеличение температуры синтеза до 40°C.

На следующей стадии были исследованы особенности химической иммобилизации на КНЧ малеимидных производных красителей за счет реакции тиол-малеимид. На примере бордипиррометенового красителя (БРМ) была установлена оптимальная рабочая концентрация раствора для всех использованных флуорофоров (БРМ, IRDye 800CW, Sulfo-Cyanine3).

Кроме того, в ходе экспериментов было оценено влияние предварительной обработки КНЧ дитиотреитолом (ДТТ) с целью восстановления присутствующих в оболочке дисульфидных связей. Выдерживание КНЧ в среде с ДТТ в течение 4 суток привело к увеличению в 1.5 раза количества привитых молекул БРМ, а количества флуоресцирующих молекул красителя – в 5 раз.

Далее были исследованы спектральные характеристики функционализированных флуорофорами КНЧ.

По спектрам поглощения надосадочных жидкостей, содержащих не захваченную частицами при хемосорбции часть молекул красителей, была определена степень прививки к КНЧ каждого из них. Среди трех красителей заметно большим значением степени прививки характеризовался образец с БРМ, что, вероятно, связано с меньшим размером его молекул.

Для образцов КНЧ с БРМ и IRDye 800CW наблюдалось тушение эмиссии, что можно объяснить агрегированием молекул красителя. В тоже время для КНЧ с привитым Sulfo-Cyanine3 наблюдалось двукратное усиление эмиссии. Такой эффект может быть вызван взаимодействием плазмона наночастиц золота и молекулами флуорофора при высокой степени перекрытия их спектральных полос. Такое перекрытие как раз имеет место в случае с Sulfo-Cyanine3 и БРМ. Однако Sulfo-Cyanine3 характеризуется значительно меньшим квантовым выходом флуоресценции по сравнению с БРМ, что и обеспечивает большее усиление его эмиссии.

**УДК 544.478-03****ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОСЛОЯ БОР-ФТОРИДНОГО КОМПЛЕКСА ДИПИРРИНА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА – ВОЗДУХ****Макшанова А.О.<sup>1</sup>, Усольцев С.Д.<sup>2</sup>, Райтман О.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Россия, 125047, г. Москва, Мусская площадь, д. 9;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
Россия, 153000, г. Иваново, Шереметевский просп., д. 7.

e-mail: [annmakshanova@yandex.ru](mailto:annmakshanova@yandex.ru)

Бор-фторидные комплексы дипиррина (BODIPY) обладают выдающимися среди органических люминофоров характеристиками: высокими квантовыми выходами флуоресценции, коэффициентами молекулярной экстинкции и узкими полосами поглощения и испускания. Бордипиррины, кроме этого, легко поддаются химической модификации и, в частности, могут быть предорганизованы к гомомолекулярным взаимодействиям в двухмерных слоях. В работе рассматривается влияние различных ко-сурфактантов на физико-химические и спектральные характеристики монослоя BODIPY, несущего в структуре протяженный алифатический заместитель.

Бор-фторидные комплексы дипирринов (BODIPY) — перспективный класс люминофоров, представители которого, как правило, обладают высокими квантовыми выходами люминесценции, высокими коэффициентами молекулярной экстинкции и узкими максимумами поглощения и испускания с тонко настраиваемым положением. Фотофизические характеристики BODIPY зависят от параметров локального окружения молекулы в разной мере для различных производных. Структурной модификацией можно добиваться чувствительности молекул к присутствию различных аналитов, полярности, pH окружения и многих других характеристик [1]. В данном случае, однако, в дизайне соединения мы отталкивались от задачи использования BODIPY в качестве обобщенной модели неполярного люминофора, а потому избегали функциональных групп, провоцирующих внутримолекулярный перенос заряда, энергии и т. д., то есть специфическую, а потому трудно обобщаемую, чувствительность.

Известно, что структура BODIPY напрямую влияет на характер изменений в фотофизических характеристиках при агрегации [2]. Геометрическая анизотропия, достигаемая введением протяженного алифатического фрагмента в мезо-положение красителя, была выбрана как минимальная предпосылка к организации. Для выбранного соединения агрегация при повышении концентрации в растворе, агрегационные

процессы проявляются в первую очередь в уширении спектра и уменьшении экстинкции.

Эффективным способом получения упорядоченных материалов на основе органических люминофоров является метод Ленгмюра — нанесение красителя на поверхность раздела фаз вода-воздух в концентрации, при которой соединение не полностью покрывает доступную поверхность (находится в псевдо-газовом состоянии) и его дальнейшее сжатие. Фазовые переходы, происходящие при изменении площади поверхности, приходящейся на одну молекулу, фиксируются с помощью микровесов Вильгельми в виде изменения поверхностного давления. Амфифильные соединения при сжатии на поверхности раздела фаз образуют плотные монослои с жидкокристаллическими свойствами, однако обычно гетероциклические люминофоры и, в частности, BODIPY не образуют достаточно плотный слой и быстро коллапсируют в трехмерные структуры.

Один из методов получения эластичных монослоев хромофоров и люминофоров — через системы типа хозяин-гость, где молекула с нужными фотофизическими характеристиками смешивается с молекулы с известными организационными свойствами. Настоящее исследование ставило себе цель проанализировать, как ко-сурфактант влияет на организацию соединения в слое и, как следствие, на его фотофизические характеристики

Процесс был исследован с помощью спектрофотометрии и спектрофлуориметрии плавающих слоев, метода, опубликованного ранее [3]. Спектры поглощения фиксировались в режиме зеркального отражения, рефлектометрическим зондом с расположением оптической оси нормально к поверхности раздела фаз, флуоресценция фиксировалась в рассеянном свете от пятна возбуждающего света, направленного из световода направленного под 30–40 градусов к поверхности и сфокусированного в пятне строго под рефлектометрическим зондом расположенном нормально к поверхности раздела фаз.

Чистый люминофор BODIPY-C10 (Рисунок 1) не образует устойчивый монослой при сжатии. Об этом свидетельствует величина давления на изотерме, при котором сжимаемость становится отрицательной (наблюдается перегиб на изотерме). Коллапс происходит при давлении 0.5 мН/м. Вид изменения спектров поглощения слоя после наступления коллапса указывает на образование агрегатов J-типа — образуется узкий интенсивный батохромо смещенный максимум поглощения.

В качестве ко-сурфактантов были выбраны 4-н-октил-4'-цианобифенил (8CB), цетиловый спирт (Cetyl alcohol), тритон X-100 (TX-100) и пальмитиновая кислота (Palmitic Acid), дипальмитоилфосфатидилхолин (DPPC) как наиболее яркие представители

технологически и биологически важных сурфактантов. Для первичной оценки характера взаимодействия красителей с ПАВ было выбрано соотношение 3:1 (сурфактант:краситель по числу молекул).

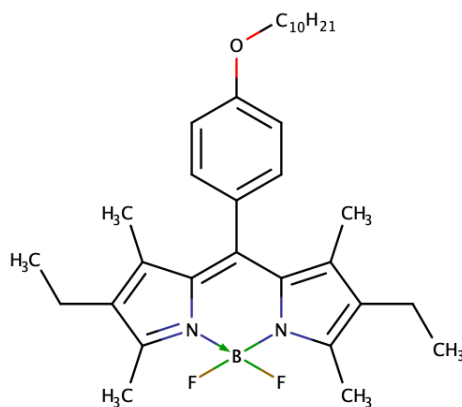


Рисунок 1. Структурная формула BODIPY-C10

Во всех исследуемых системах поверхностное давление в точке первого фазового перехода значительно выше, чем таковое для слоя чистого BODIPY-C10, при этом в изотерма в разных системах в большей или меньшей степени воспроизводит характеристичную форму чистого сурфактанта. Яркое сравнение можно сделать на пример пары слоев с 8СВ и цетиловым спиртом. В случае с 8-СВ изотерма практически в точности воспроизводит таковую для чистого сурфактанта, в то время как в системе с цетиловым спиртом характерный перегиб с участком отрицательной сжимаемости и дальнейший фазовый переход чистого BODIPY-C10 с низким поверхностным давлением первого фазового перехода доминирует в форме  $\pi$ -A изотермы.

Интересно, что в случаях соединений, в которых форма изотермы наиболее близка к форме таковой для чистого сурфактанта (8СВ, DPPC и TX-100) характер изменений в спектрах поглощения иной — полоса J-агрегата не наблюдается.

По характеру наблюдаемых изменений (Рисунок 2) ко-сурфактанты можно разделить по эффективности взаимодействия с молекулой хромофора. В системах, где для хромофора характерны гомомолекулярные взаимодействия (чистый слой, пальмитиновый и цетиловый спирт), процесс носит кооперативный характер (после достижения предельной площади на молекулу, агрегация происходит быстро), в случаях же, когда сурфактант способен в достаточной степени взаимодействовать с молекулой флуорофора (8СВ, DPPC и TX-100), процесс носит антикооперативный характер и преобладают гетеромолекулярные взаимодействия, при этом во всех случаях образуется устойчивый монослой, особенно эластичный в случае DPPC.

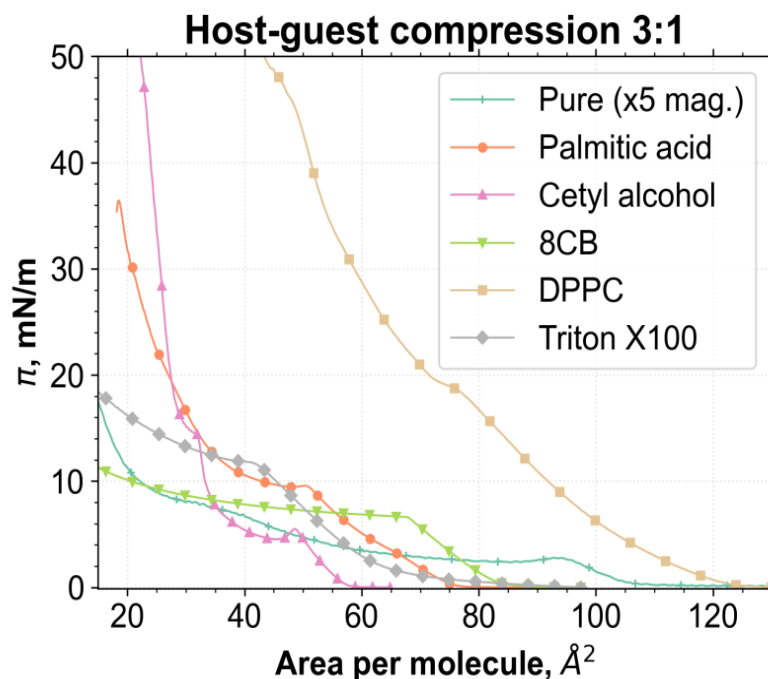


Рисунок 2. Вид изотерм сжатия BODIPY-C10 в чистом виде и с добавлением разбавителя в соотношении 1:3.

Таким образом, использование ко-сурфактантов позволяет гибко контролировать параметры образующегося монослоя. Показано, что любой из исследованных ко-сурфактантов в высокой степени повышает эластичность слоя, позволяя добиваться для BODIPY-C10 образования монослоя, что критически значимо в технологии фотоэлектронных устройств, поскольку введение дополнительного амфифила в слой при использовании технологии Ленгмюра проще и экономически целесообразней дериватизации самого хромофора. С другой стороны, показано как спектральные свойства образующегося слоя можно использовать для первичной оценки структурных характеристик слоя — это более удобный метод в сравнении с постоянным контролем поверхностного давления в системе.

### Литература

1. Loudet A., Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties //Chemical reviews. – 2007. – Т. 107. – №. 11. – С. 4891-4932.
2. Descalzo A. B. et al. On the Aggregation Behaviour and Spectroscopic Properties of Alkylated and Annelated Boron-Dipyrromethene (BODIPY) Dyes in Aqueous Solution //ChemPhotoChem. – 2020. – Т. 4. – №. 2. – С. 120-131.
3. Stuchebryukov S. D. et al. Peculiarities of the reflection-absorption and transmission spectra of ultrathin films under normal incidence of light //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2013. – Т. 49. – №. 2. – С. 189-197.

УДК 544.77

**РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ВИДИМОГО СВЕТА  
В УЛЬТРАТОНКИХ ГИБРИДНЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ  
ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА<sup>1</sup>****Наумова А.Д.<sup>1,2</sup>, Звягина А.И.<sup>2</sup>, Енакиева Ю.Ю.<sup>2</sup>, Калинина М.А.<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия;<sup>2</sup> Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4e-mail: [naumovaaaalena@gmail.com](mailto:naumovaaaalena@gmail.com)

В работе предложен метод получения ультратонких гибридных систем на основе органических хромофоров и плазмонных антенн с настраиваемыми оптическими свойствами и выдвинута гипотеза о зависимости резонансного усиления поглощения от геометрии контакта между частицей и органическим слоем.

In this work we demonstrate a new approach for the formation of ultrathin hybrid systems based on organic chromophores and plasmonic antennas with tunable properties. We believe that the geometry of the contact between gold nanoparticles and the organic film controls the occurrence of plasmon resonance-enhanced absorption effect at the organic-coated interface.

Эффект резонансного усиления поглощения (РУП) в органических материалах можно инициировать благодаря способности наночастиц золота (AuНЧ) усиливать электромагнитное поле вблизи своей поверхности за счет возбуждения поверхностного плазмона. Основным условием возникновения РУП является совпадение максимумов поглощения AuНЧ и органических молекул. Однако прямое измерение РУП-эффекта является сложной задачей, поскольку быстрое затухание поля плазмона в направлении от частицы делает возможным усиление только в ультратонком слое органического материала, непосредственно граничащем с НЧ и не превышающем сотни нанометров. Таким образом, разработка архитектуры ультратонкой системы, в которой возможно прямое наблюдение РУП, является важной задачей для повышения эффективности гибридных материалов с усиленными оптическими свойствами. Такие системы могут активно использоваться в солнечных ячейках и фотокатализе.

Работа направлена на изучение РУП в ультратонких системах на основе производных перилена и диацетилена. Первая система представляет собой слой нанопроводов из дизамещенного пентакозадиинового диимид перилена, в которой периленовый и диацетиленовый фрагменты связаны ковалентно. Длина таких проводов составляет до 30 мкм, толщина – до 40 нм. Во второй системе органические фрагменты

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 20-13-00279.



разделены в пространстве. Глутаминовый диимид перилена и 10,12-пентакозадиинная кислота (ПДК) собраны в ультратонкую пленку толщиной 5 нм за счет адсорбции на листах оксида графена (ОГ). AuНЧ диаметром 18 нм с максимумом поглощения при 520 нм синтезировали по методу Туркевича. Для сборки плазмонных ансамблей (ПА) с заданной длиной волны поглощения использовали метод субстрат-индуцированной конденсации катион-анионной смеси ПАВ на поверхности гидрозоля золота. В такой системе AuНЧ выступают как затравочные центры кристаллизации ПАВ. Количество адсорбированных частиц на поверхности золя с течением времени увеличивается, что сопровождается bathochromным смещением полосы поглощения ПА. Метод позволяет настраивать оптические свойства ПА под свойства органической пленки. Гибридные системы получали с помощью переноса ПА с заданными характеристиками поверх органической пленки и исследовали с помощью спектрофотометрии. Сравнение экспериментально полученного спектра гибридной системы с суммой спектров органической пленки и контрольного ПА показало, что РУП реализуется только в системе ОГ/перилена/ПДК на длине волны поглощения перилена. Настройка ПА на длину поглощения ПДК в обоих типах систем не инициирует РУП. Проведенное математическое моделирование одиночной наночастицы на границе двух сред с разной диэлектрической проницаемостью показало, что полученные результаты можно объяснить разницей в геометрии контакта между AuНЧ и органической пленкой. При точечном контакте с полимеризованным диацетиленом AuНЧ располагаются на поверхности агрегата, и поле плазмона не проникает в органический слой. В системах ОГ/перилена/ПДК площадь контакта между частицей и «мятой» пленкой ОГ с адсорбированным периленом увеличивается – плазмон распространяется в слое, что приводит к возникновению РУП.

Наши результаты показали зависимость РУП-эффекта от площади контакта в гибридных ультратонких системах, что может быть использовано для рационального дизайна высокоэффективных органических солнечных элементов и гетерогенных фотокатализаторов.

УДК 544.478-03

**ГИБРИДНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ  
ПОРФИРИНОВЫХ ПОВМОК И ОКСИДА ГРАФЕНА<sup>1</sup>****Нугманова А.Г.<sup>1</sup>, Сафонова Е.А.<sup>1</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>2</sup>, Тамеев А.Р.<sup>1</sup>,  
Школин А.В.<sup>1</sup>, Митрофанов А.А.<sup>3</sup>, Елисеев А.А.<sup>3</sup>, Калинина М.А.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;<sup>2</sup> ИОНХ РАН Россия 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31;<sup>3</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия 119234, г. Москва, ул. Колмогорова, 1, стр.3;e-mail: [nugmanovaalsy@gmail.com](mailto:nugmanovaalsy@gmail.com)

Работа посвящена получению и исследованию гибридных фотокатализаторов на основе оксида графена и порфириновых металлоорганических каркасов. Исследованы структура и свойства материалов и определен механизм реакций фотодеструкции модельных органических субстратов: родамина 6G и 1,5-дигидроксонафталина.

The work is devoted to the production and study of hybrid photocatalysts based on graphene oxide and porphyrin metal-organic frameworks. The structures and properties were investigated. The mechanism of photodestruction reactions of model organic substrates: rhodamine 6G and 1,5-dihydroxonaphthalene were determined.

В данной работе представлен новый метод получения гибридных фотокатализаторов на основе оксида графена (ОГ) и порфириновых поверхностно-прикрепленных металлоорганических каркасов (ПОВМОК) в один шаг. Был предложен принципиально новый подход к нековалентной интеграции порфиринов с ОГ через металлокластер: самосборка материала осуществлялась в эмульсии Пикеринга типа «масло в воде» на межфазной границе, стабилизированной листами ОГ [1].

Полученные материалы были исследованы различными физико-химическими методами (СЭМ, флуоресцентная микроскопия, ТГА, рентгеновская порошковая дифракция, метод БЭТ сорбции азота и др.), а также было проведено компьютерное моделирование структуры каркаса в материалах. Каталитическая активность гибридных материалов была исследована с помощью электронной спектроскопии поглощения в реакциях фотокаталитической деградации водных растворов модельных органических субстратов, таких как родамин 6G (Rh6G) и 1,5-дигидроксинафталин (ДГН) с разным размером молекул, 1,12 нм и 0,34 нм, соответственно. В присутствии кислорода субстраты окисляются в объеме раствора за счет фотоиндуцированной генерации синглетного кислорода порфириновыми центрами. В анаэробных условиях происходит изменение механизма реакции. Фотокаталитическая активность обеспечивается эффективным разделением фотоиндуцированного заряда

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №20-13-00279.

между порфиринами и ОГ и выделением гидроксил-радикала. Однако активность катализатора в анаэробной среде зависит от размера микропор катализатора. ОГ/ПОВМОК с размером пор 1,6 нм может разрушать оба субстрата (Рис. 1), в то время как материал с размером пор 1,1 нм, несмотря на способность выделения гидроксил-радикала, активен только в отношении молекул ДГН. Полученные результаты создают рациональную основу для создания субстрат-селективных гибридных фотокатализаторов и открывают возможность для их использования в селективном фотокатализе, в сложных молекулярных смесях, а также для замкнутых производственных химических циклов, обеспечивая одновременный выпуск химической продукции и ее переработку [2].

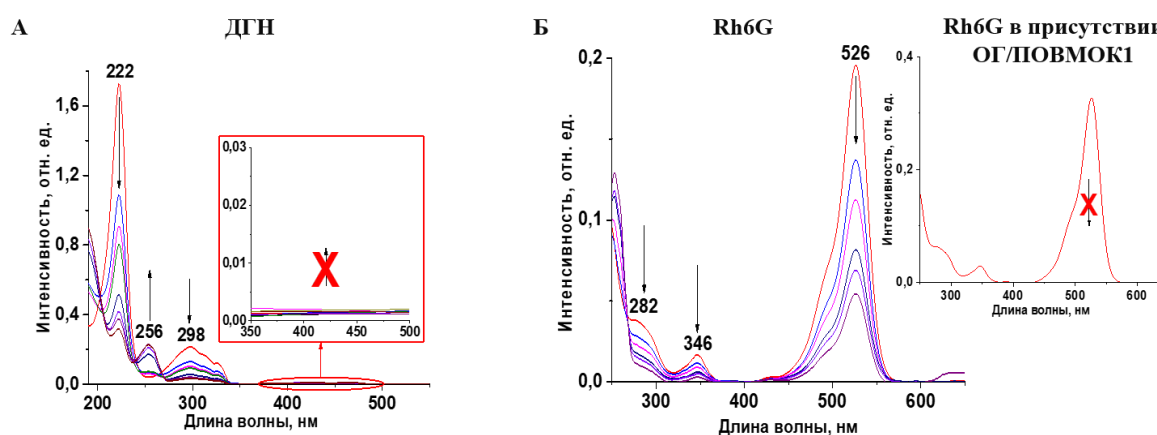


Рис. 1. ЭСП реакции фотодеструкции водных растворов ДГН (А) и Rh6G (Б) в присутствии катализаторов ОГ/ПОВМОК в анаэробных условиях.

## Литература

1. Nugmanova A.G., Kalinina M.A. // Colloid Journal. 2021. Т. 83. №. 5. С. 614-626.
2. Nugmanova A. G., Safonova E.A., Baranchikov A.E. Tameev A.R., Shkolin A.V., Mitrofanov A.A., Eliseev A.A., Meshkov I.N., Kalinina M.A. // Applied Surface Science. 2022. Т. 579. С. 152080.

**УДК 544****СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СБОРКА ЭПОКСИДНЫХ  
НАНОКАПСУЛ НА ВЕЗИКУЛЯРНЫХ ТЕМПЛАТАХ<sup>1</sup>****Попова О.О., Ермакова Е.В., Демина Л.И., Арсланов В.В.***ИФХЭ РАН, 119071 Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4**e-mail: [vladimir.arslanov@gmail.com](mailto:vladimir.arslanov@gmail.com)*

Ниосомы, допированные эпоксидным олигомером и отвердителем, получены с помощью метода тонкопленочной гидратации и их свойства изучены методами ДРС и флуоресцентной микроскопии. Исследованы совместимость компонентов в монослоях Ленгмюра – планарных моделях оболочек везикул и процесс отверждения в монослоях и объеме.

The niosomes doped by epoxy oligomer and hardener were produced using a thin-film hydration method and characterized using DLS and fluorescence microscopy. The compatibility of components in Langmuir monolayers, which are the models of vesicular membranes, is investigated. The curing process was studied in both monolayers and in bulk systems.

В настоящее время разработка новых интеллектуальных наноносителей на основе нетоксичных биосовместимых полимеров, способных к эффективной инкапсуляции материалов различной природы и их управляемому высвобождению, относится к одной из наиболее актуальных проблем супрамолекулярной, коллоидной химии и нанотехнологии. Однако на сегодняшний день лишь небольшое число представителей этого типа носителей зарекомендовало себя в качестве многообещающих кандидатов для применения в диагностике, тканевой инженерии, доставке лекарств или в качестве нанореакторов.

В связи с этим цель работы состояла в развитии новых подходов к дизайну и сборке «мягких» везикулярных структур (темплат) на основе неионогенных ПАВ, допированных реакционноспособными олигомерами, для получения нанокапсул с управляемой полимерной оболочкой и функциональным ядром.

С помощью планарных моделей бислойных мембран ниосом – монослоев Ленгмюра – проведен термодинамический анализ смешанных систем ПАВ/эпоксидный олигомер. Определено влияние состава смесей на фазовое поведение и структурную организацию монослоев. Неидеальное поведение систем отражает существование сильных взаимодействий между молекулами, образующими пленку.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (грант на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития, соглашение №075-15-2020-782).

Эта же модель использована для исследования взаимодействий между эпоксидным олигомером в монослое и введенным в субфазу отвердителем (органический триэтиленetetрамин или неорганический полиоксометаллат). Показано, что химическая реакция между монослоем олигомера (модель оболочки ниосом) и отвердителем из водной субфазы (модель водного ядра ниосомы) приводит к образованию упорядоченных двумерных структур. Изучено влияние типа отвердителя на кинетику топомических реакций полимеризации в монослоях.

Методом ИК-Фурье спектроскопии НПВО проведены исследования эффективности отверждения эпоксидного олигомера водными растворами полиоксометаллатов. Обнаружено, что гетерополианионы фосфорновольфрамовой кислоты способны инициировать реакции катионной полимеризации эпоксисоединений без применения внешнего воздействия (нагревания или УФ-облучения). Это позволяет создавать на их основе 2D гибридные органические-неорганические сетки повышенной жесткости и оболочки нанокapsул с регулируемой проницаемостью.

Осуществлена супрамолекулярная сборка ниосом на основе эфиров сорбитана, содержащих эпоксидный олигомер в оболочке и отвердитель (олигоамин или полиоксометаллат) в водном ядре (рис.1). Методом динамического рассеяния света установлено, что ниосомальные дисперсии имеют тримодальное распределение частиц по размерам. Постоянные в течение длительного времени размеры частиц и их процентное соотношение в дисперсии свидетельствуют об агрегативной устойчивости синтезированных наносистем. На примере Родамина Б с помощью флуоресцентной микроскопии показано, что гидрофильные материалы различного назначения могут быть инкапсулированы в водном компартменте везикул.

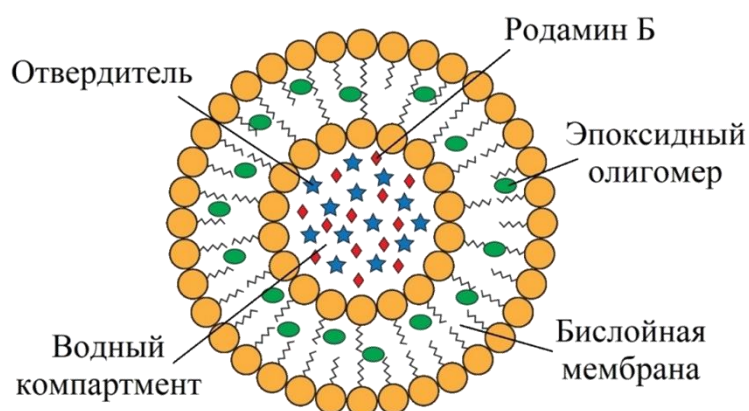


Рис. 1. Структура шестикомпонентной ниосомы

УДК 544.72

**ЭКСТРАКЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ САЛИЦИЛАТОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С БЕНЗО-15-КРАУН-5 ЭФИРОМ<sup>1</sup>****Скребцов М.И., Бездомников А.А., Демина Л.И., Григорьев М.С.,  
Цивадзе А.Ю.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [physchemmethods@conf.ru](mailto:physchemmethods@conf.ru)  
([marcskrebtsov@yandex.ru](mailto:marcskrebtsov@yandex.ru))*

Изучены экстракционные системы салицилатов щелочных металлов с бензо-15-краун-5 эфиром и выявлены новые свойства при совместном экстрагировании. Из всех экстракционных систем были выделены экстрагируемые комплексы и описаны методами ИК-спектроскопии и РСА. Получен и изучен совместный комплекс салицилатов калия и лития с бензо-15-краун-5 эфиром.

The extraction systems of alkali metal salicylates with benzo-15-crown-5 ether were studied and new properties in joint extraction were revealed. Extractable complexes were isolated from all extraction systems and described by IR spectroscopy and X-ray structural analysis. A joint complex of potassium and lithium salicylates with benzo-15-crown-5 ester was obtained and studied.

Интерес вокруг проблемы разделения изотопов лития не спадает уже очень давно. Было обнаружено, что органические макроциклические соединения могут быть использованы для данных процессов[4, 5]. Были изучены системы для разделения изотопов лития в смеси с натрием и калием, в основе которых лежали краун-эфиры, так же определены вклады анионов на процесс экстракции[1–3, 6]. Целью данной работы являлось изучение салицилатов ЦМ, для оценки их вклада в экстракцию и селективность.

Исследовано экстракционное поведение салицилатов Na и K при проведении процесса разделения изотопов лития с использованием в качестве экстрагента бензо-15- краун-5 в хлороформе. Определено, что калий экстрагируется лучше натрия и лития, соотношение в экстрагируемом соединении для калия: К:Б15К5 = 1:2, а для лития и натрия ЦМ:Б15К5 = 1:1. Показано, что в экстракционных системах, Б15К5, в присутствии более 1,5 моль·л<sup>-1</sup> салицилатов ЦМ, существенно переходит в водные растворы.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2020-782).

## Литература

1. *Alizadeh N.* A comparison of complexation of Li<sup>+</sup> ion with macrocyclic ligands 15-crown-5 and 12-crown-4 in binary nitromethane-acetonitrile mixtures by using lithium-7 NMR technique and ab initio calculation // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011. № 1 (78). С. 488–493.
2. *Zakurdaeva O. A.* [и др.]. Distribution of benzo-substituted crown-ethers between chloroform and water: effects of macrocycle ring size and lithium chloride // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018. № 2 (316). С. 535–541.
3. *Демин С. В., Жилов В. И., Цивадзе А. Ю.* Изотопные Эффекты Лития При Экстракции Хлорида Лития Бензо-15-Краун-5 В Системе 1,1,7-Тригидрододекафторгептанол–Вода // *Журнал Неорганической Химии*. 2016. № 1 (61). С. 125–128.
4. *Исупов* Коэффициенты Разделения Изотопов Лития При Химическом Изотопном Обмене 2001. (9). С. 183–198.
5. *Цивадзе А. Ю., Жилов В. И., Демин С. В.* Разделение Изотопов С Помощью Макроциклических Полиэфиров // *Координационная Химия*. 1996. Т. 22. № 4. С. 243–252.
6. *Шокурова Н. А.* [и др.]. Исследование Изотопного Эффекта При Комплексообразовании Иодида Лития С Бензо-15-Краун-5 В Экстракционной Системе Вода–Хлороформ // *Журнал Неорганической Химии*. 2016. № 6 (61). С. 824–827.

УДК 546.185;546.65;548.315

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЛАНТАНИДОВ С 1,3-БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)-2-ОКСАПРОПАНОМ<sup>1</sup>

Слободская С.С.<sup>1,2</sup>, Цебрикова Г.С.<sup>1</sup>, Соловьев В.П.<sup>1</sup>, Илюхин А.Б.<sup>3</sup>,  
Иванова И.С.<sup>3</sup>, Пятова Е.Н.<sup>3</sup>, Баулин В.Е.<sup>4</sup>,  
Степанов С.И.<sup>2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

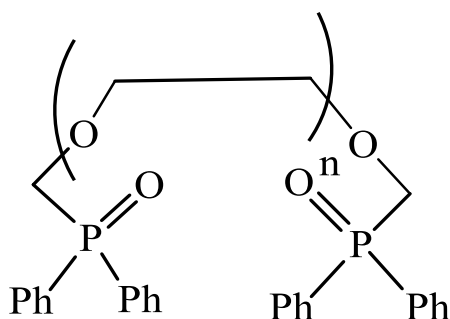
<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, площадь Миусская, 9

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

<sup>4</sup> ИФАВ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд, д.1  
e-mail: [slobodskayasi@yandex.ru](mailto:slobodskayasi@yandex.ru)

Изучено комплексообразование 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана ( $L^0$ ) с нитратами лантанидов. Определены константы устойчивости комплексов в ацетонитриле и строение металл-органических координационных полимеров (МОКП) в твердом виде. Протестированы ионоселективные свойства  $L^0$  по отношению к РЗЭ.

The complexation of 1,3-bis(diphenylphosphoryl)-2-oxapropane ( $L^0$ ) with lanthanide nitrates was studied. The stability constants of complexes in acetonitrile and the structure of metal-organic frameworks (MOFs) were determined. The ion-selective properties of  $L^0$  towards rare-earth elements were tested.



$L^n$ ,  $n=0-5$

Известно, что фосфорилподанды  $L^0-L^5$  обладают высокой комплексообразующей способностью, что позволяет использовать их в качестве экстракционных реагентов для редкоземельных элементов (РЗЭ), компонентов радиофармпрепаратов и люминесцентных материалов [1, 2]. В одинаковых условиях поданды  $L^0-L^5$  извлекают РЗЭ иттриевой подгруппы значительно лучше, чем цериевой [3].

Для объяснения причин данного явления нами были определены константы устойчивости комплексов  $L^0$  с нитратами лантанидов начала, конца и середины ряда (Ce, Tb, Lu) в ацетонитриле.

Для этого был использован метод спектрофотометрического титрования. Оценка констант проведена с помощью программы СHEMEQUI. Лантаниды Ce, Tb и Lu образуют в растворе два комплекса  $Ln^{3+}L$  и  $Ln^{3+}L_2$ , значения констант устойчивости представлены в табл. 1.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 21-43-00020.



Константы устойчивости комплексов  $M^{3+}L$  и  $M^{3+}L_2$  возрастают в ряду  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  и  $Lu^{3+}$ . Этот результат согласуется с увеличением устойчивости комплексов самых разнообразных органических лигандов с лантанидами  $M^{3+}$  с уменьшением их термодинамических радиусов в ряду от  $Ce^{3+}$  до  $Lu^{3+}$  в воде [4].

Таблица 1 Константы устойчивости комплексов поданда  $L^0$  с нитратами лантанидов

№	равновесная реакция	$\log \beta^a$		
		$Ce^{3+}$	$Tb^{3+}$	$Lu^{3+}$
1	$M^{3+} + L = M^{3+}L$	$5.34 \pm 0.06$	$5.50 \pm 0.15$	$5.77 \pm 0.32$
2	$M^{3+} + 2L = M^{3+}L_2$	$9.40 \pm 0.20$	$10.14 \pm 0.15$	$11.1 \pm 1.2$
3	$M^{3+}L + L = M^{3+}L_2$	$4.06 \pm 0.21$	$4.64 \pm 0.21$	$5.3 \pm 1.3$

Протестированы ионоселективные свойства  $L^0$  по отношению к РЗЭ. Установлено, что  $L^0$  проявляет потенциометрическую селективность к катионам лютеция. Электродная функция лютеций-селективного электрода на основе  $L^0$ , дибутилфталата и тетраakis(4-хлорфенил)бората калия (липофильная добавка) линейна в диапазоне измеряемых концентраций  $10^{-2}$ – $10^{-5}$  М. Наклон электродной функции составил  $16 \pm 1$  мВ, измеренный предел обнаружения составил  $9.2 \cdot 10^{-6}$  М.

В твердом виде выделены 20 комплексов  $L^0$  со всеми элементами ряда лантанидов. Состав и строение комплексов охарактеризованы методами РСА, РФА, ТГА и элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии. Установлено, что полученные соединения являются металл-органическими координационными полимерами (МОКП), которые могут обладать как 2D-, так и 3D-структурой, что зависит от условий проведения синтеза и радиуса металла-комплексобразователя.

## Литература

1. Криворотько Е.С., Полякова И.Н., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Демин С.В., Жилов В.И., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 403-407.
2. Dong J., Li B., Xiao J., Liu G., Baulin V., Feng Y., Jia D., Tsivadze A. Yu., Zhou Yu. // Carbon. 2022. Vol. 199. P. 151-160.
3. Полякова И.Н., Криворотько Е.С., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Демин С.В., Жилов В.И., Баулин В.Е., Илюхин А.Б., Цивадзе А.Ю // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1353-1361.
4. Solov'ev V., Varnek A. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2020. Vol. 98. No. 1-2. P. 69-78.

УДК 544.77

**САМОСБОРКА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ В ДИСПЕРСНЫХ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ****Соколов М.Р.<sup>1</sup>, Енакиева Ю.Ю.<sup>1</sup>, Япрынцева А.Д.<sup>2</sup>, Ширяев А.А.<sup>1</sup>  
Звягина А.И.<sup>1</sup>, Тумбинский К.А.<sup>3</sup>, Калинина М.А.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;<sup>2</sup> ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31<sup>3</sup> ФНМ МГУ, 119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 73e-mail: [sokolmax495@gmail.com](mailto:sokolmax495@gmail.com)

Разработан новый метод синтеза низкоразмерных планарных неорганических наночастиц, которые могут быть использованы как матрицы для самосборки на их поверхности порфириновых МОК. Полученные таким образом гибридные материалы выступают в роли эффективных катализаторов реакции гидролиза органических фосфатов с синергией свойств.

A new method for the synthesis of low-dimensional planar inorganic nanoparticles that can be used as matrices for self-assembly of porphyrin MOFs on their surface has been developed. The hybrid materials obtained in this way act as effective synergetic catalysts for the reaction of organic phosphate hydrolysis.

Металлоорганические каркасы (МОК) на основе порфиринов являются координационными полимерами, широко используемыми в газоразделении, сенсорике, гетерогенном и фотокатализе благодаря координационной химии и оптическим свойствам порфириновых комплексов и высокой пористости. Основным ограничением при создании новых материалов на основе МОК является недостаточная химическая и механическая стабильность таких структур из-за слабых координационных связи между образующими их молекулами порфирина и металлокластерами. Возможной стратегией для решения этой проблемы является сборка тонких пленок МОК (ПОВМОК) на твердой поверхности планарных неорганических наночастиц на основе таких соединений, как слоистый гидроксохлорид европия (СГХ Eu) и дисульфид молибдена (MoS<sub>2</sub>). Такой подход позволяет объединить функциональные свойства порфириновых МОК с функциональными свойствами неорганических твердых частиц-носителей в единую гибридную структуру. При этом ключевой задачей является получение водных дисперсий химически чистых планарных наночастиц СГХ Eu и MoS<sub>2</sub>, пригодных для сборки на их поверхности пленок ПОВМОК.

В данной работе был предложен новый метод жидкофазного расщепления в горячем насыщенном водном растворе 2-метилимидазола при ультразвуковой обработке, который продемонстрировал свою

эффективность на матрицах обоих типов. Методами просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, термогравиметрии и рентгеновской дифракции было установлено, что полученные частицы имеют среднюю толщину в один молекулярный слой, обладают узким распределением латеральных размеров, а также, что с их поверхности легко удаляется расщепляющий агент по завершении синтеза. Синтез ПОВМОК на основе 5,10,15,20-тетракис(4-карбоксифенил) порфирина цинка (ZnTCPP) и биядерного комплекса ацетата цинка на поверхности наночастиц СГХ Eu и MoS<sub>2</sub> осуществлялся в гидротермальных условиях в смешанном водно-спиртовом растворе компонентов ПОВМОК после предварительной адсорбции на поверхность наночастиц затравочного слоя ацетата цинка, обеспечивающего дальнейшую самосборку ПОВМОК.

Мы изучили каталитическую активность материала ПОВМОК/СГХ Eu в ходе гидролиза бис(4-нитрофенил)фосфата как модельной реакции для фосфодиэстеразы ДНК и ее искусственных аналогов. Изучая кинетику катализируемого гидролиза с помощью спектрофотометрии, мы показали, что гибридный материал является эффективным катализатором, по сравнению с каталитически неактивными исходными исходными объемными материалами СГХ Eu и МОК на основе ZnTCPP. Изменения в структуре и химическом составе катализатора были изучены с помощью КР- и ИК-спектроскопии, спектрофотометрии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и рентгеновской дифракции.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что гибридный материал проявляет симбиотические свойства, то есть имитирует поведение биологических организмов-симбионтов, благодаря взаимной стабилизации компонентов в реакционной среде. Взаимная стабилизация компонентов обеспечивает каталитическую синергию гибридного материала, поскольку только взаимно интегрированные порфириновые МОК и СГХ Eu могут эффективно катализировать гидролиз органических фосфатов. Мы считаем, что эта стратегия открывает новые пути для рационального дизайна эффективных гибридных материалов на планарных твердых носителях.

УДК 541.18

**ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА,  
СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ N-РЕАЦЕТИЛИРОВАННЫМ  
ОЛИГОХИТОЗАНОМ****Уродкова Е.К.<sup>1</sup>, Урюпина О.Я.<sup>1</sup>, Высоцкий В.В.<sup>1</sup>, Жаворонок Е.С.<sup>2</sup>,  
Большакова А.В.<sup>1,3</sup>, Тихонов В.Е.<sup>4</sup>, Сенчихин И.Н.<sup>1</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>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>4</sup>ИНЭОС РАН, Москва, Россия

Синтезированы стабильные наночастицы серебра размером 40–90 нм в водных растворах N-реацетилированного олигохитозана, где олигохитозан выступает в качестве восстановителя серебра и стабилизатора наночастиц. Наночастицы формируют агрегаты из 4–5 наночастиц, размер которых согласуется с данными динамического рассеяния света. Исследования показали, что наночастицы подавляют рост ряда грамположительных и грамотрицательных бактерий, а также являют рентгеноконтрастными. Было показано, что на основе нанодисперсий можно формировать электропроводящие кольцевые осадки.

Stable silver nanoparticles of 40–90 nm size were synthesized in aqueous solutions of N-reacetylated oligochitosan, where oligochitosan serves as a silver reductant and stabilizer of nanoparticles. The nanoparticles form aggregates of 4–5 nanoparticles whose size is in agreement with the data of dynamic light scattering. Investigations have shown that nanoparticles inhibit the growth of a number of Gram-positive and Gram-negative bacteria, as well as being radiopaque. It was shown that nanodispersions can be used to form conductive ring deposits.

Хитозан – биополимер, широко применяемый благодаря своим свойствам для производства различных материалов, в том числе и медицинского характера. Как известно [1], олигохитозаны, то есть хитозаны с молекулярной массой 2–16 кДа, имеют ряд преимуществ наряду с высокомолекулярными и, в некоторых случаях, низкомолекулярными хитозанами. Однако особый интерес представляют реацетилированные хитозаны, в частности, реацетилированные олигохитозаны. Данные хитозаны интересны тем, что имеют более упорядоченное строение из-за более статистического распределения единиц N-ацетилглюкозамина в цепи. Помимо таких преимуществ, как более воспроизводимые свойства, реацетилированные хитозаны могут быть растворимы вплоть до значений рН 12.5 в определенных диапазонах молекулярной массы и степеней деацетилирования. Хитозан зачастую модифицируют различными добавками для усиления некоторых свойств материалов, к таким добавкам относятся и наночастицы серебра (AgNPs). Однако чаще всего в таких материалах используют высокомолекулярные хитозаны и наночастицы малого размера, хотя применение олигохитозанов, еще и реацетилированных, отличается рядом преимуществ, а наночастицы крупных размеров больше подходят для некоторых применений. Наша работа была направлена на синтез как раз таких наночастиц серебра, то есть размером 40–90 нм, в водных растворах N-реацетилированного олигохитозана (NR-OChT), а также оценку их свойств.

Ранее нами была проведена серия экспериментов по синтезу наночастиц серебра в растворах высокомолекулярного хитозана [2] и деацетилированных олигохитозанов [3]. NR-OХТ быстрее растворялся в воде, а процесс восстановления серебра начинался быстрее. Данный олигохитозан позволял синтезировать AgNPs в более широком диапазоне соотношения компонентов с большей стабильностью дисперсий в сравнении с деацетилированными олигохитозанами.

Была исследована кинетика восстановления серебра. В заданных условиях восстановление протекало на протяжении 5 часов, однако дисперсии с высокой степенью превращения серебра характеризовались низкой стабильностью. С помощью ИК-спектроскопии было установлено, что в формировании AgNPs и их стабилизации принимают участие OH- и NH<sub>2</sub>-группы олигохитозана. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что в ходе синтеза формируются агрегаты из 4–5 AgNPs, и размер таких агрегатов близок к данным динамического рассеяния света.

Материалы на основе разрабатываемых нами систем интересны для различных приложений. Одним из таких приложений являются рентгеноконтрастирующие препараты. Применяемые в настоящее время рентгеноконтрастные препараты имеют большой ряд недостатков и противопоказаний. Предварительные исследования дисперсий AgNPs показали, что такие системы являются рентгеноконтрастными и лишены многих недостатков существующих препаратов, поэтому могли бы стать хорошей альтернативой. Кроме того, методами серийных разведений и диффузии в агар было установлено, что дисперсии проявляют выраженную антибактериальную активность к клинически значимым штаммам грамположительных и грамотрицательных бактерий. Еще одно интересное приложение нанодисперсий AgNPs на основе растворов хитозанов – это создание металлополимерных композитных структур, частным случаем которых являются электропроводящие кольцевые осадки. При высушивании капель дисперсий на подложках формируются такие кольцевые осадки, которые обладают удельной проводимостью близкой к удельной проводимости золота. Проводимость таких осадков зависит от многих факторов, а основной вклад в нее вносит крайний плотный осадок.

Таким образом, синтезированы AgNPs размером 40–90 нм в среде N-реацетилированного олигохитозана. В формировании и стабилизации AgNPs принимают участие гидроксильные и аминогруппы олигохитозана. Показано, что нанодисперсии могут быть применимы в качестве рентгеноконтрастирующих и антибактериальных агентов, а также в качестве основы для формирования электропроводящих кольцевых осадков.

#### **Литература:**

1. Хайруллин Р.З., Филиппова Ю.А., Шакирова Д.Р., Куликов С.Н. // Инфекция и иммунитет. 2012. Т. 2, №1–2. С.335.
2. Uryupina O.Ya., Urodkova E.K., Zhavoronok E.S., Vysotskii V.V., Senchikhin I.N. // Colloid J. 2019. V. 81, no. 2. P. 194–198.
3. Uryupina O.Ya., Urodkova E.K., Tikhonov V.E., Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N. // Colloid J. 2021. V. 83, no. 1. P. 142–150.

УДК 544-77

**СИНТЕЗ, ЭКСФОЛИАЦИЯ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ СЛОИСТОГО ГИДРОКСОХЛОРИДА ТЕРБИЯ****Ширяева О.А.<sup>1</sup>, Соколов М.Р.<sup>2</sup>, Калинина М.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия 119234, г. Москва, ул. Колмогорова, 1, стр.3;

<sup>2</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: [ola.shiryaeva@gmail.com](mailto:ola.shiryaeva@gmail.com)

Методом гомогенного гидролиза был получен чистый слоистый гидроксохлорид тербия и охарактеризованы его свойства. Показано, что химическая эксфолиация методом жидкофазного расщепления позволяет получить наноразмерные частицы гидроксида тербия в виде водного золя, при этом сохранив их люминесцентные свойства и кристаллическую структуру.

We obtained pure layered terbium hydroxochloride by homogeneous hydrolysis and characterized its properties. We showed that chemical exfoliation by liquid-phase splitting makes it possible to obtain nano-sized terbium hydroxide particles in the form of an aqueous sol, while retaining their luminescent properties and crystalline structure.

Слоистые гидроксохлориды редкоземельных элементов (СГХ РЗЭ) – широко изучаемый в настоящее время класс соединений, которые находят применение во множестве областей, таких как катализ, создание гидрогелей, защита от УФ-излучения, адресная доставка лекарств и т.д., благодаря уникальному сочетанию анионообменных, люминесцентных и координационных свойств и планарной структуры.

Также на данный момент подробно исследован вопрос расширения функциональных возможностей СГХ РЗЭ за счет получения различных интеркаляционных гибридных материалов на их основе. Другим перспективным способом получения высокоэффективных гибридных материалов на основе СГХ РЗЭ является интеграция тонких пленок органических хромофоров, таких как производные порфиринов и фталоцианинов, с поверхностью квазидвумерных коллоидных наночастиц на основе СГХ РЗЭ. В связи с этим была поставлена задача разработки метода химической эксфолиации, позволяющего получать химически чистые устойчивые водные золи однослойных наночастиц СГХ РЗЭ расщеплением объемной дисперсной фазы.

В рамках данной работы был синтезирован слоистый гидроксохлорид тербия  $Tb_2(OH)_5Cl \cdot 1.62 H_2O$  (СГХ Тб) методом гомогенного гидролиза в присутствии гексаметилентетрамина. Структура, состав и морфология СГХ Тб были подтверждены методами рентгенофазового анализа, фотолюминесцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, а также термогравиметрического

анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Однослойные наночастицы СГХ Ть были получены с помощью ранее не применявшегося для слоистых гидроксхлоридов РЗЭ метода жидкофазного расщепления в горячем насыщенном водном растворе 2-метилимидазола при ультразвуковой обработке.

С помощью сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, фотолюминесцентной спектроскопии, а также термогравиметрического анализа было показано, что данный метод позволяет получить водный золь преимущественно однослойных частиц гидроксида тербия с примесью эксфолилирующего соединения в пределах 3%.

Полученные низкоразмерные частицы сохраняют люминесцентные свойства и кристаллическую структуру, несмотря на увеличение количества дефектов относительно исходного материала. Разработанная методика синтеза однослойных наночастиц СГХ Ть открывает перспективы для дальнейшей сборки на их основе супрамолекулярных гибридных фотокатализаторов.

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

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

*Ученый секретарь –  
к.х.н. А.Ю. Шолохова*





УДК 537.63:544.722:544.723:576.3:615.45

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ ПОКРЫТИЯ  
ИЗ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА НА ПОВЕРХНОСТИ  
МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ<sup>1</sup>****Абдуллина М.И.<sup>1</sup>, Мотякин М.В.<sup>1,2</sup>, Муранов К.О.<sup>1</sup>,  
Лопухова М. В.<sup>1</sup>, Бычкова А.В.<sup>1</sup>**<sup>1</sup>ИБХФ РАН, Россия 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д.4<sup>2</sup>ФИЦ ХФ РАН, Россия 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.4,e-mail: [triyozhika@gmail.com](mailto:triyozhika@gmail.com)

Была проведена оценка устойчивости покрытия из человеческого сывороточного альбумина на поверхности магнитных наночастиц в зависимости от окисления белка в растворе под действием УФ-облучения; температуры; окисления магнитных наночастиц кислородом воздуха; наличия в реакционной системе пероксида водорода.

The stability of the coating of human serum albumin on the surface of magnetic nanoparticles was evaluated depending on protein oxidation with the aid of ultraviolet light; temperature; oxidation of magnetic nanoparticles with atmospheric oxygen; the presence of hydrogen peroxide in the reaction system.

В последние годы было предложено множество медицинских областей применения магнитных наночастиц оксидов железа (МНЧ). Например, адресная доставка лекарств и магнитофекция, гипертермия и термоабляция, магнитная сепарация, магнитно-резонансная томография, ферроптоз [1]. К тому же, при оценке цитотоксичности наночастицы оксидов железа проявляли нулевую или слабую цитотоксичность [2].

Наиболее распространённым белком в плазме крови является человеческий сывороточный альбумин (ЧСА). Нормальная концентрация ЧСА в крови человека достигает 40 г/л (0,6 мМ), молекулярная масса 66,5 кДа. Основные функции альбумина — транспорт плохо растворимых в воде веществ, например, жирные кислоты, лекарственные препараты; перехват активных форм кислорода (АФК); а также поддержание осмотического давления плазмы. Модификация человеческим сывороточным альбумином позволит увеличить биосовместимость наноразмерных систем на основе МНЧ, а также предотвратить нежелательное изменение их размеров, заряда и обеспечить контроль свойств их поверхности.

Вторым по представленности в плазме крови белком является иммуноглобулин G (IgG). Его нормальная концентрация в крови 8-12 мг/мл, молекулярная масса 150 кДа. Обладая большим средством к

---

<sup>1</sup> Работы по подбору условий получения устойчивых белковых покрытий выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-75-10150, <https://rscf.ru/project/22-75-10150/>, остальные работы – в рамках государственного задания №01201253311.

поверхности наночастиц, IgG может адсорбироваться на частицах при их попадании в кровоток, а также способен вытеснять с поверхности МНЧ неустойчивое покрытие из ЧСА [3].

В настоящей работе проведена оценка устойчивости покрытий из ЧСА (неокисленного, окисленного в растворе или окисленного в присутствии 3% пероксида водорода на поверхности МНЧ) на поверхности МНЧ. Предварительное окисление ЧСА проводили путем облучения раствора ЧСА светом УФ-лампы, имеющим максимум мощности излучения около 280 нм. Изменение белковой молекулы под действием ультрафиолетового излучения происходит за счёт наличия в ней хромофоров – группы атомов, способных к избирательному поглощению в УФ-спектре. В наибольшей степени среди всех аминокислот это триптофан, который содержит индольную группу, а также в меньшей степени тирозин и фенилаланин. Окислительную модификацию подтверждали спектрофотометрически.

В работе для описания изменения спектров электронного магнитного резонанса (ЭМР) использовали g-фактор как параметр положения центра спектра в магнитном поле. Величина  $H_1$  локального поля от частиц в агрегатах, ориентированных вдоль силовых линий магнитного поля спектрометра, пропорциональна магнитному моменту частиц  $\mu$ , обратно пропорциональна кубу расстояния  $D$  между частицами и определяет сдвиг спектра ЭМР. Согласно условиям резонанса, спектр частиц, в некоторой степени участвующих в формировании линейных агрегатов, расположен в более низких полях относительно спектра отдельных частиц. Следовательно, чем больше расстояние между МНЧ, тем меньше g-фактор. Были проанализированы спектры магнитных наночастиц до и после инкубации с иммуноглобулином G. В присутствии этого белка g-фактор снижен, что свидетельствует о более изолированных друг от друга частицах в образце. При этом альбуминовое покрытие на поверхности наночастиц на g-фактор влияет незначительно (табл. 1).

Таблица 1. Значения g-фактора при концентрации МНЧ в образцах 0,18 мг/мл.

	МНЧ	МНЧ + IgG 0,06 мг/мл	МНЧ + ЧСА 5 мг/мл
g-фактор	2,23	2,09	2,21

Впервые с использованием метода электронного магнитного резонанса проведена оценка устойчивости адсорбционного слоя из неокисленного и окисленного сывороточного альбумина на поверхности МНЧ, обладающих пероксидазоподобной активностью, в различных условиях. По степени вытеснения человеческого сывороточного альбумина иммуноглобулином G и, как следствие, по увеличению толщины адсорбционного слоя производится оценка относительной устойчивости покрытия из ЧСА [3]. Было установлено, что окислительная

модификация ЧСА способствует образованию более устойчивых покрытий на МНЧ: при концентрации магнитных наночастиц 0,18 мг/мл устойчивый адсорбционный слой из неокисленного ЧСА формируется при концентрации белка от 5 мг/мл, а из окисленного ЧСА – при концентрации белка 0,75 мг/мл.

Пероксидазоподобная активность МНЧ была подтверждена спектрофотометрически с применением тетраметилбензидина (ТМБ) и орто-фенилендиамина (о-ФДА). Так, например, при взаимодействии ТМБ в присутствии пероксида водорода и стоп-реагента с пероксидазой хрена или МНЧ происходит схожее окисление ТМБ образующимися АФК, что детектируется появлением и ростом пика на 450 нм. Пероксидазоподобная активность МНЧ связана с наличием на их поверхности  $Fe^{2+}$ . При взаимодействии МНЧ с кислородом воздуха происходит окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ , и соответственно, утрата пероксидазоподобной активности. Было показано, что на поверхности МНЧ, окисленных кислородом воздуха в течение 14 дней, образуется менее устойчивое покрытие из ЧСА по сравнению с аналогичным покрытием на поверхности неокисленных кислородом воздуха МНЧ. Добавление в систему пероксида водорода при инкубации МНЧ с ЧСА позволяет повысить стабильность белкового покрытия на поверхности магнитных наночастиц, которые были окислены на воздухе (табл. 2).

Таблица 2. Значения g-фактора после добавления IgG.

	с $H_2O_2$	без $H_2O_2$
Неокисленные МНЧ + ЧСА	2,21	2,12
Окисленные МНЧ + ЧСА	2,22	2,21

Методом динамического светорассеяния было также доказано влияние пероксида водорода на устойчивость альбуминового покрытия на поверхности МНЧ. При добавлении иммуноглобулина G к системам без альбуминового покрытия наблюдается резкое увеличение размеров – образование крупных агрегатов. В системах, содержащих ЧСА, альбуминовое покрытие препятствует взаимодействию магнитных наночастиц и иммуноглобулина G. Добавление пероксида водорода к системам МНЧ+ЧСА способствует образованию более устойчивого покрытия на поверхности МНЧ, размер таких систем практически не изменяется при добавлении иммуноглобулина G.

### Литература

1. Chubarov, A.S. // *Magnetochemistry* 2022, 8, 13.
2. Karlsson H.L., Cronholm P., Gustafsson J. M. L. // *Chem Res Toxicol.* 2008. №9(21). С. 1726–1732.
3. Bychkova A. V., Lopukhova M. V., Wasserman L. A., Degtyarev Y. N., Kovarski A. L., Chakraborti S., Mitkevich V. A. // *International Journal of Biological Macromolecules.* 2022. №194. С. 654-665.

УДК 773.92:678.046:544.034

## РАЗРАБОТКА ФОТОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТАМИ<sup>1</sup>

**Бажанов Д.А.<sup>1,2</sup>, Потеряев А.А.<sup>1</sup>, Шапагин А.В.<sup>1</sup>, Щербина А.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, стр. 6

e-mail: [bazhanov.dmitriy@mail.ru](mailto:bazhanov.dmitriy@mail.ru)

Проведено комплексное исследование фазовых равновесий, взаимодиффузии и термодинамики смешения компонентов в исходных неотвержденных фотополимерных композициях на основе трет-бутилакрилата (ТБА), модифицированных сополимерами этилена и винилацетата (СЭВА) с различным содержанием винилацетата и полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП).

A complex study of phase equilibria, mutual diffusion and mixing thermodynamics of components in the initial uncured photopolymer compositions based on *tert*-butyl acrylate (tBA) modified with ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers with various vinyl acetate content and low density polyethylene (LDPE) was carried out.

Сегодня в полимерном материаловедении набирает обороты использование технологий аддитивного производства, основанных на фотополимеризации. Данные методы включают в себя процесс послойного отверждения фоточувствительной композиции под действием ультрафиолетового или видимого излучения. При этом чаще всего источник излучения имеет длину волны  $\lambda = 405$  нм, а в качестве исходных материалов наибольшей популярностью пользуются жидкие фотополимерные композиции на основе (мет)акрилатов, полимеризующиеся по свободнорадикальному механизму. Однако известно, что изделия, полученные таким способом, обладают пониженной межслоевой адгезией и в результате характеризуются низкими механическими свойствами, что ограничивает их области применения. Решением данной проблемы является модифицирование исходных систем за счет добавления различных модификаторов [1]. Использование «стандартных» нерастворимых модификаторов, например, нанопорошков металлов, углеродных волокон или нанотрубок, приводит к большим сложностям при их введении в фоточувствительную композицию, а также при последующем использовании такой композиции ввиду агломерации частиц. Поэтому наиболее перспективным является применение термопластичных модификаторов, способных к растворению и обладающих полной или частичной совместимостью с компонентами композиции.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-03-00722).

Анализ научной литературы показал, что в области 3D-печати имеется крайне мало публикаций, посвященных исследованию модифицированных термопластами фотополимерных композиций. При этом не обнаружено работ, в которых исследованы процессы взаимодиффузии компонентов в исходных неотвержденных системах и в процессе химической реакции фотоотверждения *in situ*.

Впервые выполнено комплексное исследование растворимости, взаимодиффузии, термодинамики смешения и фазовых равновесий компонентов в неотвержденных системах на основе мономера ТБА и термопластичных модификаторов – СЭВА с содержанием винилацетата в количестве 7, 20 и 40 мас.% и ПЭНП. Исследование проведено методом оптической интерферометрии в диапазоне 20–75 °С на широком интервале составов (от чистого мономера до чистого модификатора). Прослежено влияние содержания винилацетата в образце на фазовое состояние системы, предельные коэффициенты взаимодиффузии и энергию активации самодиффузии. Изучено влияние температуры и природы термопласта на кинетику смешения. Для получения экспериментально недоступных точек фазовых диаграмм аморфного расслоения с верхней критической температурой смешения (ВКТС) применен метод прогнозирования, основанный на теории полимерных растворов Флори-Хаггинса, с помощью специального программного обеспечения, разработанного в Лаборатории структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН [2].

Установлено, что наилучшим термопластичным модификатором для фотополимерных композиций на основе ТБА является СЭВА-40, т.к. при всех исследованных температурах наблюдается неограниченная совместимость компонентов модельной системы СЭВА-40–ТБА, высокие значения коэффициентов взаимодиффузии ( $10^{-6}$ – $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с), а также наименьшая энергия активации самодиффузии (47 кДж/моль) по сравнению с остальными исследуемыми термопластами.

Полученная информация имеет не только прикладной, но и фундаментальный характер. В дальнейшем она позволит исследовать процессы структурообразования при фотоотверждении композиций *in situ* и будет использована для регулирования фазовой структуры и, как следствие, эксплуатационных характеристик 3D-изделий.

### Литература

1. Ligon S.C. et al. Polymers for 3D printing and Customized Additive Manufacturing // Chemical reviews. – 2017. – Vol. 117. – No. 15. – pp. 10212-10290.
2. Никулова У.В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022661504 «Программное обеспечение PhaDiag для анализа и прогнозирования диаграмм фазового состояния». Правообладатель ФГБУН ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. Дата государственной регистрации в государственном реестре изобретений 22.06.2022.

**УДК 544.032**

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ  
«Ti-2B» СФЕРОИДАЛЬНОЙ ФОРМЫ МЕТОДОМ  
МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ В ЭМУЛЬСИОННОЙ СРЕДЕ**

**Булатников Д.А., Ягудин Л.Д., Пономарчук А.А., Ишутин А.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [bulat46@outlook.com](mailto:bulat46@outlook.com)*

В работе предложен метод получения энергонасыщенной порошковой композиции состава «Ti-2B» в эмульсионной среде ацетонитрил-гексан. В результате был получен монодисперсный композиционный порошок с преимущественно сфероидальной морфологией и контролируемым фракционным составом.

In this work the method of obtaining the energy-saturated powder of "Ti-2B" composition in the emulsion medium of acetonitrile-hexane is proposed. As a result, a monodisperse composite powder with predominantly spheroidal morphology and controlled fractional composition was obtained.

Борсодержащая порошковая композиция состава «Ti-2B» представляет практический интерес ввиду высоких значений теплот превращения и сгорания на воздухе. Наиболее доступным методом получения энергетического композита состава «Ti-2B» является механическое легирование титана бором в планетарных мельницах – активаторах. Кинетическими свойствами конечного продукта, такими как скорость горения композиционных частиц или скорость реакции между компонентами, можно управлять варьируя параметры помола [1]. Однако, контролировать структурно-морфологические свойства таких порошков сложно, так как чаще всего, после механического помола, порошок представляет собой частицы неравноосной формы, что затрудняет его технологическую переработку в конечное изделие. Одним из способов решения этой проблемы является механоактивация порошковой смеси в эмульсионной среде [2]. Образование эмульсии Пикеринга-Рамсдена, при которой капли эмульсии стабилизируются твердыми частицами, расположенными на границе раздела фаз жидкостей, способствует образованию сферических композиционных частиц [3].

Целью работы является механохимическое получение в эмульсионной среде энергетической порошковой композиции «Ti-2B» со сфероидальной структурой с контролируемым фракционным составом.

Процесс синтеза энергонаполненной композиции заключался в двухстадийной механической обработке стехиометрической смеси Ti (ПТС-1, ПТМ-1) и аморфного B (Б-99) на планетарной мельнице АГО-4М сначала в среде гексана ( $\tau_{МА}=60$  мин), затем в эмульсионной

среде гексан-ацетонитрил (5:1) с добавкой 5 мас.% фторполимера ФПМ-26 ( $\tau_{МА}=20\dots 80$  мин).

По данным электронной микроскопии (рис. 1) установлено, что механоактивация смеси «Ti-2B» в чистом гексане приводит к образованию овальных полидисперсных композиционных частиц (1-50 мкм) (рис. 1а), свидетельствующих о превалировании процесса холодной сварки. Проведение второй стадии механоактивации ( $\tau_{МА}=20\dots 80$  мин) в эмульсионной среде способствует окатыванию композиционных частиц. Увеличение продолжительности синтеза приводит к образованию сфероидальных частиц порошковой композиции с близким к монодисперсному (~50 мкм) распределению (рис. 1б, в). Следует отметить, что образование такой системы происходит за счет формирования капель ацетонитрила в непрерывной фазе гексана, что способствует образованию сплошных сфероидальных композиционных частиц.

Дальнейшее увеличение продолжительности помола влечет за собой разрушение сфероидов с образованием полидисперсных частиц осколочной формы.

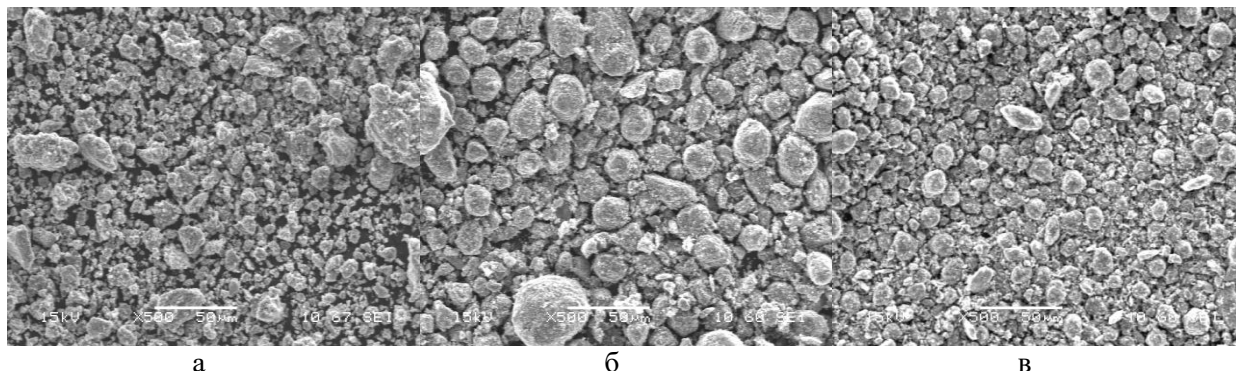


Рис. 1. Электронные микрофотографии проб порошковой композиции состава «Ti-2B», полученной в гексане при продолжительности помола 60 мин (а), в эмульсионной среде с дополнительным помолом в течение 50 (б) и 60 (в) минут.

Таким образом, были определены рациональные технологические параметры механоактивации в эмульсионной среде, для получения монодисперсного композиционного порошка «Ti-2B» со сфероидальной морфологией и контролируемым фракционным составом.

### Литература

1. Малкин А.И., Ключев В.А., Попов Д.А. и др. // Физико-химическая механика синтеза борсодержащих композиционных порошков // *Журнал физической химии*. — 2020. — Т. 94, № 3. — С. 364-370.
2. M. Mursalat, D.L. Hastings, M. Schoenitz, E.L. Dreizin, Microspheres with Diverse Material Compositions Can be Prepared by Mechanical Milling // *Advanced Engineering Materials*, Vol. 22, Issue 3, 2020, P. 1-4.
3. Y. Chevalier, M. A. Bolzinger, *Colloids Surf. A*2013, 439, 23.



**УДК 544**

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ СТРУКТУРЫ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, СКООрДИНИРОВАННЫХ  
МОЛЕКУЛАМИ ТОЛУОЛА, ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА<sup>1</sup>**

**Гайдамовичюте В.В., Школин А.В., Меньшиков И.Е., Фомкин А.А.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: [mgaivik@yandex.ru](mailto:mgaivik@yandex.ru)*

Материал на основе массива одностенных углеродных нанотрубок рассматривается как один из наиболее перспективных адсорбентов для хранения метана. Молекулярно-динамическое моделирование используется для исследования сборки одностенных углеродных нанотрубок в матрицу с помощью молекул-координаторов толуола.

Single-walled carbon nanotubes arrays-based materials are considered as one of the most promising adsorbents for methane storage. Molecular dynamic simulations are employed to investigate the assembling of singlewalled carbon nanotubes into an array via toluene coordinator-molecules.

В работе методом молекулярной динамики проведен численный эксперимент процесса образования супрамолекулярных структур на основе массивов одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и молекул координаторов. В основе модели процесса синтеза массивов нанотрубок, было принято предположение об образовании супрамолекулярных структур на основе нанотрубок скоординированных молекулами адсорбата [1], которое было подтверждено экспериментально [2].

В качестве объекта исследования были выбраны нехиральные ОУНТ диаметром ~1 нм и длиной ~5 нм. Веществом координатором был выбран толуол. Численный эксперимент проводился в ячейке моделирования, представляющей собой куб с гранями 10 нм. Температура термостата составляла 298 К. Расчеты проводили при помощи программного пакета TINKER [3] при использовании универсального потенциала OPLS-AA [4].

В результате проведения численного эксперимента было установлено, что молекулы толуола ориентируют ОУНТ параллельно друг другу, при этом преимущественно формируется треугольная упаковка. Постепенное удаление молекул координаторов позволяет сохранить координацию ОУНТ и образовать пористость в пространстве между нанотрубками. Когда в ячейке моделирования остается малое количество молекул толуола, супрамолекулярная структура сохраняется.

Чтобы определить минимальное количество молекул толуола, достаточное для координации трех нанотрубок в массив, мы

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке государственного задания № 122011300053-8 «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика, адсорбционные и хроматографические процессы»

рассматриваем потенциальную энергию  $E_p$  системы моделирования. Как следует из рис. 1, существуют два экстремума функции  $E_p(n_{C_7H_8})$  в диапазоне  $n$  от 0 до 150. Максимум  $E_p(n_{C_7H_8})$  служит доказательством того, что три молекулы толуола способны удерживать массив из трех ОУНТ. Уменьшение потенциальной энергии системы при  $n$  от 3 до 50 можно объяснить изменениями средних расстояний между нанотрубками. При  $n=50$  потенциальная энергия системы минимальна. Можно предположить, что системы с  $n \sim 50$  наиболее стабильны.

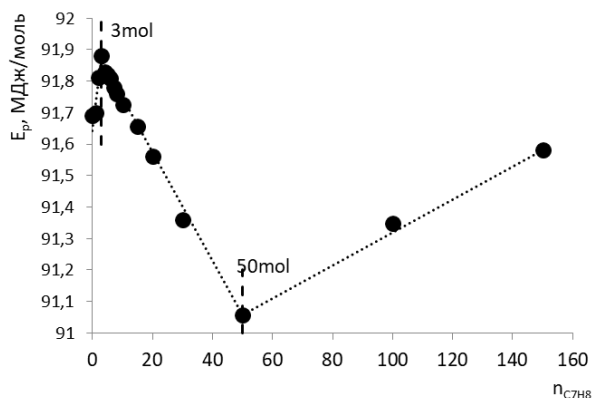


Рис. 1. Потенциальная энергия  $E_p$  модельной системы, состоящей из трех молекул ОУНТ и  $n$  толуола. Символы являются результатами моделирования. Линии показывают тенденцию изменения энергии. Пунктирные линии указывают экстремумы функции  $E_p(n_{C_7H_8})$  при  $n_{C_7H_8} = 3$  и 50).

Для полученной супрамолекулярной структуры проводили моделирование адсорбции метана в микропоре, представленной тремя ОУНТ и тремя молекулами толуола, расположенными в центральной части поры, а также в микропоре из трёх ОУНТ без молекул координаторов. Полученные результаты моделирования адсорбции метана показали, что наличие молекул координаторов незначительно меняет количество адсорбированных в структуре молекул. Однако концентрация молекул метана, адсорбированных в элементарной части матрицы 3 ОУНТ+3  $C_7H_8$ , выше, чем в структуре 3 ОУНТ. С одной стороны, присутствие трех молекул толуола в модельной поре уменьшило объем пор, доступный для поглощения. С другой стороны, молекулы-координаторы выступали центрами адсорбции и вносили свой вклад в потенциальную энергию системы и значительно усиливали адсорбцию метана.

### Литература

1. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Yakovlev V.Y., Men'shchikov I.E.. Colloid Journal. 2018. Т. 80. № 6. pp. 739-750.
2. Школин А.В., Фомкин А.А. Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 137.
3. Rackers J.A., Wang Z., Lu C., Lairy M.L., Lagardère L., Schnieders M.J., Piquemal J.P., Ren P., Ponder J.W. Journal of Chemical Theory and Computation. 2018. Т. 14. № 10. pp. 5273-5289.
4. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. Journal of American Chemical Society. 1996. Т. 118. № 45. pp. 11225-11236.

УДК 543.544.14

## ИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОМ ПЕРОКСИДЕ ВОДОРОДА

Глушко А.Н.<sup>1</sup>, Гогуев Н.С.<sup>2</sup>, Гусейнов Ш.Л.<sup>2</sup>, Буряк А.К.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия

e-mail: [167311@gmail.com](mailto:167311@gmail.com)

В ракетно-космической отрасли к высококонцентрированному пероксиду водорода предъявляются наиболее жесткие требования по содержанию примесей, в связи с этим существует необходимость определения примесей в виде анионов. В работе рассмотрена возможность анализа пероксида водорода с применением ионной хроматографии.

In the aerospace industry, the most stringent requirements for the content of impurities are imposed on highly concentrated hydrogen peroxide, and therefore there is a need to determine impurities in the form of anions. The paper considers the possibility of analyzing hydrogen peroxide using ion chromatography.

Пероксид водорода ( $H_2O_2$ ) — это неорганическое химическое соединение водорода и кислорода, являющееся простейшим представителем класса пероксидов, самое первое из открытых соединений подобного вида, содержит рекордное количество кислорода по массе (94 %). Вещество представляет собой несимметричную молекулу, состоящую из атомов водорода и кислорода, с образованием сильных полярных связей. В молекулах пероксида содержатся пероксидные группы —O—O— ими обусловлены основные физико-химические свойства пероксида водорода, его реакционная способность и активность в качестве растворителя. Пероксид водорода считается одним из сильнейших окислителей, в связи с чем это вещество получило широкое распространение в полупроводниковой промышленности и ракетно-космической отрасли.

В промышленности пероксид водорода в основном получают электрохимическим, изопропиловым, антрахиноновым способом и методом прямого синтеза. Каждый из методов различается природой используемого сырья и соответственно технологией производства, поэтому в конечном продукте могут присутствовать следы различных соединений.

Содержание анионов в пероксиде водорода является одним из показателей чистоты продукта, их количество определяет его стабильность. В связи с этим существует необходимость количественного определения в высококонцентрированной перекиси водорода (70 % и более) ацетона и анионных соединений, таких как: ацетаты, фториды, нитраты, сульфаты, фосфаты, хлориды, формиаты и др. Ионная хроматография хорошо подходит для определения анионов. Однако

высококонцентрированный пероксид водорода является сложной матрицей, которая может воздействовать на материалы анионообменной колонки, тем самым сокращая ее срок эксплуатации [1]. Для решения этой проблемы применяется пробоподготовка образцов пероксида водорода. Пробоподготовка заключается в каталитическом разложении пероксида водорода до воды ( $H_2O$ ) и атомарного кислорода ( $O_2$ ) различными металлами, чаще всего платиной (Pt), либо удаление матрицы с использованием различных способов [2, 3].

В данной работе был проведен сравнительный анализ получаемых результатов при использовании различных способов подготовки пробы: разложение пероксида водорода в щелочной среде или в присутствии платиновой сетки. Контроль содержания анионов осуществлялся на ионном хроматографе Metrohm модели 881 Basic IC plus с колонкой Metrosep A Supp 7 - 250/4.0, материал колонки – поливиниловый спирт с четвертичными аммонийными группами. В качестве элюента использовали раствор карбоната натрия ( $Na_2CO_3$ ) с концентрацией 3,6 ммоль/л. Была проведена калибровка прибора по стандартным образцам с концентрациями 0,1; 1,0; 10,0; 20,0; 100,0 мг/л. При проведении эксперимента время записи составляло 35 минут, объем пробы, вводимой в прибор 100 мкл, скорость потока 0,6 мл/мин, температура 25°C, регенерация супрессора раствором 100 ммоль/л  $H_2SO_4$  в ультрачистой воде. Растворы были приготовлены с применением ультрачистой деионизированной воды с удельным сопротивлением не менее 18 МОм/см.

Примеры хроматограмм полученных при анализе разложенных образцов пероксида водорода приведены на рисунке 1.

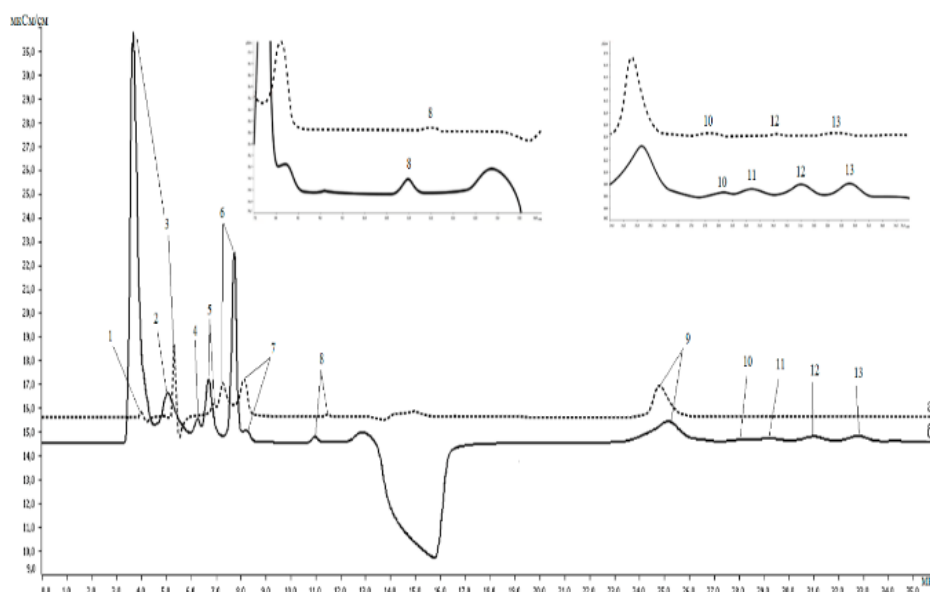


Рис. 1. Хроматограммы образца пероксида водорода, полученного антрахиноновым способом и разложенного (а) с помощью платиновой сетки (Pt), (б) с помощью щелочи, где 1-5 - не идентифицированы, 6 – ацетат, 7 – формиат, 8 - хлорид, 9 - нитрат, 10 - фосфат, 11 - сульфат, 12, 13 - не идентифицированы

Из полученных данных видно, что данный метод может быть применим и позволяет количественно определять содержание анионов, однако от метода пробоподготовки (разложения) пероксида водорода зависит и точность получаемых результатов, так как чистота используемых реактивов и вспомогательных материалов вносят определенную погрешность, что видно на представленных хроматограммах, планируемыми в дальнейшем исследования помогут оценить зависимость степени чистоты применяемых реактивов от получаемых результатов. Также у многих анионов время выхода очень близко, необходимо дальнейшее исследование и оптимизация условий разделения. На основе полученных результатов в дальнейшем может быть разработана методика измерения концентрации анионов в перексиде водорода, применяющегося в ракетно-космической отрасли.

### Литература

1. *R.E. Smith*, Ion Chromatography Applications, CRC Press, Boca Raton, FL, 1988, p. 41.
2. *Jutta Kerth, Detlef Jensen* Determinations of trace anions in hydrogen peroxide // Journal of Chromatography A, 706 (1995) 191-198.
3. *Mingli Yea, Pavel N. Nesterenko, Zhu Yanc, Peijing Xie*, Determination of inorganic anions in weak acids by using ion exclusion chromatography – Capillary ion chromatography switching column technique // Journal of Chromatography A, 1588 (2019) 169–173.

УДК 544

**ИЗОМЕРНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ  
ТРАНСФОРМАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНОГО  
ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И  
ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ <sup>1</sup>****Гриневич О.И.**

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

Хромато-масс-спектрометрически обнаружены изомерные гетероциклические молекулы в смеси продуктов трансформации НДМГ. Для диазинов квантовохимически промоделирована адсорбция на графене. Предложен механизм сорбции, объясняющий наблюдаемое усиление удерживания пиридазина по сравнению с его изомерами.

Isomeric heterocycles were detected with chromatography-mass spectrometry in the mixture of UDMH transformation products. The mechanism explaining an observed increase in the retention of pyridazine compared to its isomers has been proposed during modeling the adsorption of diazines at graphene.

Несимметричный диметилгидразин – это высокореакционное токсичное соединение, которое на протяжении десятилетий активно используется в качестве ракетного топлива. Попадая в воду и почву, НДМГ превращается в ряд продуктов, многие из которых не менее опасны, чем сам НДМГ. В числе продуктов трансформации присутствуют различные азотсодержащие соединения, такие как амины, нитрилы, а также гетероциклические структуры. Последние, несмотря на свое разнообразие, изучены меньше всего. Это обусловлено сложностью идентификации ввиду близости масс-спектров у изомеров и тем, что в составе такой сложной смеси могут присутствовать совсем не изученные молекулы, сведения о которых отсутствуют в базах данных, и которые могут представлять интерес не только с точки зрения экологии, но и с позиции их удерживания в хроматографической системе [1]. Изомерные гетероциклы могут проявлять различное удерживание в одних и тех же условиях. Еще в 1980-е годы группа ученых под руководством А.В. Киселева отметила повышенное удерживание пиридазина в ряду изомерных диазинов при адсорбции на графитированной термической саже, однако этому явлению не было дано однозначного объяснения [2].

В связи с этим, был проведен анализ смеси продуктов трансформации НДМГ методами хромато-масс-спектрометрии, а также изучена адсорбция диазинов на графене путем с использованием теории

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, проект № 075-15-2020-782, и Российского научного фонда, проект № 22-13-00266.

функционала плотности и молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера. Были предложены структуры для 24 продуктов трансформации НДМГ, среди которых обнаружены гетероциклические соединения с различным сорбционным поведением, в том числе и ранее не изученные [1]. В рамках моделирования адсорбции диазинов на графене было подтверждено явление повышенного удерживания пиридазина. Показано, что механизм удерживания пиридазина на графене носит более сложный характер, и это обусловлено энергетическим фактором – в частности, за счет образования димеров в газовой фазе [2].

### **Литература**

1. *Anastasia Yu. Sholokhova, Oksana I. Grinevich, Dmitriy D. Matyushin, Aleksey K. Buryak* Machine learning-assisted non-target analysis of a highly complex mixture of possible toxic unsymmetrical dimethylhydrazine transformation products with chromatography-mass spectrometry // *Chemosphere*. 2022. V. 307. P. 135764.
2. *Oksana I. Grinevich, Victor V. Volkov, Aleksey K. Buryak*. Diazines on graphene: adsorption, structural variances and electronic states // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022. Advance Article.

УДК 544

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКАЯ КАРКАСНАЯ СТРУКТУРА Y-ВТС И  
ЕЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АДСОРБЦИИ  
ВОДОРОДА<sup>1</sup>****Гринченко А.Е., Князева М. К., Фомкин А.А.,  
Школин А.В., Пулин А.Л.**

*Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН,  
Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [s-grinchenko@mail.ru](mailto:s-grinchenko@mail.ru)*

Синтезирована металлорганическая каркасная структура на основе иттрия и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты. Исследованы структурно-энергетические характеристики пористой структуры с помощью низкотемпературной адсорбции азота. Проведены исследования по адсорбции водорода на полученной МОКС при температуре 77 К и давлении до 120 кПа.

Metal organic framework based on yttrium and 1,3,5-benzenetricarboxylic acid has been synthesized. The structural and energy characteristics of a porous structure have been studied using low-temperature nitrogen adsorption. Studies have been carried out on the adsorption of hydrogen on the obtained MOF at a temperature of 77 K and a pressure of up to 120 kPa.

В последнее время металл-органические каркасные структуры (МОКС) нашли свое применение во многих областях науки, таких как, адсорбционное хранение и разделение газов, люминесценция, катализ, и сенсорные технологии. МОКС формируются в упорядоченную пористую структуру путем образования координационных связей между ионом металла и полидентантным органическим лигандом. Перспективной основой для МОКС являются редкоземельные металлы (РЗМ). РЗМ имеют большие координационные числа, открывая возможности для формирования уникальных структур. Исследования МОКС на основе РЗМ, в основном, направлены на изучение люминесцентных и сенсорных свойств этих соединений [1,2]. В свою очередь изучение адсорбционных свойств требует большего внимания. На данный момент существующие исследования МОКС на основе РЗМ сообщают о термической и гидротермальной стабильности таких соединений, что важно для их применения в качестве адсорбентов [3].

В данной работе был синтезирован МОКС состава Y-ВТС путем сольвотермального метода. В качестве источника иона металла использовали гексагидрат нитрата иттрия ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), органического лиганда – 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту ( $H_3BTC$ ), растворителя – N,N'-диметилформамид.

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Государственного задания № 122011300053-8.



По изотерме адсорбции водорода при 77 К были рассчитаны структурно-энергетические характеристики полученной МОКС. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики металл-органической каркасной структуры Y-BTC.

Характеристика, размерность	Значение
Удельная площадь поверхности, $S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	840
Удельный объем микропор, $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0,4
Эффективный радиус микропор по Дубинину, $x_0$ , нм	0,41
Предельная величина адсорбции в микропорах, $a_0$ , ммоль/г	10,1
Характеристическая энергия адсорбции азота, $E$ , кДж/моль	11,1
Характеристическая энергия адсорбции бензола, $E_0$ , кДж/моль	33,7

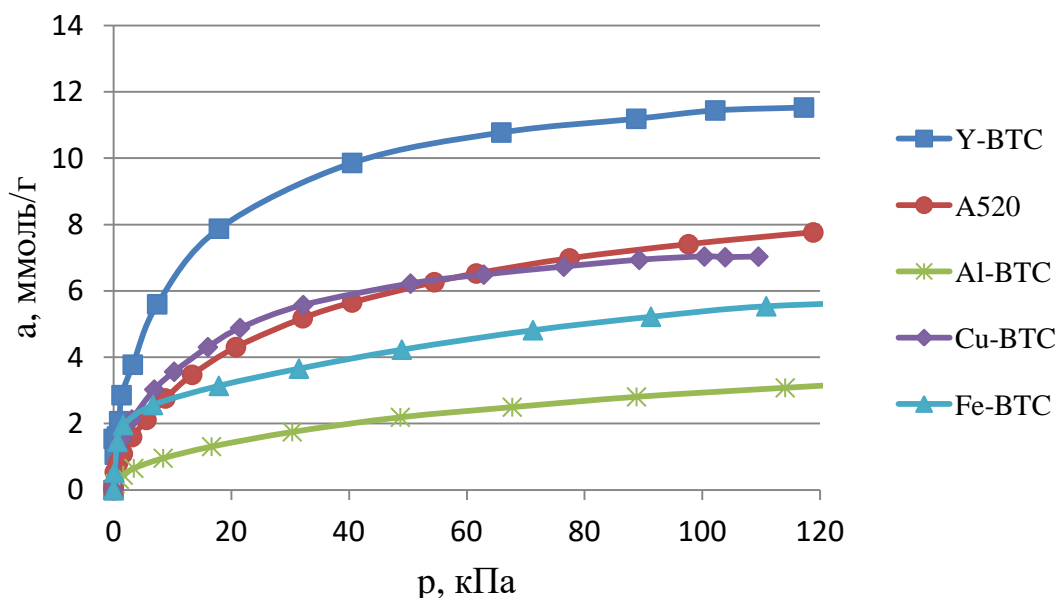


Рисунок 1. Адсорбции водорода на различных МОКС.

Как показано на рисунке значения адсорбции водорода на МОКС Y-BTC превышают значения адсорбции водорода на других МОКС в 1,5-2 раза и достигает значений в 11,6 ммоль/г (2,5 масс. %).

### Литература

1. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 6718–6719
2. Kreno, L.E., Leong, K., Farha, O.K., Allendorf, M., Van Duyne, R.P., Hupp, J.T.: Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chem. Rev.* 112, 1105–1125 (2011)
3. Bin Mu, Feng Li, Yougui Huang and Krista S. Walton, *J. Mater. Chem.*, 2012, *22*, 10172.

УДК 629.7.067.5

**СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ В КАЧЕСТВЕ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ  
КОНСТРУКЦИИ САМОЛЕТА ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВРЕДНЫХ СРЕД И  
АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЙ, ОЖИДАЕМЫХ В ЭКСПЛУАТАЦИИ<sup>1</sup>**

**Жигулин И.Е.**

*МАИ (НИУ), Российская Федерация 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4;  
e-mail: [iliya.zhigulin@yandex.ru](mailto:iliya.zhigulin@yandex.ru)*

В работе дан анализ видам атмосферных явлений и возможных вредных воздействий, с целью защиты авиационных конструкций и элементов от которых рассматривается применение супергидрофобных покрытий с использованием режимов лазерной обработки.

The atmospheric effects and environmental conditions analysis was made, in order to protect airframe and parts of aircraft against adverse impact is implemented superhydrophobic coating with the laser treatment.

В работе представлен обзор новых функциональных покрытий, используемых или предполагаемых к применению в гражданской авиации для улучшения эксплуатационных свойств воздушных судов и защиты от возникновения опасных ситуаций в атмосферных условиях, ожидаемых в эксплуатации, связанных с неблагоприятными погодными условиями, такими как, дождь, мокрый снег и атмосферное обледенение.

Предполагаемое применение перспективных покрытий на поверхности фюзеляжа и обшивке крыла, вблизи двигателя, зарядных клапанов гидравлических и топливной систем самолёта, предъявляет достаточно жесткие требования к создаваемым материалам, что, в свою очередь, требует длительных и детальных экспериментальных исследований новых материалов в условиях лаборатории и испытательных центров.

Для эксперимента были выбраны супергидрофобные покрытия, разрабатываемые в ИФХЭ РАН и планируемые к применению на поверхности крыла. Данные супергидрофобные покрытия показывают высокие антиобледенительные свойства, заключающиеся в способности предотвращать обледенение или удалять льдообразования под действием набегающего потока на несущих поверхностях самолёта [1]. Было продемонстрировано сравнительное с необработанным образцом поведение таких покрытий в условиях искусственного обледенения.

Кроме того, для созданных супергидрофобных покрытий, ранее была изучена стойкость к вредным воздействиям загрязняющих авиационных жидкостей, возникающим при эксплуатации воздушного судна.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-29-13011 мк.

Таблица – Результаты испытаний супергидрофобного и необработанного аэродинамических профилей при  $V=50$  м/с,  $t=-15$  °С  $W=1,2$  г/м<sup>3</sup>,  $\alpha=0^\circ$ .

Время	Наблюдаемые явления и комментарии	Тип льда
<b>Супергидрофобные покрытия+обогрев <math>U=15</math> В, <math>N=93.1</math> Вт</b>		
1:00	Появление первых участков барьерного льда	плотный
4:14	Отрыв образовавшегося участка льда	плотный
07:38	Отрыв вновь образовавшегося участка льда	плотный
10:34	Третий отрыв вновь образовавшегося участка льда	-
11:00	Мелкие вкрапления льда после циклических удалений льда	плотный
<b>Необработанный образец + Обогрев <math>U=20</math> В, <math>N=164.7</math> Вт, <math>t_{\text{льда}}=-5</math> °С</b>		
0:30	Образование льда	смешанный
0:50	Удаление льда на участке $\Delta t_1=40$ сек	смешанный
1:30	Обледенение на оставшемся участке льда на профиле	смешанный
1:40	Удаление оставшегося участка льда $\Delta t_2=50$ сек	-
2:50	Начало образования льда в зоне затекания	плотный
5:50	Затекание за верхнюю точку профиля	плотный
12:00	Интенсификация обледенения	плотный

Для таких исследований была разработана методика испытаний, рекомендуемая для дальнейшей аттестации покрытий. Полученные нами с применением разработанной методики результаты показали, что супергидрофобные покрытия для алюминиевых сплавов, создаваемые в ИФХЭ РАН на основе лазерной обработки [2], способны выдерживать вредные воздействия ряда загрязняющих жидкостей, используемых при эксплуатации самолета, сохраняя исходные супергидрофобные свойства. Учитывая полученные ранее результаты испытаний на механическую стойкость, воздействие циклических перепадов температур и воздействие ультрафиолетового излучения [3], можно сделать вывод о перспективности применения новых супергидрофобных покрытий для улучшения эксплуатационных свойств воздушных судов.

### Литература

1. Zhigulin I.E., Emel'yanenko K.A., Sataeva N.E. (2021) Применение супергидрофобных покрытий для борьбы с обледенением аэродинамических поверхностей самолёта.
2. Voinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Modin E.B. (2019) Modus operandi of protective and anti-icing mechanisms underlying the design of longstanding outdoor icephobic coating, ACS Nano, 13. 4335-4346.
3. Sataeva N.E., Voinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. (2020) Laser-assisted processing of aluminum alloy for the fabrication of superhydrophobic coatings withstanding multiple degradation factors, Surface and Coatings Technology 397:125993

УДК 544

## АДСОРБЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАЗОВ НА MOF ZrBDC

**Коровина О.Е.<sup>1</sup>, Князева М.К.<sup>2</sup>, Школин А.В.<sup>2</sup>, Гринченко А.Е.<sup>2</sup>,  
Меньщиков И.Е.<sup>2</sup>, Соловцова О.В.<sup>2</sup>, Фомкин А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Факультет фундаментальной физико-химической инженерии  
МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 51.  
<sup>2</sup>Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН 119071, Москва, Ленинский  
проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [O.E.Korovina@student.physchem.msu.ru](mailto:O.E.Korovina@student.physchem.msu.ru)

Вопрос экологии остро стоит в современном мире, все большее количество людей и производителей задумываются о том, как сократить выбросы углекислого газа для сохранения планеты. Использование топлив на основе продуктов переработки нефти и угля, приводит к загрязнению атмосферы, поэтому необходим выбор новых, конкурентных экологичных источников энергии, среди которых метан и водород [1].

Водород и метан являются наиболее перспективными видами топлива, так как имеют высокую технологическую готовность к масштабному внедрению и имеют малый углеродный след [2,3]. Водородные топливные элементы становятся жизнеспособным альтернативным источником энергии для транспорта и других применений, но прогресс водородной экономики зависит от безопасного и эффективного хранения водорода. Проблема безопасного хранения и транспортировки метана на борту автомобиля также является актуальной. Рост количества транспортных средств, использующих в качестве топлива метан и водород, требует разработки новых материалов, которые могут хранить большое количество газового топлива при нормальных и специфических температурах и давлениях [2].

Кроме того, для снижения углеродного следа важно разрабатывать технологии концентрирования углекислого газа. Адсорбционные технологии здесь могут быть использованы не только в целях очистки воздуха, но и для хранения и транспортировки с целью дальнейшего применения CO<sub>2</sub>. Перспективными областями являются: получение метанола (растворитель, добавка к топливу, осушитель) [4], искусственный фотосинтез для получения жидкого топлива [5], производство метана [6].

В настоящее время наиболее подходящими материалами для энергетических газов являются металл-органические каркасные структуры (МОКС). Это класс гибридных материалов, которые образуют каркас из ионов металлов и связывающих их органических лигандов. Основными характеристиками МОКС являются большие значения площади поверхности и объема микропор, заполнение которых происходит по механизму объемного заполнения. МОКС можно сконструировать под специфические условия эксплуатации, такие как: повышенные давления и сверхкритические температуры, благодаря чему МОКС являются перспективными адсорбентами для энергетических газов [7].

Выбор циркония в качестве основы МОКС обусловлен тем, что вследствие высокой степени окисления Zr(IV) образует более сильную координационную связь с атомами кислорода карбоксилатных лигандов. В результате большинство Zr-MOF устойчивы в органических растворителях, в воде и даже в кислых водных средах. Кроме того, цирконий обладает низкой токсичностью. Эти факторы, а также большая величина удельной площади поверхности и ее доступность для гостевых молекул, однородные и

регулируемые размеры пор и ряд других свойств способствуют дальнейшему развитию и применению Zr-МОКС [8].

Для синтеза МОКС ZrBDC использовали сольвотермический метод в соответствии с методикой [9], в котором кристаллы МОФ «собираются» из мостиковых органических лигандов 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (терефталевая, H<sub>2</sub>BDC), соединяемых ионами Zr(IV) [9,10] в органическом растворителе.

Для определения параметров пористой структуры полученного образца использовали анализатор пористой структуры Quantachrome Autosorb IQ. Структурно-энергетические характеристики (СЭХ) определяли по изотерме стандартного пара N<sub>2</sub> при 77 К. МОКС ZrBDC обладает микропористой структурой с удельным объемом микропор  $W_0 = 0,52 \text{ см}^3/\text{г}$ , а также развитой удельной площадью поверхности  $S_{\text{БЭТ}} = 1500 \text{ м}^2/\text{г}$ .

В результате анализа пористой структуры установлено, что синтезированный образец обладает высокими значениями площади поверхности и объема микропор, а также высокой термической устойчивостью. Результаты оценки величин адсорбции водорода, метана и диоксида углерода было установлено, что наиболее эффективно синтезированный МОКС ZrBDC может быть использован для аккумулялирования углекислого газа. Результаты определения адсорбции CO<sub>2</sub> на синтезированном образце приведены на рис. 1.

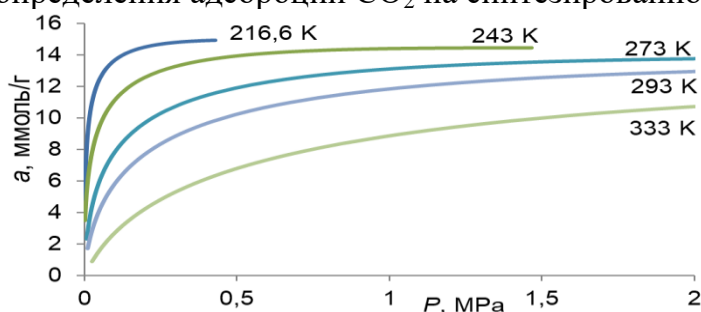


Рисунок 1 - Зависимость адсорбции диоксида углерода на образце Zr-BDC от давления в интервале температур от 216,6 до 333 К.

Таким образом, в работе сольвотермическим методом выполнен синтез МОКС ZrBDC, обладающий развитой пористостью, исследованы его структура и адсорбционные свойства. Показано, что полученный образец может быть эффективно использован для задач аккумулялирования или селективного выделения углекислого газа.

### Литература

1. А.Ю. Цивадзе, О.Е. Аксютин, А.Г. Ишков, А.А. Фомкин, И.Е. Меньшиков, А.А. Прибылов, В.И. Исаева, Л.М. Кустов, А.В. Школин, Е.М. Стриженев. Физикохимия поверхности и защита материалов (2016), т. 52, pp 19-25.
2. Siddhartha K. Purkaystha, Ankur K. Guha. International journal of hydrogen energy (2022) т. 47, pp 39917-39930
3. Е.А. Ельчанинов, Н.П. Удалова, Е.А. Ельчанинова, О.О. Посеряева. «Обогащение метановоздушных смесей метаном до концентраций, требуемых промышленными установками» (2012).
4. Matthias S. Frei, Cecilia Mondelli, Rodrigo García-Muelas, Klara S. Kley, Begoña Puértolas, Núria López, Olga V. Safonova, Joseph A. Stewart, Daniel Curulla Ferré u Javier Pérez-Ramire. Nature Communications (2019), т. 10.
5. Sungju Yu u Prashant K. Jain. Nature Communications (2019), т. 10.
6. Kensei Yamada, Shuhei Ogo, Ryota Yamano, Takuma Higo u Yasushi Sekine. Chemistry letters (2020), т. 49, pp. 303-306.
7. М.И. Баркова. «Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-органических координационных полимеров» (2014).
8. Yan Bai, Yibo Dou, Lin-Hua Xie, William Rutledge, Jian-Rong Li u Hong-Cai Zhou. Chemical Society Reviews (2016), т. 45, pp 2327-2367.
9. Olga V. Solovtsova, Ilya E. Men'shchikov, Andrey V. Shkolin, Anatoly A. Fomkin, Elena V. Khozina u Andrey A. Shiryayev. Adsorption Science & Technology (2022), т. 2022, pp. 1-20.
10. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньшиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2019. Том 88, №9. С.925.

**УДК 004.422.81: 543.51****РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО МОДУЛЯ ДЛЯ  
СТРУКТУРИРОВАННОГО ХРАНЕНИЯ  
МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ****Лебедев В.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [glory.leb@gmail.com](mailto:glory.leb@gmail.com)*

Работа посвящена созданию программного модуля, позволяющего структурированно хранить масс-спектры с сопутствующей информацией и составлять тематические библиотеки масс-спектров. Представлены логика хранения данных и функционал разрабатываемой программы, рассмотрены перспективы её развития.

This report proposes the program module which allows storing mass-spectra and relevant data in a structured manner and creating specialized mass-spectral libraries. The data storage logic and functionality of the program are presented herein along with discussion of further development prospects.

При изучении вновь полученных масс-спектров часто используется так называемый “библиотечный поиск”, то есть поиск масс-спектра, наиболее соответствующего экспериментальному, в некотором заранее подготовленном наборе масс-спектров, называемом библиотекой.

На 2022 год известно три крупных масс-спектральных библиотеки, получивших широкое распространение в научном сообществе, и несколько специализированных.

подавляющее большинство масс-спектров, представленных в известных библиотеках, – это масс-спектры органических соединений, полученные методом ионизации электронами. Спектры неорганических соединений, а также спектры, полученные с помощью других методов ионизации, в существующих библиотеках практически не представлены.

Целесообразным является создание тематических масс-спектральных библиотек, в которые бы вошли масс-спектры неорганических соединений и масс-спектры, полученные с помощью различных методов ионизации. Для создания таких библиотек, структурирования хранимых данных и организации удобного к ним доступа необходимо управляющее программное обеспечение.

В связи с вышеизложенным в ИФХЭ РАН была начата разработка программного модуля, позволяющего структурированно хранить масс-спектральные данные и создавать библиотеки масс-спектров.

На момент доклада в модуле был реализован функционал, позволяющий добавлять, удалять, редактировать и просматривать все поддерживаемые данные, визуализировать до пяти масс-спектров в одной области построения одновременно, а также просматривать списки массовых пиков и значения параметров эксперимента, записанные в исходных файлах спектра.

Логика хранения данных, реализованная в модуле, подразумевает запись справочной информации, необходимой для индексирования библиотеки, и параметров чтения файлов масс-спектров в реляционную базу данных. Массовые пики спектров хранятся в исходных файлах масс-спектров, которые копируются в выбранную директорию библиотеки.

Основной сущностью, используемой для индексирования библиотеки, является химическое соединение. Это позволяет хранить масс-спектры одного вещества, различающиеся по условиям получения.

Выбранная логика хранения данных обеспечивает возможность выборки масс-спектров по определённым условиям с помощью операций реляционной алгебры и одновременно повышает быстродействие программы.

Управление хранимыми данными осуществляется непосредственно из программы с помощью форм графического интерфейса. В программном модуле реализована защита от ввода данных некорректного формата и от вероятных нештатных ситуаций, вызванных вмешательством пользователя в процесс нормальной работы программы (ручное удаление файлов и т.д.).

Большинство типичных операций, выполняемых в ходе работы программы, имеют не более чем линейную асимптотическую сложность. Время их выполнения за единственным исключением не превышает 0,2 секунды на ноутбуке с ЦП Intel Core i3-7020 @ 2,30 ГГц, ОЗУ 8 ГБ DDR4.

Из ближайших перспектив развития выделено создание подмодуля для сравнения библиотечных и экспериментальных спектров. Необходимость такого подмодуля проиллюстрирована на примере гипотетического сценария использования разрабатываемой программы в ходе изучения масс-спектров растворов хлорида свинца, полученных в ИФХЭ РАН в 2014 г [1]. Предполагалось, что масс-спектр одного из растворов является библиотечным, а исследователь желает изучить изменения в качественном составе образующихся ионов при изменении концентрации хлорида свинца. Существующий функционал программы позволяет провести только визуальное сравнение масс-спектров в ручном режиме, что недостаточно для выполнения библиотечного поиска.

В заключение были отмечены достоинства (масштабируемость, нетребовательность к вычислительным мощностям) и недостатки (невозможность хранения масс-спектров с неустановленной формулой изучаемого вещества) разрабатываемой программы.

### Литература

1. Гончарова И. С., Пыцкий И. С., Буряк А. К. Применение масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией для исследования кластеров свинца на поверхностях различного типа // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50, № 2. С. 591 – 601.

УДК 544

**СИНТЕЗ  $\alpha/\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО АКТИВНОСТИ  
В ФЕНТОН-ПОДОБНОМ ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ  
КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА С<sup>1</sup>****Магомедова А.Г., Исаев А.Б.**

*Кафедра неорганической химии и химической экологии  
ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»  
e-mail: [asiyat\\_magomedova1996@mail.ru](mailto:asiyat_magomedova1996@mail.ru)*

Окисление органических загрязнителей с использованием пероксида водорода и солей железа (II) (реактив Фентона) является одним из наиболее успешно применяемых и широко исследуемых процессов окисления, который проявляет эффективную способность к разрушению широкого спектра загрязняющих веществ. Поскольку обычный процесс Фентона является гомогенной каталитической системой, катализатор ( $\text{Fe}^{2+}$ ), добавляемый в виде растворимой соли, удаляется из реактора с выходящим потоком очищаемой воды, вследствие невозможности его отделения. Основными недостатками применения гомогенного процесса Фентона являются относительно высокая стоимость  $\text{H}_2\text{O}_2$ , большое количество осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и узкий интервал pH [1].

В настоящее время, для решения данных проблем используются твердые железосодержащие катализаторы разложения пероксида водорода с образованием гидроксильных радикалов (гетерогенный Фентон-подобный процесс). Подобно классическому реактиву Фентона, гетерогенный Фентон-подобный процесс представляет собой реакцию между  $\text{H}_2\text{O}_2$  и ионами железа в твердой матрице (оксид железа, Fe-содержащий цеолит, Fe-содержащий диоксид кремния, глина, Fe-несущий активированный уголь и т.д.) для получения высокоактивных радикалов. В зависимости от адсорбционной способности носителя механизм реакции начинается с адсорбции органического загрязнителя на поверхности, который далее разрушается образующимися радикалами. Однако сложность отделения катализатора от очищенной сточной воды и его унос ограничивают эффективность процесса и его практическое применение [2].

Исходя из этого, нами проведены исследования по получению магнитно-разделяемых железосодержащих катализаторов и их использованию в гетерогенном Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина С. Методом сжигания нитрат органических прекурсоров в присутствии  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  в качестве источника ионов железа были синтезированы смесь  $\alpha/\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематит и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – маггемит исследовано влияние концентрации прекурсоров на фазовый

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект №20-33-90220\20.



состав получаемых образцов. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что происходит образование смеси, содержащий 65% гематита и 35% маггемита. Состав образцов также был исследован с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Установлено, что использовании смеси  $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в качестве катализатора при гетерогенном Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина С приводит к увеличению эффективности обесцвечивания раствора на 44%.

#### Литература

1. *Pliego G. Zazo J.A., Garcia-Muñoz P., Munoz M., Casas J.A., Rodriguez J.J.* Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2015. vol. 45, №. 24. P. 2611–2692.
2. *Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K., Mora M.L.* // Applied Clay Science. 2010. vol. 47, №. 3–4. P. 182–192.

УДК 678.019.391

**КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ НАМОТОЧНОГО  
ФЕНОЛЬНОГО УГЛЕПЛАСТИКА****Мельников В.В.<sup>1</sup>, Ненашева Т.А.<sup>2</sup>, Далинкевич А.А.<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>АО ЦНИИСМ, г. Хотьково Московской области<sup>2</sup>Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;e-mail: [dalinckevich@yandex.ru](mailto:dalinckevich@yandex.ru)

Получена кинетическая модель, учитывающая одновременное протекание конкурирующих процессов, приводящих как к снижению прочности ПКМ при сдвиге (разрыв напряженных связей в реакциях окислительной деструкции), так и к упрочнению материала.

The obtained kinetic model takes into account the simultaneous course of competing processes that lead both to a decrease in the shear strength of CFRP (breaking of strained bonds in oxidative degradation reactions) and to the hardening of the material.

Важнейшей задачей испытаний по оценке эксплуатационной стойкости полимерных композиционных материалов является установление кинетических закономерностей изменения механических свойств материала в процессе ускоренного старения.

В работе установлены кинетические закономерности изменения сдвиговой прочности углепластика при тепловом старении и определены входящие в эти закономерности параметры.

Полученное кинетическое уравнение учитывает одновременное протекание конкурирующих процессов, приводящих как к снижению прочности КМ при сдвиге (разрыв напряженных связей в реакциях окислительной деструкции), так и к упрочнению материала. Показана корреляция температурных зависимостей снижения межслоевой прочности при сдвиге тканевого углепластика и окисления фенольноформальдегидной матрицы композита.

УДК 691.175

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В КОНСТРУКЦИОННЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТЕРИАЛАХ <sup>1</sup>

**Плюснина И.О., Будылин Н.Ю., Шапагин А.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [IrinaPlyusninaR@yandex.ru](mailto:IrinaPlyusninaR@yandex.ru)*

Построена фазовая диаграмма для смеси ПКЛ–ЭД-20. Установлена зависимость размера кристаллических образований от содержания ПКЛ в смеси. Предложена методика определения параметров критической точки по интерферограммам. Разработан конструкционный биокomпозитный материал, характеризующийся структурой взаимопроникающие фазы.

The phase type diagram for the mixture PCL–DGEBA. The dependence of the size of crystal formations on the PCL content in the mixture has been constructed. A method for determining the parameters of the critical point by interferograms has been proposed. A structural biocomposite material characterized by the structure of interpenetrating phases has been developed.

В качестве объектов исследования были выбраны эпоксидный олигомер (ЭД-20), поликапролактон (ПКЛ) с молекулярными массами ( $M_n$ )  $45 \times 10^3$  и  $80 \times 10^3$  г/моль, 4,4'-диаминдифенилсульфон (ДДС).

Выбор термопласта обусловлен его биоразлагаемостью и кристаллической природой, а эпоксидного олигомера высокими конструкционными характеристиками и широким применением.

Методами ДСК и рефрактометрии определены значения температур плавления и кристаллизации для чистого ПКЛ. Методом интерферометрии исследованы диффузионные зоны системы ПКЛ–ЭД-20. Анализ диффузионных зон в режимах нагревания и охлаждения позволил рассчитать линии ликвидус и солидус исследуемых систем. Установлено, что увеличение молекулярной массы ПКЛ не вносит существенного вклада в состав сосуществующих фаз.

Исследованы методом оптической микроскопии в поляризованном свете системы с различным содержанием ПКЛ в системах ПКЛ–ЭД-20. Установлено, что с увеличением содержания ПКЛ уменьшается диаметр сферолитов и происходит изменение механизма структурообразования, что связано с возрастанием разницы между температурой кристаллизации и температурой эксперимента, и увеличением скорости фиксации структуры. Другой причиной формирования меньших размеров сферолитов при повышенной концентрации ПКЛ в смеси является увеличение центров

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-03-00722).

зародышеобразования и, как следствие, уменьшением расстояний между ними.

Методом оптической интерферометрии исследована совместимость в смеси ПКЛ–ЭД-20. Рассчитанные методом Мотано-Больцмана концентрационные зависимости коэффициентов диффузии показали, что система характеризуется достаточно высокой диффузионной подвижностью. Определены значения кажущейся энергии активации диффузии вязкого течения расплавов ПКЛ и самодиффузии ЭД-20.

Установлено, что отверждающаяся система ПКЛ–ЭД-20+ДДС характеризуется аморфным расслоением с нижней критической температурой смешения (НКТС). С ростом степени отверждения на интерферограммах наблюдали появление фазовой границы в результате снижения молекулярной подвижности вследствие формирования пространственной сетки химических связей. Интерференционным методом определена критическая концентрация ПКЛ в смеси ПКЛ–ЭД-20 равная 28 %об.

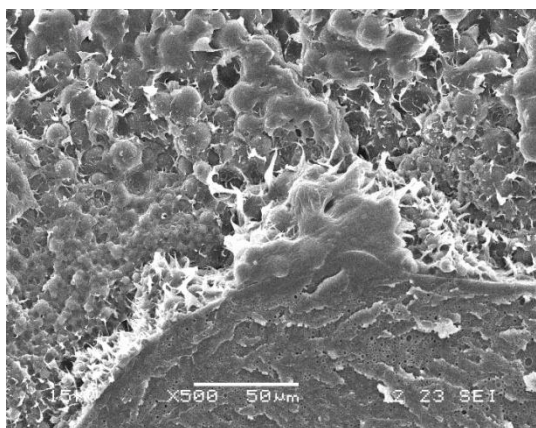


Рис. 1. Морфология системы ПКЛ ( $M_n=45 \times 10^3$ ) – ЭД-20 отвержденной ДДС при  $T=150$  °С с содержанием ПКЛ 28 %об.

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована отвержденная смесь ПКЛ–ЭД-20 с данным составом. Установлено, что система характеризуется типом фазовой структуры – «взаимопроникающие фазы» (рис. 1).

Таким образом, помимо разработки биоразлагаемого конструкционного композиционного материала, предложена методика получения данных о критической концентрации при заданной температуре отверждения. Это значение определяет концентрационные диапазоны различных типов фазовых структур, формирующихся в отвержденных композициях, что выводит на новый уровень прогнозирование структуры в эпокситермопластичных системах.

УДК 544.012

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭПОКСИПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ МАТРИЦ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ<sup>1</sup>

Пономаренко А.Д., Шапагин А.В., Потеряев А.А.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: [ponomarenhik@gmail.com](mailto:ponomarenhik@gmail.com)*

В работе рассматривается влияние содержания полисульфона в эпоксидном полимере на кинетику отверждения и фазовую структуру отвержденных смесей, а также влияние фазовой структуры на физико-механические и поверхностно-энергетические свойства эпоксиполисульфоновых матриц композиционных материалов.

The scientific report examines the effect of polysulfone content in an epoxy polymer on the kinetics of curing and the phase structure of cured mixtures, as well as the effect of the phase structure on the physico-mechanical and surface-energy properties of epoxy polysulfone matrices of composite materials.

Эпоксидные связующие, модифицированные полисульфоном в настоящее время широко изучены, однако остается малоисследованной область повышенных концентраций термопласта (более 20 %мас.). С фундаментальной точки зрения интерес вызывает анализ кинетики отверждения эпоксиполисульфоновых смесей во всем концентрационном диапазоне, с практической – влияние повышенных концентраций термопласта на фазовую структуру, и как следствие, на физико-механические и поверхностно-энергетические свойства отвержденных эпоксиполисульфоновых смесей.

В качестве объектов исследования были выбраны диановый эпоксидный олигомер (ЭД-20, ООО «Сипо», Россия), полисульфон (ПСК-1, АО «Институт пластмасс», сшивающий агент – диаминодифенилсульфон (Xiamen Aesochemical Corp, Китай). Методом дифференциально-сканирующей калориметрии исследована кинетика отверждения эпоксиполисульфоновых смесей, методом сканирующей электронной микроскопии проанализирована фазовая структура отвержденных композиций, методом сидячей капли и физико-механическими исследованиями изучено влияние фазовых превращений на физико-механические и поверхностно-энергетические свойства отвержденных модифицированных систем.

Показано, что с ростом содержания полисульфона в эпоксидном олигомере возрастает энергия активации реакции отверждения. Наибольший рост отмечается на смесях с содержанием полисульфона

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-03-00722).

выше 20 %мас. Установлено, что смеси с содержанием полисульфона выше 20 % мас. характеризуются фазовой структурой типа «матрица-дисперсия» с непрерывной фазой, обогащенной полисульфоном. Выявлено, что инверсия фазовой структуры в эпоксиполисульфоновой системе приводит к изменению характера разрушения с хрупкого на пластический. Доказано, что химическая природа непрерывной фазы определяет поверхностную энергию отвержденной композиции.

Таким образом, показана перспективность эпоксиполисульфоновых связующих с содержанием термопласта более 20 %мас. для повышения трещиностойкости и ударной вязкости полимерных композиционных материалов.

**УДК 544:546:54.05**

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ Mo(VI) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ  
РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ  
ШЛИФОТХОДОВ РЕНИЙ-НИКЕЛЕВОГО СУПЕРСПЛАВА, НА  
РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ**

**Солодовников М.А., Трошкина И.Д.**

*ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева,  
Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9  
e-mail: [solodovnikovmaksim1@gmail.com](mailto:solodovnikovmaksim1@gmail.com)*

В статических условиях изучена кинетика сорбции молибдена на различных носителях из солянокислого раствора, образующегося в результате переработки рений-никелевого суперсплава. Построены кинетические кривые процесса. Произведена обработка полученных зависимостей по различным моделям.

The kinetics of molybdenum sorption on various carriers from a hydrochloric acid solution formed as a result of processing of a rhenium-nickel superalloy has been studied under static conditions. Kinetic curves of the process are constructed. The obtained dependencies were processed according to various models.

В настоящее время одной из глобальных проблем современной технологии является переработка отходов производственной деятельности. При изготовлении и обработке деталей из спецсплавов наблюдается образование значительного количества отходов. Изношенные, бывшие в употреблении детали из таких сплавов нуждаются в дальнейшей переработке с целью выделения ценных элементов [1].

Цель работы заключалась в выборе материала для сорбции молибдена из солянокислых растворов, образующихся при переработке отходов рений-никелевых суперсплавов и изучение кинетики сорбции его на лучшем сорбенте.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи, а именно поиск и выбор наиболее эффективного сорбционного материала для извлечения молибдена, исследование основных закономерностей кинетики процесса сорбции молибдена из продуктивного раствора, а также описание кинетики по различным кинетическим и диффузионным моделям.

В качестве сорбционных материалов в работе использовались: анионит Purolite A100Mo, Lewatit MP64, активированный уголь ВСК-400, ТВЭКС-ТБФ.

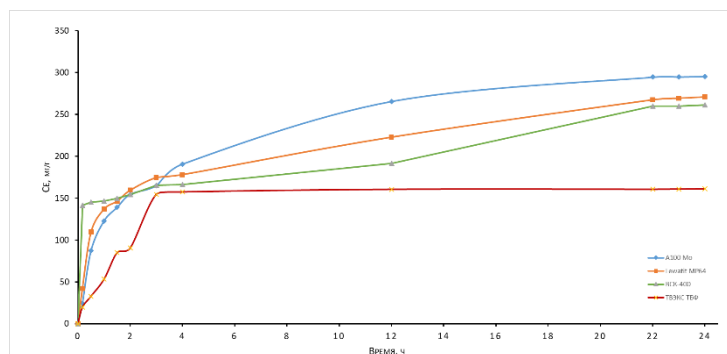


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции Mo(VI) различными сорбентами.

Обработку интегральных кинетических кривых проводили по различным кинетическим и диффузионным моделям. Целью обработки являлось нахождение лимитирующей стадии процесса, а также определение механизма сорбции.

Таблица 1. Константы скорости сорбции молибдена на использовавшихся материалах

Название материала	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Еловича		Модель Вебера-Морриса	
	$R^2$	$k_1 \cdot 10^{-3}$ мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$\frac{k_2 \cdot 10^{-3}}{\Gamma}$ мг·мин	$R^2$	$\beta, \Gamma \cdot \text{мг}^{-1}$	$R^2$	$\frac{k_p}{\Gamma \cdot \text{мин}^{0,5}}$ мг
Purolite A100Mo	0,9795	4,375	0,9947	1,058	0,9948	2,735	0,9255	7,816
Lewatit MP64	0,9567	3,224	0,9947	1,054	0,9881	2,205	0,9078	7,006
ВСК-400	0,9063	3,454	0,9825	1,008	0,7900	3,604	0,9591	4,076
ТВЭКС-ТБФ	0,7902	4,145	0,9948	1,052	0,8482	3,030	0,6628	6,928

В ходе работы показана возможность использования аминсодержащих анионитов, ТВЭКС-ТБФ и активированного угля для извлечения Mo(VI) из солянокислых растворов, образующихся при переработке шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

Выявлен наиболее эффективный сорбент Purolite A100Mo, максимальная равновесная степень извлечения в статических условиях составила 67,1%.

Определены константы скорости процесса по различным кинетическим диффузионным моделям. Рассчитаны значения коэффициентов корреляции  $R^2$ , благодаря которым установлено, что процесс описывается уравнением псевдо-второго порядка.

#### Литература

Букин В.И., Игумнов М.С., Сафонов В.В. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М.: ООО «Деловая столица», 2002.



УДК 539.31

## ЛОКАЛЬНЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ -150°C ДО +150°C

Фомичева И.И.<sup>1</sup>, Ломовской В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>РТУ МИРЭА, Россия 119571, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86;

<sup>2</sup>ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: [irina.fomichieva.99@mail.ru](mailto:irina.fomichieva.99@mail.ru)

По полученным спектрам внутреннего трения и температурным зависимостям частоты свободных затухающих крутильных колебаний, возбуждаемых в композитной системе отвердитель-подложка, проведен расчет физико-механических и физико-химических характеристик  $\alpha$ -процессов релаксации.

**Ключевые слова:** отвердитель, внутреннее трение.

**Abstract.** Based on the obtained spectra of internal friction and temperature dependences of the frequency of free damped torsional vibrations excited in the hardener-substrate composite system, the calculation of the physico-mechanical and physico-chemical characteristics of  $\alpha$ -relaxation processes was carried out.

**Keywords:** hardener, internal friction.

Исследование физико-механических характеристик в различных веществах основано на изучении параметров переходных процессов от одного равновесного или неравновесного состояния к другому [1]. Динамические свойства этих переходных процессов оцениваются по характеристикам переходных функций, представляющих собой реакцию системы как на изменения внутри самой системы, так и на изменение внешних воздействий на эту систему. По интенсивности изменения параметров переходных функций можно получить определенную информацию о структуре исследуемых систем.

Таким образом, исследование взаимосвязи химическая природа, строение, структура – физико-механические характеристики – синтез материалов с заданными свойствами основан на теоретическом анализе параметров переходных функций  $F(t)$ , которые описывают процесс перехода исследуемой системы из неравновесного в равновесное состояние механического и термодинамического положения структурного равновесия [2].

В данной работе впервые использована методика исследования спектров внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  и температурной зависимости частоты  $\nu = f(T)$  свободно затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в жидких компонентах эпоксидных композитов. Указанные спектры экспериментально получены для композитной системы с отвердителями эпоксидных олигомеров различной природы и структуры, а

именно ТЭТА, ПЭПА и изо-МТГФА. В качестве подложек были выбраны целлюлозная подложка и мелкосетчатая из нержавеющей стали.

Установлены температурные интервалы локальной неупругости исследованных жидких отвердителей эпоксидных компаундов. Рассчитаны физико-механические и физико-химические характеристики исследованных систем по экспериментальным данным: энергия активации каждого из диссипативных процессов на спектре, интенсивность и температурное положение пиков потерь на спектрах, дефекты модуля сдвига, дискретные времена релаксации. Определены механизмы внутреннего трения для каждого, выявленного на спектре  $\lambda = f(T)$  локального диссипативного процесса, по величине интервала аномального изменения частоты колебательного процесса на температурной зависимости  $\nu = f(T)$ . Установлено, что практически все диссипативные процессы имеют релаксационный механизм внутреннего трения. Исходя из рассчитанных значений дефектов модуля сдвига, определены температурные интервалы зон локальной неупругости, приводящие к уменьшению модуля упругости исследуемых систем, в интервале температур от  $-150$  до  $+150^\circ\text{C}$  в целом.

#### Литература

1. Ломовской В. А. Физико-химическая механика и внутреннее трение, как теоретическая и экспериментальная основы синтеза новых материалов. / XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016, с. 248.
2. Ломовской В. А. Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы, строения и структуры / Научное приборостроение 2019, том 29, №1, с. 33–46.

УДК 543.54, 544.72

## СРАВНЕНИЕ ПОДХОДОВ К ФИЛЬТРАЦИИ БОЛЬШИХ НАБОРОВ ДАННЫХ НА ПРИМЕРЕ БАЗЫ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ<sup>1</sup>

**Хрисанфов М.Д.<sup>1</sup>, Матюшин Д.Д.<sup>1</sup>, Самохин А.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4*

<sup>2</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет  
Россия, 119234, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3;  
e-mail: [khristanfovsmike@gmail.com](mailto:khristanfovsmike@gmail.com)*

Мы предложили подход для поиска некорректных индексов удерживания, представленных в базе данных в виде единичной записи, из-за чего невозможно применить статистические методы. Ошибочными можно считать значения, существенно отличающиеся от рассчитанных пятью независимыми предсказательными моделями.

We came up with a procedure to detect incorrect retention indices in big data sets. Statistical analysis is impossible because most entries do not have replicates. Indices that significantly differ from the ones predicted using five independent predictive models are marked as erroneous.

Базы данных индексов удерживания широко используются как для решения практических задач при выполнении нецелевого ГХ/МС анализа, так и для теоретических исследований, например предсказания индексов удерживания при помощи машинного обучения и нейронных сетей. Однако зачастую проводится минимальная проверка и фильтрация записей в используемом наборе [1,2]. Присутствие некорректных индексов удерживания не принимается во внимание. Задача поиска неправильных записей дополнительно осложняется невозможностью проведения статистического анализа, так как, например, в базе данных NIST RI 2017 для 80% уникальных веществ представлена только одна запись.

Мы предлагаем подход для нахождения некорректных значений в наборе данных, когда невозможно применить классические методы, основанные на статистической обработке данных (поскольку большей части соединений соответствует ровно одна запись), а размер базы данных не позволяет провести даже выборочную оценку вручную.

Для получения альтернативных индексов мы используем доработанную мультимодальную модель [1], обученную на полной базе данных индексов удерживания NIST RI 2017 с использованием метода кросс-валидации (когда исходный набор разделяется на 5 частей, 4 из них выступают в роли обучающего набора, а 1 – в роли тестового, процесс

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10053, <https://rscf.ru/project/22-73-10053/>.

повторяется 5 раз для получения предсказанных значений индексов удерживания, соответствующих всем записям в базе данных). Невысокие значения средней и медианной ошибок предсказания (25.6 и 12.7 единиц индекса удерживания соответственно) позволяют предположить, что для большинства веществ результат является достаточно реалистичным. Рассмотрение 5% веществ, для которых предсказанные индексы максимально отличаются от экспериментальных (по значению абсолютной или относительной ошибки) может быть использовано для поиска потенциальных ошибочных записей в базе данных. Более сложным вариантом поиска потенциальных ошибочных записей может выступать схема с «голосованием» независимых предсказательных блоков, в которой выбирают по 5% записей с наибольшей ошибкой предсказания для каждого из блоков и рассматривают записи, одновременно попавшие в, например, 4 и более списка. Еще одним усовершенствованием предложенной схемы может стать использование значений молекулярного подобия (например, коэффициента Танимото) для выделения только тех веществ, для которых существуют близкие структурные аналоги в тренировочном наборе, а значит, можно ожидать, что ошибка предсказания должна быть небольшой.

В качестве параметра, позволяющего оценить качество фильтрации, рассматривали уменьшение суммарной ошибки предсказания для независимых наборов данных из литературы [1] при обучении одномерной свёрточной нейронной сети на отфильтрованном наборе записей. При исключении примерно 1% от исходного количества записей в базе данных удалось уменьшить ошибку предсказания на 10%, что свидетельствует об эффективности предлагаемого подхода.

#### **Литература:**

1. *Matyushin D.D., Buryak A.K.* Gas Chromatographic Retention Index Prediction Using Multimodal Machine Learning // IEEE Access. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2020. Vol. 8. P. 223140–223155.
2. *Vrzal T., Malečková M., Olšovská J.* DeepReI: Deep learning-based gas chromatographic retention index predictor // Anal Chim Acta. 2021. Vol. 1147. P. 64–71.

УДК 544.72.05

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ АДГЕЗИИ В ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

**Черевинский А.П., Пономаренко А.Д., Шапагин А.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.  
e-mail: [Cherevinskiy@mail.ru](mailto:Cherevinskiy@mail.ru)*

Исследовано влияние плазмохимического воздействия на межфазную адгезионную прочность и энергетические характеристики поверхности аппретированных углеродных волокон (УВ). Критическое значение поверхностной энергии волокон определяли методом Зисмана, сдвиговую межфазную адгезионную прочность измеряли методом pull-out тестовой системы «углеродное моноволокно – эпоксидная матрица». Полученные зависимости изменения поверхностной энергии и межфазной адгезионной прочности от времени воздействия плазмы воздушного разряда, показали высокую степень корреляции. После модификации поверхности углеродного волокна, максимальный прирост поверхностной энергии и адгезионной прочности составили 50% и 100%, соответственно.

The effect of plasma-chemical action on the interfacial adhesive strength and energy characteristics of the surface of sizing carbon fibers (CF) were studied. The critical value of the fibers surface energy was determined by the Zisman method, the shear interfacial adhesive strength was received by the single fiber pull-out test CF/epoxy. Obtained dependences of the change in surface energy and interfacial adhesive strength on the time of exposure to air discharge plasma showed a high degree of correlation. After modifying the carbon fiber surface, the maximum increase in surface energy and interfacial adhesive strength was 50% and 100%, respectively.

Известно, что в целях сохранения волокон от механических повреждений в процессе ткацких и намоточных технологических операций получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) их покрывают специальным защитным слоем – аппретом. Чтобы обеспечить хорошее смачивание, аппрет должен обладать меньшей поверхностной энергией, чем волокно. При получении ПКМ это накладывает отпечаток на требования к связующему, которое должно обладать еще более низкой поверхностной энергией, чем аппрет, для обеспечения хорошего смачивания аппретированного волокна. Таким образом, чтобы обеспечить хорошую смачиваемость УВ связующими различной природы необходимо увеличить энергетические характеристики их поверхности. Было исследовано влияние плазмохимического травления как на структурно-морфологические особенности углеродного волокна, так и на активацию его поверхности. Чтобы нивелировать влияние технологических факторов связанных с пропиткой волокон и их дефектами, был исключён масштабный фактор и работы проводили на модельных элементарных ячейках композиционных материалов «моноволокно - матрица».

Физико-химическая модификация поверхности аппретированных УВ проводилась методом плазмохимического травления плазмой воздушного разряда в течении: 5, 7, 10, 15 и 20 минут. Критические значения поверхностной энергии УВ, до и после модификации, определялись измерением краевых углов смачивания тестовыми жидкостями: диметилформаид ( $35,3 \text{ мДж/м}^2$ ), диметилсульфоксид ( $42,9 \text{ мДж/м}^2$ ), формаид ( $52,2 \text{ мДж/м}^2$ ), глицерин ( $64,7 \text{ мДж/м}^2$ ). Сдвиговая адгезионная прочность измерялась методом pull-out при разрушении адгезионного соединения – «углеродное моноволокно-эпоксидная матрица», отвержденного полиэтиленполиамином. Методами оптической и сканирующей электронной микроскопий, определялась точная глубина погружения волокна в матрицу, исследовался механизм разрушения адгезионных систем, а также отслеживались изменения морфологии поверхности аппретированных волокон в процессе плазмохимического травления. При помощи рентгеноспектрального микроанализа идентифицировалось наличие и рост кислородсодержащих групп.

Ниже приведены данные изменения поверхностной энергии и адгезионной прочности от времени воздействия плазмой (рис. 1).

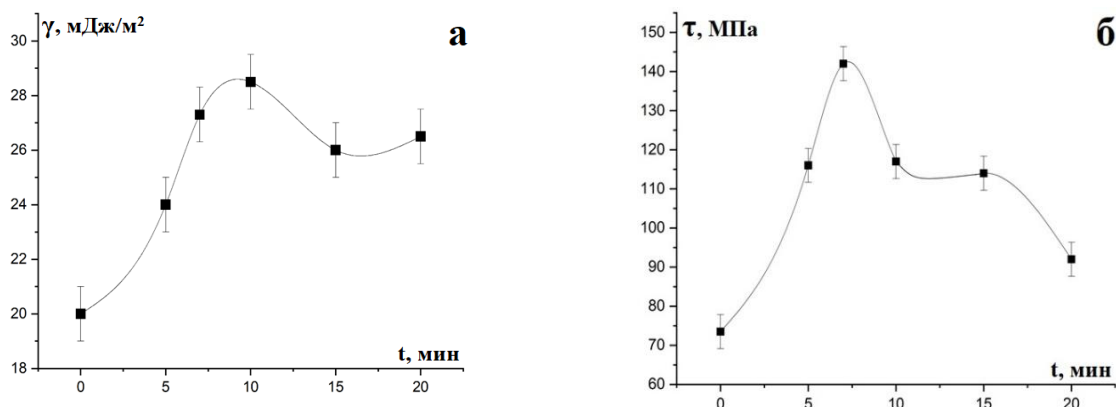


Рис. 1. изменение поверхностной энергии УВ (А) и адгезионной прочности системы «УВ-эпоксидная матрица» (Б) от времени обработки в плазме.

Видно, что корреляция прямо пропорциональна вплоть до 7-й минуты, где происходит увеличение поверхностной энергии УВ вследствие вытравливания аппретирующего слоя и формирования на поверхности кислородсодержащих групп, улучшение смачивания волокна и, как следствие, адгезионной прочности. На 10-й минуте начинается травление приповерхностного слоя волокна, увеличение удельной поверхности и как следствие снижение энергетических характеристик и адгезионной прочности на межфазной границе.

Изменение адгезионной прочности, практически полностью повторяет полученную кривую изменения поверхностной энергии. Прирост прочности происходит при всех временных режимах обработки. Максимальный прирост поверхностной энергии и адгезионной прочности составляет 50 и 100%, соответственно.

УДК: 544.72.02

## ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗА

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)*

Наноалмаз – перспективный полифункциональный углеродный материал, применяемый во многих областях науки и техники. Настоящая работа посвящена изучению влияния процессов окисления и восстановления на физикохимические свойства поверхности наноалмаза.

Nanodiamond is a promising polyfunctional carbon material applied in a lot of science and technology areas. The present work is devoted to the oxidation and reduction processes impact study on physicochemical properties of nanodiamond surface.

Наноалмаз (НА) представляет собой ультрадисперсные алмазные частицы средним размером около 4 нм. На поверхности частиц находятся различные функциональные группы, позволяющие проводить направленное модифицирование. В настоящей работе проведено сравнение свойств поверхности образцов НА после кипячения в хлорной кислоте и после высокотемпературной обработки газообразным водородом.

Установлено, что исходный образец детонационного НА содержит 6% зольного остатка, причем по данным рентгенофлуоресцентного анализа основной вклад в него вносят железо, кремний, кальций и титан. Была проведена процедура предварительной химической очистки исходного образца: на первой стадии для удаления оксидов кремния и титана проводилось сплавление со щелочью, а затем для очистки от железа и других металлов – кипячение в «царской водке». Согласно данным термогравиметрического анализа (ТГА) такая двухстадийная обработка позволила снизить содержание несгораемых примесей до 0.1%.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что теплота, выделяющаяся при сгорании образца на воздухе, понижается при окислении поверхности и повышается при ее восстановлении. ТГА в токе аргона позволил определить массовую долю примесей, претерпевающих термодесорбцию, которая составила 5.5, 9.6 и 16,0% для восстановленного, исходного и окисленного образцов соответственно. Спектры ИК, полученные в режиме диффузного отражения для образцов НА, существенно различаются по интенсивности сигнала, соответствующего карбонильной группе.

**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 544.654.2

**ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni-  
B ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ГЛУБОКО  
ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ****Адилова С.С., Дровосеков А.Б., Малкин А.И., Поляков Н.А.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [sabina.adilova3@yandex.ru](mailto:sabina.adilova3@yandex.ru)*

Исследовано влияние состава электролитов на содержание бора в композиционных электрохимических покрытиях (КЭП) Ni-B, как перспективного высокоэнергетического материала. Высокоэнергетические свойства таких покрытий обусловлены реакцией образования бориды никеля Ni<sub>3</sub>B при взаимодействии никеля и бора с выделением большого количества тепловой энергии. Оптимальное соотношение компонентов в композите составляет 75 ат.% никеля к 25 ат.% бора в процентном соотношении.

This work studies the effect of the composition of electrolytes with additives of nanodispersed amorphous boron powder on the boron content in composite electrochemical Ni-B coatings (CECs) as promising high-energy materials. High-energy properties of such coatings are due to the reaction of nickel boride Ni<sub>3</sub>B formation as a result of interaction between nickel and boron with release of much heat energy. The optimum percentage ratio of components in a composite is 75 at.% Ni to 25 at.% B.

Для получения КЭП Ni-B использовали сульфатный электролит никелирования и электролиты на основе глубоко эвтектических растворителей (deep eutectic solvent или DES) холина хлорид – этиленгликоль и холина хлорид – мочевины. Бор в электролиты вводили в виде нанодисперсного порошка аморфного бора со средними размерами частиц около 80 нм и перемешивали для образования суспензии. Для данных электролитов была установлена зависимость содержания бора в КЭП Ni-B от содержания порошка бора в электролите.

Было определено, что при увеличении содержания порошка бора до 20 г/л в сульфатном электролите его содержание в КЭП Ni-B возрастает до 10,4 ат.%. При дальнейшем увеличении в электролите содержания бора содержание последнего в покрытии не увеличивается. Также при электроосаждении из сульфатного электролита композиционных покрытий возникает сложность, заключающаяся в необходимости интенсивного перемешивания электролита во избежание седиментации частиц твердой фазы. Проблема устойчивости суспензии частиц может быть в значительной степени решена применением электролитов на основе глубоко эвтектических растворителей, обладающих высокой вязкостью. Подобные электролиты способны

удерживать частицы твердой фазы во взвешенном состоянии даже при самом слабом перемешивании.

При увеличении содержания частиц бора в DES электролите холина хлорид – мочевины от 2 до 20 г/л содержание бора в КЭП Ni-B возрастает, достигая 22,2 ат.% при содержании бора в DES электролите 20 г/л, что примерно в 2 раза больше содержания бора в КЭП Ni-B (10,9 ат.%), осаждаемых из водного сульфатного электролита с таким же содержанием бора (20 г/л). К недостатку электролита на основе DES холин хлорид – мочевины следует отнести склонность к пенообразованию, из-за которого практически невозможно увеличить содержание порошка аморфного бора в электролите свыше 20 г/л – образующаяся пена начинает перетекать через стенки реакционного сосуда. Пенообразование усиливается при увеличении температуры электролита более 60 °С и интенсификации перемешивания.

Установлено, что при содержании бора от 2 до 10 г/л в электролите на основе DES холин хлорид – этиленгликоль (в отсутствие сахарина в электролите) скорость включения частиц бора в КЭП Ni-B превосходит таковую для DES электролита на основе смеси холин хлорид – мочевины. Однако при более высоком содержании бора в электролитах (20 г/л) преимущество по скорости включения бора в покрытие имеет электролит на основе DES холин хлорид - мочевины. Следует отметить, что для DES электролитов на основе смеси холин хлорид – этиленгликоль нехарактерно пенообразование при введении в них бора, что составляет существенное преимущество данных электролитов перед электролитами на основе смеси холин хлорид – мочевины и практически не ограничивает верхний предел содержания в них бора. Так, при увеличении содержания бора в электролите на основе DES холин хлорид – этиленгликоль до 60 г/л возможно получить КЭП Ni-B с содержанием частиц бора более 30 ат.%.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о высокой эффективности электролита на основе DES холин хлорид – этиленгликоль при получении высокоэнергетических КЭП Ni-B, поскольку использование данного электролита позволяет достичь оптимального соотношения никеля и бора, и, следовательно, наибольшей полноты реакции при применении данного КЭП в качестве высокоэнергетических покрытий.

УДК 620.193

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ХЛОРИДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЫ НА  
КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CoCrFeNiMo****Воркель В.А.<sup>1</sup>, Богданов Р.И.<sup>1</sup>, Игнатенко В.Э.<sup>2</sup>,  
Гаврюшина М.А.<sup>2</sup>, Маршаков А.И.<sup>2</sup>**<sup>1</sup> НИЯУ «МИФИ», Россия 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д.31;<sup>2</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.e-mail: [vvorkel@mail.ru](mailto:vvorkel@mail.ru)

В работе представлены результаты длительных и ускоренных испытаний высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMo в кислых и нейтральных хлоридсодержащих растворах. Показано, что введение сильного окислителя в среду снижает коррозионную стойкость материала существенно, чем уменьшение pH.

The paper presents the results of long-term and accelerated tests of the CoCrFeNiMo high-entropy alloy in acidic and neutral chloride-containing solutions. It is shown that the addition of a strong oxidizer into the media diminishes the material's corrosion resistance more significantly than a decrease in pH.

В настоящее время активно ведутся исследование и разработка высокоэнтропийных материалов. Особый интерес представляют высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) на основе уже хорошо изученных металлических систем, например, Fe-Cr-Ni. Для дальнейшего развития ВЭС с точки зрения их практического применения необходимо глубокое понимание их свойств. Тем не менее, на данный момент коррозионная стойкость ВЭС исследована в основном при помощи ускоренных испытаний, а в качестве испытательных сред использованы растворы NaCl различной концентрации и pH, а также растворы кислот различной концентрации [1–3]. Так, систематизированные данные о влиянии отдельных компонентов среды на коррозионно-электрохимическое поведение ВЭС отсутствуют, хотя данный аспект представляется исключительно важным для прогнозирования поведения материалов в долгосрочной перспективе. Целью данной работы является определение коррозионной стойкости ВЭС CoCrFeNiMo по результатам длительных испытаний в кислых и нейтральных хлоридсодержащих средах в отсутствие и присутствии окислителя, а также оценка возможности прогнозирования коррозионной стойкости по результатам ускоренных испытаний.

В настоящей работе ВЭС CoCrFeNiMo получен методом вакуумно-дуговой плавки и отожжен при 900 °С в течение 1 часа [4]. Коррозионно-электрохимическое поведение изучено с помощью

гравиметрических испытаний, электрохимических измерений, а также методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии.

По результатам гравиметрических испытаний показано, что скорость коррозии ВЭС CoCrFeNiMo в нейтральном и кислом растворах NaCl не превышает 1 мкм/год. Сопротивление коррозии снижается при добавлении 0,01 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в кислый раствор NaCl; скорость коррозии в этом случае возрастает до 21 мкм/год. Коррозионная стойкость существенно падает в растворе сильного окислителя FeCl<sub>3</sub>, а скорость коррозии при этом достигает 0,26 мм/год. По результатам исследования поверхностей образцов после испытаний показано, что при длительной выдержке очаги коррозионных дефектов наблюдаются в фазах, обедненных хромом и молибденом. Фазы же, обогащенные данными элементами, становятся повреждены в присутствии FeCl<sub>3</sub> или при сильной анодной поляризации в кислом растворе NaCl, содержащем 0,01 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

По результатам ускоренных испытаний показано, что ВЭС CoCrFeNiMo демонстрирует более высокое сопротивление коррозии в нейтральной среде с точки зрения электрохимических показателей. Существенных изменений в электрохимическом поведении ВЭС при добавлении 0,01 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в кислый раствор NaCl не наблюдается.

Так, согласно результатам ускоренных испытаний, более значительное влияние на коррозионную стойкость сплава CoCrFeNiMo оказывает pH раствора. Тем не менее, с течением времени наличие сильного окислителя в среде становится более существенным фактором.

### Литература

1. C.B. Nascimento, U.D. Donatus, C.T. Rios, M.C. Lopes de Oliveira, R.A. Antunes, A review on Corrosion of High Entropy Alloys: Exploring the Interplay Between Corrosion Properties, Alloy Composition, Passive Film Stability and Materials Selection, Mater. Res. (2022) 16, <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0442>.
2. N. Kumar, M. Fusco, M. Komarasamy, R.S. Mishra, M. Bourham, K.L. Murty, Understanding effect of 3.5 wt.% NaCl on the corrosion of Al<sub>0.1</sub>CoCrFeNi high-entropy alloy, J. Nucl. Mater. 495 (2017) 154–163, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.08.015>.
3. X. Shang, Z. Wang, Q. Wu, J. Wang, J. Li, J. Yu, Effect of Mo addition on corrosion behavior of high-entropy alloys CoCrFeNiMox in aqueous environments, Acta Metall. Sin. 32 (2019) 41–51, <https://doi.org/10.1007/s40195-018-0812-7>.
4. Z. Niu, Y. Wang, C. Geng, J. Xu, Y. Wang, Microstructural evolution, mechanical and corrosion behaviors of as-annealed CoCrFeNiMox (x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1) high entropy alloys, J. Alloys Compd. 820 (2020) 153273, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153273>.

УДК 621.793

**ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К ФОРМИРОВАНИЮ  
СУПЕРГИДРОФОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ<sup>1</sup>****Глухов В.Г., Едигарян К.А., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А.***Лаборатория строения поверхностных слоев, ИФХЭ РАН, 119071, Москва,  
Ленинский проспект, д.31, корп.4; e-mail: [grottopna@mail.ru](mailto:grottopna@mail.ru)*

В работе описаны общие подходы к формированию супергидрофобных композиционных электрохимических покрытий. В качестве основных факторов, влияющих на их формирование выделены: дисперсность частиц, их гидрофобность/гидрофильность и электропроводность.

The paper presents the results of studies of general approaches to the formation of superhydrophobic composite electrochemical coatings. The following main factors were determined: the particle dispersion degree, their hydrophobicity/hydrophilicity and electrical conductivity.

Чтобы достичь супергидрофобности, нужно получить развитую поверхность с полимодальной шероховатостью и низкой поверхностной энергией.

Существует много способов получения поверхностных микроструктур с требуемым уровнем шероховатости, среди них электрохимические выделяются своей экономичностью при масштабировании процесса и распространённостью необходимого оборудования в промышленности. Минусом большинства электрохимически получаемых микроструктур можно считать низкую механическую прочность. Объясняется это ажурностью или дендритоподобностью получаемых шероховатых структур.

В данной работе рассматривается возможность формирования требуемой морфологии поверхности путём электроосаждения композитов, например на основе меди и хрома. Шероховатость при этом достигается за счёт соосаждения с металлом частиц, что приводит к образованию механически стойких структур в виде полуутопленных сфер, кубов и т.п.

Получение гальванических покрытий с развитой структурой является нетривиальной задачей, обычно стремятся формировать покрытия со сглаженной морфологией поверхности.

С этой точки зрения дисперсность частиц, вводимых в электролиты, имеет большое значение. Ещё в начале наших исследований стало ясно, что при использовании микродисперсных частиц требуемая шероховатость не достигается. Для этого необходимо применять наноразмерные частицы в концентрации 5 г/л и более. В этом случае в электролите образуются агломераты, встраивание которых в растущий

---

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

осадок позволяет получать на поверхности микро- и субмикроструктуры требуемой шероховатости.

Помимо размеров частиц, важно их сродство к растущей поверхности. Если во время электроосаждения на металле образуется гидрофилизирующая плёнка из полупродуктов восстановления ионов металла или вследствие адсорбции компонентов раствора, то предпочтительнее использовать гидрофильные частицы, если нет, то гидрофобные. Это легко наблюдать на примере частиц гидрофобного дисульфида молибдена, которые при концентрации 5 г/л не включаются в осаждаемый из сульфатно-оксалатного электролита хром (Рис. 1а), но при той же концентрации позволяют формировать разветвлённые микрошероховатые структуры при осаждении покрытия из сернокислого электролита меднения (Рис. 1б).

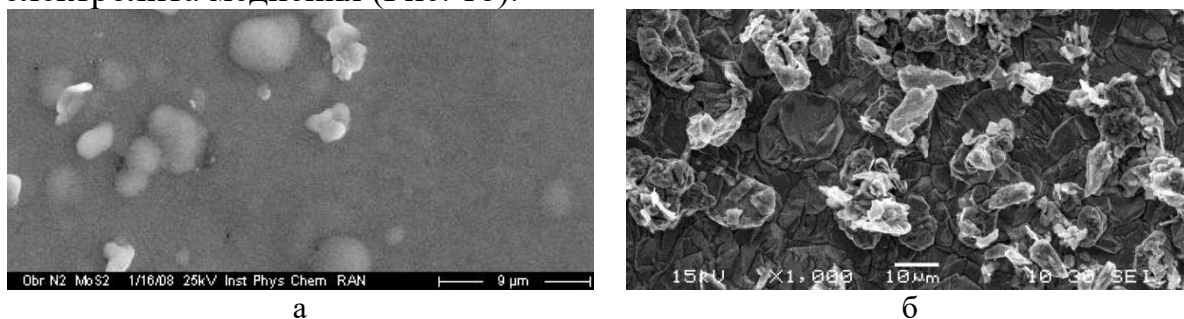


Рис. 1 СЭМ-изображения композитов: а – Cr-MoS<sub>2</sub>, б – Cu-MoS<sub>2</sub>

Проблему с гидрофобностью/гидрофильностью частиц можно решить путём введения в электролит ПАВ. Последние также позволяют увеличить седиментационную устойчивость суспензии, но, к сожалению, их введение допустимо не для всех гальванических процессов.

Электропроводность частиц нельзя изменить за счёт корректировки состава электролита, и в случае использования диэлектриков структуры с полимодальной шероховатостью могут не образовываться вовсе (Рис. 2а). Использование в качестве частиц проводников и полупроводников наоборот позволяет получать разветвлённые микроструктуры на поверхности (Рис. 3б), поскольку в этом случае восстановление металла может протекать на закрепившихся на катоде частицах.

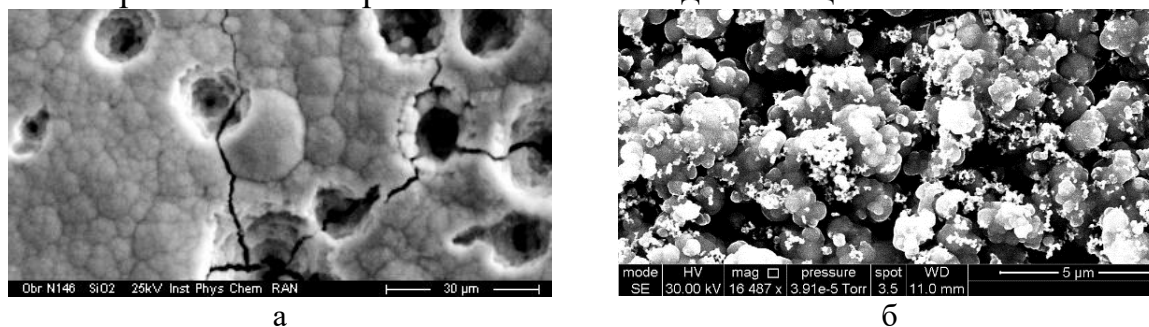


Рис. 2 СЭМ-изображения композитов: а – Cr-SiO<sub>2</sub>, б – Cr-Nb<sub>2</sub>N+Ta<sub>2</sub>N

Исходя из вышеперечисленного видно, что путем правильного выбора режимов осаждения и добавок частиц можно получать компактные композиционные супергидрофобные покрытия.

**УДК 620.197.3****КОРРОЗИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В СРЕДЕ СУЛЬФАТА  
АММОНИЯ И ЗАЩИТА ОТ НЕЕ ОРГАНИЧЕСКИМ ИНГИБИТОРОМ****Горностаева Г.Е., Редькина Г.В., Кузнецов Ю.И.***ИФХЭ РАН 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4;  
e-mail: [444658703z@gmail.com](mailto:444658703z@gmail.com)*

Изучено коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст3 в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при различных концентрациях, температурах и длительности экспозиции. Установлено, что максимальная скорость коррозии стали при 20 °С наблюдается в 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а минимальная – в 40% растворе. Показано ингибирующее действие смеси аминспиртов и органических кислот по отношению к стали в 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

The corrosion-electrochemical behavior of mild steel in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  solution at various concentrations, temperatures and duration of exposure was studied. It was established that the maximum steel corrosion rate at 20 °C is observed in a 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  solution, and the minimum is in a 40% solution. The inhibiting effect of a mixture of aminoalcohols and organic acids in relation to steel in 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  was shown.

Одним из самых известных и давно используемых азотных минеральных удобрений является сульфат аммония [1, 2]. Растворы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  являются коррозионно-агрессивными средами для углеродистых сталей, особенно при повышении температуры [2-4]. Однако, литературные данные о коррозивности этого жидкого минерального удобрения (ЖМУ) по отношению к углеродистым сталям в зависимости от внешних факторов весьма противоречивы. Кроме того, отсутствует информация о скорости коррозии этих сталей в насыщенных парах над растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и на границе раздела жидкой и парогазовой фаз (т.е. по ватерлинии), что является важным аспектом при перевозке и, особенно, хранении ЖМУ. Высокая коррозивность растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  обуславливает необходимость разработки способов и средств антикоррозионной защиты оборудования при производстве, транспортировке, хранении и внесении этого удобрения в почву. Вместе с тем данных по ингибированию коррозии сталей в растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  очень мало. В связи с этим целью работы являлась оценка коррозионного поведения низкоуглеродистой стали Ст3 в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в зависимости от его концентрации, температуры и продолжительности экспозиции в трех областях (в объеме жидкости, в насыщенных парах над раствором, по ватерлинии, т.е. при частичном погружении металла в раствор). Кроме того исследована возможность ингибирования коррозии стали Ст3 композицией нетоксичных аминспиртов и органических кислот (ингибитор ДСМК) в наиболее коррозивном по результатам испытаний растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Исследования проводили коррозионными (гравиметрическим и методом линейного поляризационного сопротивления) и электрохимическими (поляризационным потенциодинамическим и хронопотенциометрическим) методами на низкоуглеродистой стали Ст3



в растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с концентрацией 5, 10, 25 и 40 мас.% при  $20$  и  $50 \pm 2$  °С.

Согласно результатам электрохимических и коррозионных испытаний среди растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  различной концентрации наиболее коррозионным по отношению к низкоуглеродистой стали при  $20$  и  $50$  °С является 10% раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а наименее коррозионным – 40% раствор. Максимальная скорость коррозии стали (0,7 мм/год) наблюдается в 10% растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при ее частичном погружении и  $50$  °С. Для всех исследованных растворов характерна равномерная коррозия стали в объеме электролита, язвенная по ватерлинии и питтинговая и/или нитевидная в парогазовой фазе над растворами.

Скорость коррозии стали во времени снижается в растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  различной концентрации при  $20$  °С. Повышение температуры раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  до  $50$  °С независимо от его концентрации ускоряет коррозию стали Ст3 во всех исследованных областях, но особенно по ватерлинии и в парогазовой фазе. Независимо от концентрации раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и его температуры наибольшая скорость коррозии стали Ст3 наблюдается при ее частичном погружении из-за интенсификации растворения металла по ватерлинии. Ингибитор на основе нетоксичных для растений и почвенных микроорганизмов аминокислот и органических кислот (в том числе комплексонов, используемых в производстве хелатных удобрений) эффективно замедляет коррозию стали Ст3 в объеме наиболее коррозионного 10% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $Z = 68,3-82,5\%$ ) и по ватерлинии ( $Z = 57,4-80,5\%$ ), и практически полностью подавляет коррозию в парогазовой фазе над раствором ( $Z = 90,0-96,7\%$ ).

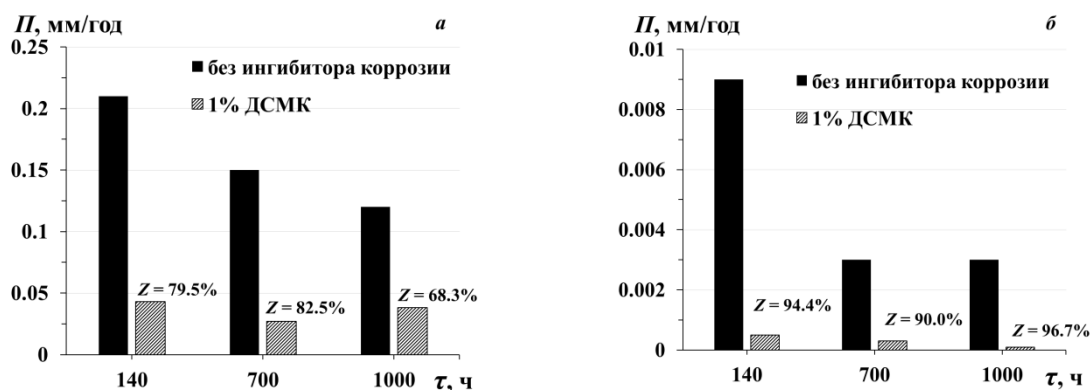


Рис. 1. Влияние ингибитора ДСМК на скорость коррозии стали Ст3 при  $20$  °С в зависимости от продолжительности ее контакта с коррозионной средой в объеме 10% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (а) и в парогазовой фазе над ним (б).

### Литература

1. Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И. Агрохимия. М: Колос, 2002, 584 с.
2. Fachikov L., Ionova D. and Tzaneva B. // Corrosion of low-carbon steels in aqueous solutions of ammonium sulfate mineral fertilizer. JCTM. 2006. 41. no. 1, pp. 21-24.
3. Пахомов В. С. Коррозия металлов и сплавов: справочник: в 2 кн. Москва: Наука и технология, 2013, №. 2, 544 с.
4. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств: Справочное пособие. Москва: Химия, 1967, 816 с.

УДК 621.039.77, 544.6.018.45

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОЛНОЙ ВЫРАБОТКИ ДЛЯ  
ЦЕЛЕЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШИХ ЗАКРЫТЫХ  
РАДИОНУКЛИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ<sup>1</sup>****Ершова Н.А.<sup>1</sup>, Поляков Н.А.<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;  
e-mail: [nadineershova@gmail.com](mailto:nadineershova@gmail.com)<sup>2</sup> Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

В работе предложено решение проблемы накопления радиоактивных отходов в виде отработавших закрытых радионуклидных источников с радионуклидом никель-63. Показана возможность полного извлечения радионуклидного материала путем электрохимического осаждения из аммиачных электролитов полной выработки.

The paper proposes a solution to the problem of radioactive waste accumulation in the form of spent sealed radionuclide sources with nickel-63. The possibility of complete extraction of radionuclide material by electrochemical deposition from ammonia electrolytes of complete depletion is shown.

Ежегодно в мире производится десятки тысяч закрытых радионуклидных источников (ЗРИ). Одним из таких источников является источник бета-излучения на основе <sup>63</sup>Ni. Особенность данного типа источников состоит в том, что на данный момент отсутствуют пункты захоронения такого типа отходов, а специализированные организации не осуществляют переработку таких отработавших ЗРИ (ОЗРИ) [1].

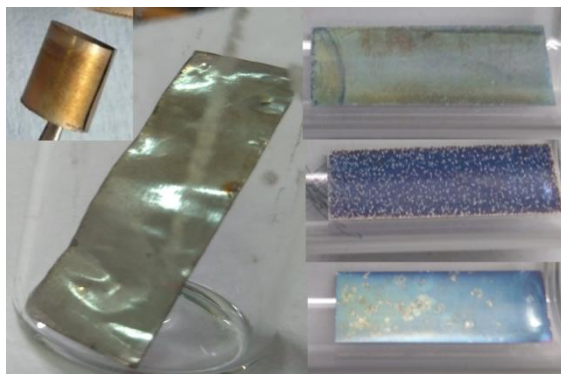


Рис. 1. Типичные дефекты ОЗРИ с радионуклидом Ni-63.

Дополнительной проблемой обращения с данными ОЗРИ является их коррозионное повреждение вследствие некорректной эксплуатации (перегрев, солевой туман, механические повреждения) (рис.1).

При переработке следует учитывать, что суммарная толщина активного и защитного слоев не превышает 1,7 мкм [2], предельно допустимая концентрация радионуклида никель-63 в сточных водах составляет 91 Бк/мл, а изотопное разбавление радионуклидного препарата является крайне нежелательным [3]. В работе [1] было показано, что

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке АО «РИТВЕРЦ»

оптимальная технология извлечения радионуклида из ОЗРИ подразумевает извлечение радионуклида путем химического полирования источника с предварительно удаленным слоем коррозионных отложений и защитных покрытий с последующей переработкой радиоактивных растворов из ванны травления и последующей промывной ванны.

Разработка электрохимического способа выделения радионуклида из травильных растворов велась на базе электролитов полной выработки, так как для целей недопущения образования большого количества жидких радиоактивных отходов требовалось осадить 99,999% металла из раствора. Наилучшие результаты по полноте выработки раствора по металлу показал аммиачный электролит состава:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ , в соотношении 2,5М+1,5М+0,5М, где цитрат аммония может быть заменен на соответствующее количество малоната или формиата аммония, а начальная концентрация электролита по никелю не превышает 0,01М (оптимум 0,005М по Ni-63).

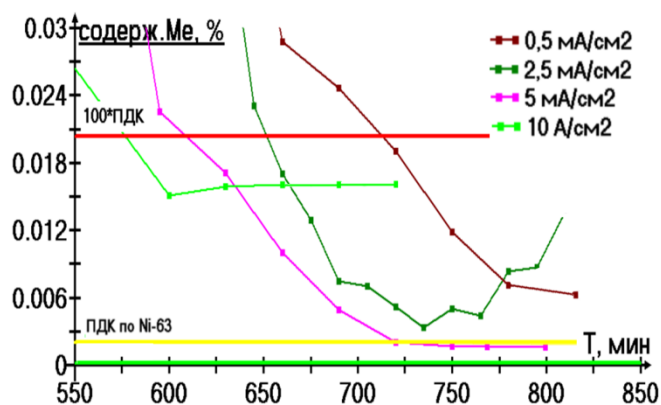


Рис. 2. Кривая осаждения в гальваностатическом режиме

Радиометрия процесса электролиза с использованием спектрометрического комплекса СКС-07П «Кондор» позволила установить, что в гальваностатическом режиме при плотности тока 5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  выработки электролита по металлу в 99,999% удается достичь за 800 минут (рис.2).

Нанесенный таким образом на платину радионуклид может быть легко приведен к стандартной форме радионуклидного препарата никеля путем растворения в азотной или соляной кислоте.

Таким образом, в работе было предложено решение проблемы накопления радиоактивных отходов в виде ОЗРИ с радионуклидом никель-63 путем переработки данных источников с получением восстановленного радионуклидного материала, а также показана принципиальная возможность снижения отходов технологии производства источников с радионуклидом Ni-63 до уровня технологических потерь.

### Литература

1. Kozub V, Ershova N // CLES-CE 2022. TSP-11 Book of Abstracts P. 51.
2. Alam T R, Piersona M A and Prelas M A // App. Radiation and Isotopes. 2017. № 130. P. 80–89.
3. Ershova N.A. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 950. 2020 Article number: 012007.

УДК 620.197

**ФОРМИРОВАНИЕ ИНГИБИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК  
НА МЕДИ С ПОМОЩЬЮ КАТАФОРЕЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ****Казеко А.А.<sup>1</sup>, Шапагина Н.А.<sup>2</sup>, Поляков Н.А.<sup>2</sup>**<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9;<sup>2</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4e-mail: [fuchsia32@bk.ru](mailto:fuchsia32@bk.ru)

Посредством катафорезного осаждения (КФО), заключающегося в пропускании постоянного электрического тока через водную эмульсию, содержащую органосилан и ингибитор коррозии, в ячейке для КФО происходит осаждение пленки на меди; затем пленка на Cu отверждается с помощью сушки при T=150 °C.

Through cathoretic deposition (CPD), which consists in running a direct electric current through an aqueous emulsion containing organosilane and corrosion inhibitor, the film on Cu is deposited in the CPD cell; then the film on Cu is cured by drying at T=150 °C.

Традиционным методом нанесения антикоррозионных пленок является метод окунания/погружения образца в раствор, содержащий ингибиторную композицию, но самый главный минус данного метода – защитные свойства покрытия варьируются временем выдержки образца в растворе [1]. Альтернативным методом получения качественной пленки является катафорезное нанесение, когда под действием электрического поля заряженные частицы мигрируют и осаждаются на поверхности противоположно заряженного электрода [2]. С помощью катафореза возможно нанесение пленок из водных эмульсий на металлические подложки изделий, в т.ч. сложной конфигурации; пленки получаются более однородными, плотными и обладают высокой адгезионной прочностью по сравнению с покрытиями, получаемыми окунанием [3]. Определены составы растворов-эмульсий для формирования ингибированных пленок. Установлены рабочие режимы (плотность тока, время процесса) нанесения пленки на поверхность меди. Изучены морфология и прочностные свойства полученных пленок.

**Литература**

1. Gladkikh N., Makarychev Yu., Chirkunov A., Shapagin A., Petrunin M., Maksaeva L., Maleeva M., Yurasova T., Marshakov A. Formation of polymer-like anticorrosive films based on organosilanes with benzotriazole, carboxylic and phosphonic acids. Protection of copper and steel against atmospheric corrosion // Prog. Org. Coat. 2020. Vol. 141. P. 1-10.
2. Boccaccini A., Dickerson J. Electrophoretic deposition: fundamentals and applications // J. Phys. Chem. B 117. 2013. P. 1501-1501.
3. Zhu R., Zhang J., Chang C., Gao S., Ni N. Effect of silane and zirconia on the thermal property of cathodic electrophoretic coating on AZ31 magnesium alloy // J. Magn. Alloys. 2013. Vol. 1. P. 235-241.

УДК 620.197

## МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРАТОНКИХ БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМГЗ

**Коновалов А.С.<sup>1,2</sup>, Кузенков Ю.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской Академии наук, Россия 119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31/4,  
osvpkz@outlook.com

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия  
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9/6

Для защиты алюминиевых сплавов применяется довольно широкий спектр покрытий, среди которых конверсионные покрытия занимают значительную долю благодаря их технологичности и совместимости со многими лакокрасочными системами. В связи с этим в этой работе изучена возможность формирования ультратонких (субмикронных) защитных конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМГЗ в молибдатных конвертирующих составах и модификация таких покрытий. С помощью коррозионно-электрохимических методов исследований показано, что снижение рН конвертирующего состава и введение в него ингибитора коррозии бензотриазола способствует увеличению защитных свойств получаемых покрытий, в том числе, положительно влияет на последующую обработку (наполнение) покрытий. Показано, что исследованные модифицированные конверсионные покрытия близки по защитным свойствам традиционному хроматному покрытию.

To protect aluminum alloys, a fairly wide range of coatings is used, among which conversion coatings occupy a significant share due to their manufacturability and compatibility with many paint systems. In this work, the possibility of forming ultrathin (submicron) protective conversion coatings for AMg3 aluminum alloy in molybdate converting compositions and the modification of such coatings were studied. Using corrosion-electrochemical research methods, it has been shown that a decrease of the pH of the converting composition and the addition of the benzotriazole corrosion inhibitor into it contributes to an increase in the protective properties of the coatings, including a positive effect on the subsequent processing (filling) of the coatings. It is shown that the studied modified conversion coatings are close in their protective properties to the traditional chromate coating.

Современные лакокрасочные покрытия представляют собой многослойные системы. Важным звеном такой системы является слой, непосредственно прилегающий к металлу. Такие слои, праймеры, призваны не только осуществлять прочную связь металла с лакокрасочным покрытием, но и часто обладают дополнительными свойствами. Наиболее простым и технологичным способом формирования антикоррозионных праймеров на поверхности металлов является пассивационная обработка [1, 2] или образование конверсионных покрытий путем химического оксидирования [3, 4]. Ранее

было показано, что в конвертирующих составах на основе молибдатов можно получать ультратонкие конверсионные покрытия, толщиной 0,2-0,5 мкм, которые по своим защитным свойствам близки стандартным хроматным покрытиям и не уступают несколько более широко исследованным перманганатным составам [3]. В данной работе продолжено исследование молибдатных конверсионных покрытий.

Коррозионно-электрохимическими методами изучено влияние рН конвертирующего молибдатного состава на защитные свойства конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМг3. Показано, что снижение рН с 2,3 до 1,7 положительно влияет на защитные свойства покрытий, в том числе, на последующее наполнение покрытий в растворе ингибитора коррозии. Введение в конвертирующий состав модифицирующих добавок показало, что фосфаты и бензотриазол смещают потенциал питтингообразования конверсионных покрытий в положительную сторону и способствуют более эффективной адсорбции ингибитора коррозии. По результатам коррозионных испытаний в камере влажности Г-4 по ГОСТ 9.913-90 показано, что наилучшие защитные свойства демонстрирует покрытие, модифицированное бензотриазолом. Адгезионные испытания покрытий со слоем лакокрасочного покрытия показывают, что данное покрытие имеет адгезию на уровне традиционного хроматного покрытия.

#### Литература

1. Robert Berger, Ulf Bexell, T. Mikael Grehk, Sven-Erik Hörnström. A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods // *Surface & Coatings Technology*, 2007, V.202, P. 391–397.
2. Zuxin She, Qing Li, Shaoyin Wang, Fei Luo, Funan Chen, Longqin Li. Inhibiting and healing effects of potassium permanganate for silane films // *Thin Solid Films*, 2013, V.539, P. 139–144.
3. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник, А.С. Зими́на, Л.П. Казанский, В.Н. Ивонин, В.А. Карпов. Субмикронные бесхроматные конверсионные покрытия на алюминиевом сплаве АМг-3. // *Коррозия, материалы защита*, 2014, № 2, С. 28-33.
4. Олейник С. В., Зими́на Ю.М., Макарычев Ю. Б. Химическое оксидирование алюминиевого сплава АД-31 в перманганатных растворах // *Коррозия: материалы и защита*. 2009. №12, С.33-38

УДК 669.248

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДГЕЗИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

**Коровкин А.В.<sup>1,2</sup>, Дроздова Ю.В.<sup>2</sup>, Цупак Т.Е.<sup>1</sup>, Поляков Н.А.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, [rochta@miustr.ru](mailto:rochta@miustr.ru)

<sup>2</sup>141400, Московская область, г. Химки, ул. Бурденко, д. 1, НПО Энергомаш имени академика В.П. Глушко, Химки, Россия, [energomasch-625@ya.ru](mailto:energomasch-625@ya.ru)

<sup>3</sup>119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, лаборатория строения поверхностных слоев, Москва, Россия; e-mail: [grottopna@mail.ru](mailto:grottopna@mail.ru)

В ракетно-космической отрасли для защиты деталей, работающих в диапазоне температур от  $-174^{\circ}\text{C}$  до  $+600^{\circ}\text{C}$  в среде окислителя, применяется никелевое покрытие. В данной работе проведены исследования адгезии никелевого покрытия, полученного из альтернативного электролита, при высоких скоростях осаждения.

In the rocket and space industry, a nickel coating is used to protect parts operating in the temperature range from  $-174$  to  $+600^{\circ}\text{C}$  in an oxidizer environment. In this paper, studies of the adhesion of a nickel coating obtained from an alternative electrolyte at high deposition rates have been carried out.

Подготовка образцов под покрытие осуществлялась по разным схемам. На образцах из сплава ЭК-61 для испытаний на растяжение по ГОСТ 1497-84 было нанесено гальваническое никелевое покрытие из электролита с использованием в качестве буферных добавок ряда органических соединений [1], [2] при рабочей плотности тока  $15 \text{ А/дм}^2$ . Методика определения адгезии приведена ниже.

После дополнительной обработки, образцы с одинаковыми схемами подготовки поверхности попарно соединялись и фиксировались друг с другом при помощи высокотемпературной пайки различными припоями. Разрушение попарно спаянных образцов на разрывной машине с фиксацией приложенного усилия и дальнейшее исследование границы разрушения позволило определить величину адгезии при различной подготовке поверхности.

В таблице представлены значения усилий до разрушения образцов.

По результатам проведенных исследований разработана схема подготовки поверхности и определено численное значение адгезии покрытия к подложке.

Таблица. Полученные величины разрушения образцов

Номер схемы подготовки поверхности	Величина разрушения, кгс/мм <sup>2</sup>			Примечание
	образец 1	образец 2	образец 3	
схема 1	8	9	9	разрушение по припою (ПМ17)
схема 2	19	20	18	разрушение с отрывом никеля от подложки
схема 3 (расчетная толщина никеля 50 мкм)	86	86	86	разрушение по основному материалу в месте утонения образца, припой ППдМНХ30, усилие 43 кгс/мм <sup>2</sup> в пересчете на сечение с никелевым покрытием
схема 3 (расчетная толщина никеля 100 мкм)	86	86	88	разрушение по основному материалу в месте утонения образца, припой ППдМНХ30, усилие 43(44) кгс/мм <sup>2</sup> в пересчете на сечение с никелевым покрытием

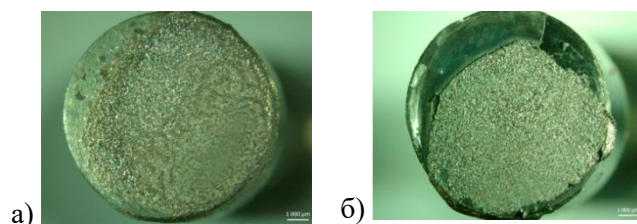


Рисунок 1. Состояние образцов после разрушения (а – разрушение по припою; б – разрушение с отрывом покрытия)

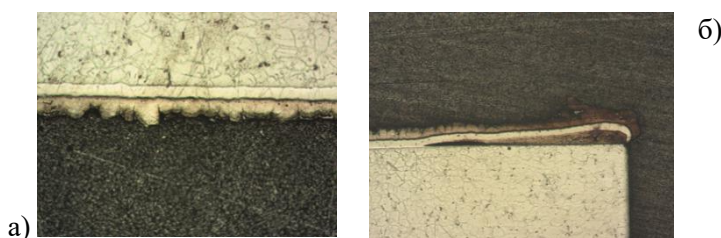


Рисунок 2. Металлографическое исследование (а – разрушение с отрывом по припою; б – разрушение с отрывом покрытия)

### Литература

1. Цупак, Т.Е. Высокопроизводительные процессы электроосаждения никеля и сплава никель-фосфор из электролитов, содержащих карбоновые кислоты : Автореф. дис. ... докт. тех. наук : 05.17.03 / Цупак Татьяна Евгеньевна. – М., 2008. – 11 с.
2. Пащенкова, М.С. Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатно-сукцинатно-хлоридного электролита в присутствии ПАВ компонентами / М.С. Пашенкова, И.Г. Двойных, А.В. Коровкин, Т.Е. Цупак // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. XXI, № 9. – С. 49 – 53.



УДК 620.197.3

## ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ Д16 ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ

**Куделина А.А.<sup>1,2</sup>, Семилетов А.М.<sup>1</sup>, Кузнецов Ю.И.<sup>1</sup>**

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

*2* РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9  
e-mail: [semal1990@mail.ru](mailto:semal1990@mail.ru)

В работе показана возможность сохранения супергидрофобных свойств поверхности алюминиевого сплава Д16 в хлоридсодержащих средах путем добавления ингибиторов коррозии. Эффективность предлагаемого метода оценивалась электрохимическими и коррозионными испытаниями.

The possibility of maintaining the superhydrophobic properties of the surface of aluminum alloy D16 in chloride-containing media by adding corrosion inhibitors is shown. The effectiveness of the proposed method was evaluated by electrochemical and corrosion tests.

Сплавы алюминия являются важнейшими конструкционными материалами во многих областях промышленности. Ранее для повышения их коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в качестве ингибиторов коррозии (ИК) использовали соединения Cr(VI) [1]. Однако в виду высокой токсичности соединений Cr(VI) происходит замена другими неорганическими [2] и органическими ИК [3].

В последние годы предложен ряд технологий получения супергидрофобных (СГФ) покрытий, которые могут эффективно предотвращать коррозию алюминиевых сплавов [4]. В большинстве случаев, проявление и развитие коррозии на СГФ поверхностях во многом обусловлено механическим разрушением пленки и деградацией её СГФ свойств, что снижает возможность применения таких покрытий на практике.

Ранее нами в [5] был предложен метод получения СГФ покрытий СК на текстурированной лазером поверхности сплава Д16. В настоящей работе предложен и исследован новый комбинированный метод защиты, основанный на совместном применении СГФ покрытий и ИК ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $Na_2MoO_4$  и  $CeCl_3$ ), который позволяет существенно повысить противокоррозионную стойкость алюминиевого сплава Д16 в водных хлоридсодержащих растворах, а также способствует сохранению СГФ свойств поверхности в течение длительного времени.

Эффективность защиты сплава Д16 оценивали электрохимическими измерениями и коррозионными испытаниями в хлоридных растворах 0,05М NaCl и 0,5М NaCl, содержащими добавки ИК.

Результаты коррозионных испытаний в 0,05 М растворе NaCl свидетельствуют о низкой эффективности индивидуальных добавок  $C_{ин} = 1$  ммоль/л ИК при защите алюминиевого сплава Д16. Первые очаги коррозии на поверхности сплава появляются через 6 часов испытаний. Добавки  $Na_2MoO_4$  несколько повышают защитную способность, а  $\tau_{кор} = 8$  ч. Внесение  $K_2Cr_2O_7$  и  $CeCl_3$  увеличивает  $\tau_{кор}$  до 18 и 20 ч, соответственно.

Добавки  $K_2Cr_2O_7$  и  $CeCl_3$   $C_{ин} = 1$  ммоль/л в 0,05 М NaCl способно значительно повысить устойчивость СГФ слоев стеариновой кислоты (СК) на поверхности сплава Д16, однако  $Na_2MoO_4$  оказался неэффективным ИК (Рис.). Преимущество  $CeCl_3$  перед бихроматом калия обусловлено его низкой токсичностью. В более концентрированном растворе 0,5 М NaCl добавка 1 ммоль/л  $CeCl_3$  также показывает высокую эффективность предлагаемого метода защиты и приводит к увеличению защитной способности СГФ покрытия. Так, время до появления первых коррозионных поражений с добавлением  $CeCl_3$  составляет  $\tau_{кор} = 11$  сут, а для образцов без, не содержащих ИК,  $\tau_{кор} = 8$  ч.

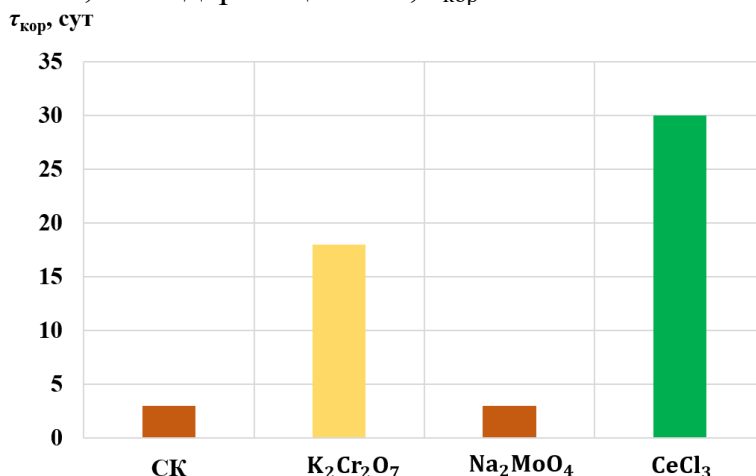


Рис. Время до появления первых коррозионных поражений  $\tau_{кор}$  на образцах сплава Д16 с СГФ пленкой СК и ИК в растворе 0,05М NaCl

### Литература

1. Kendig M.W., Buchheit R.G. Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings // Corrosion. 2003. Vol. 59. P. 379-400.
2. Wang W., Dong P., Wang H., Cheng J., Liu S. Synergistic corrosion inhibition effect of molybdate and phosphate ions for anodic oxidation film formed on 2024 aluminum alloy // J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit. 2019. Vol. 34. P. 426-432.
3. Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I. Protection of D16 alloy against corrosion in neutral aqueous solutions and in an aggressive atmosphere using organic inhibitors // Protect. Met. & Physical Chem. Surf. 2020. Vol. 56. P. 1285-1292.
4. Zhang D., Wang L., Qian H., Li X. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // J. Coat. Technol. Res. 2016. Vol. 13. P. 11-29.
5. Семилетов А.М., Куделина А.А., Кузнецов Ю.И. Антикоррозионные и гидрофобные свойства пленок карбоновых кислот на поверхности алюминиевого сплава Д16 // Коррозия: материалы, защита. 2021. № 5. С. 23-29.

УДК 544

## ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ И МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ НОНИЛМАЛОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЁ НАТРИЕВОЙ СОЛЮ

**Кузнецов И.А.**

<sup>1</sup>Лаборатория высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах  
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [anarenen@gmail.com](mailto:anarenen@gmail.com)

В работе исследованы защитные и гидрофобные свойства меди после обработки нонилмалоновой кислотой. Электрохимическими методами показано, что соли нонилмалоновой кислоты по сравнению с её низшими гомологами показывают больший защитный эффект на меди, что согласуется с ранее проведенными исследованиями адсорбции. Исследована возможность образования супергидрофобных покрытий нонилмалоновой кислоты на поверхности меди. Показано, что для полимодальной поверхности, в отличие от шлифованной, можно добиться более высоких значений угла смачивания.

In this work the protective and hydrophobic properties of copper after treatment with nonylmalonic acid were investigated. Electrochemical methods show that the salts of nonylmalonic acid show a greater protective effect on copper than the lower homologues, which agrees with the previously conducted studies of adsorption and corrosion. The possibility of the formation of superhydrophobic coatings of nonylmalonic acid on the copper surface was investigated. It was shown that a higher wetting angle can be achieved for the polymodal surface as opposed to the polished one.

В настоящее время идет поиск ингибиторов коррозии, которые обладали бы не только хорошими защитными свойствами, но и наносили бы меньше вреда природе. Требованиям экологичности удовлетворяют карбоновые кислоты. Наша задача – найти среди них такие, которые обладали бы хорошими ингибирующими свойствами. Наличие в структуре двух близкорасположенных карбоксильных групп увеличивает прочность связи с поверхностью, а углеводородный радикал обеспечивает необходимую для защиты поверхности гидрофобность. Поэтому предметом нашего исследования стали алкилмалоновые кислоты.

Для исследования использовались алкилмалоновые кислоты вида  $R-CH(COOH)_2$ , где  $R$  – углеводородный радикал  $CH_3(CH_2)_{n-1}$  и  $n$  равнялось 2, 4, 7, 9. Опираясь на предыдущие данные, лучшие защитные свойства оказались у нонилмалоната натрия, поэтому он был исследован методом СЭИ. Измерения показали, что степень защиты меди в 0.01 М растворе NaCl в присутствии 2 ммоль/л нонилмалоната составляет 99% в течении 20 часов исследования.

Путем подготовки полимодальной поверхности на меди и дальнейшей обработкой её в 2 ммоль/л растворе нонилмалоновой кислоты в ИПС была получена супергидрофобная поверхность, характеризующаяся краевым углом смачивания  $152^\circ$ .

### Литература

1. Kuznetsov I.A., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I., Shikhaliev Kh.S., Agafonkina M.O., Andreeva N.P. and Kovygin Yu.A., Protection of copper against corrosion in neutral solutions by salts of 2-alkylmalonic acids // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2022. 11. №3. С. 1401–1417.

УДК 620.197.3

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИНИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА ДЛЯ  
КАМЕРНОЙ ПАССИВАЦИИ ЦИНКА****Макарова О.С.**

Лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

В настоящей работе исследовано влияние пленок винилтриметоксисилана (VTMS), сформированных камерным методом. Лучшие защитные пленки при камерной пассивации цинка в парах VTMS формируются при 100°C в течение 1 часа. Показана высокая эффективность ингибитора, а также на основе СЭИ сделан вывод о механизме действия.

In this paper, the influence of vinyltrimethoxysilane (VTMS) films formed by the chamber method is investigated. The best protective films with zinc chamber passivation in VTMS vapors are formed at 100°C for 1 hour. The high efficiency of the inhibitor is shown, as well as on the basis of EIS, a conclusion is made about the mechanism of action.

Использование ингибиторов – широко распространенная практика временной защиты от атмосферной коррозии. Она сводится к формированию на поверхности тонких адсорбционных пленок ингибиторов, эффективно предотвращающих инициирование и развитие очагов коррозии.

Перспективным способом формирования таких пленок является так называемый «камерный» метод пассивации металлов. Он сводится к кратковременной обработке металлической поверхности в парах камерных ингибиторов при повышенных температурах [1]. Эффективность метода доказана в работах [2-6] на стали, меди, латуни, цинке и магнии.

Преимущества камерного метода по сравнению с классическими способами применения ингибиторов коррозии являются: 1) Очень малый расход действующего вещества; 2) Отсутствие отходов для утилизации; 3) Не нужно производить расконсервацию изделия; 4) Возможность обрабатывать изделия любой конфигурации; 5) Экологическая безопасность.

В качестве камерных ингибиторов обычно использовали органические кислоты, амины и триазолы, имеющие достаточно низкие величины давления насыщенных паров. Такие соединения при повышении температуры испарялись и адсорбировались на поверхности металлов, формируя защитную пленку. Однако, возможно использовать и соединения с высоким давлением пара, если при повышении температуры они могут адсорбироваться на поверхности и полимеризоваться, формируя тонкие полимерные защитные пленки. Одним из таких соединений является винилтриметоксисилан (VTMS). Он имеет

достаточно большое давление пара при комнатной температуре, а также двойную связь в винильной группе. Возможно, при нагревании пары ВТМС смогут заполимеризоваться на поверхности металла, сформировав нелетучую устойчивую защитную пленку. Такой подход позволит существенно расширить количество органических соединений, которые можно применять при камерной пассивации.

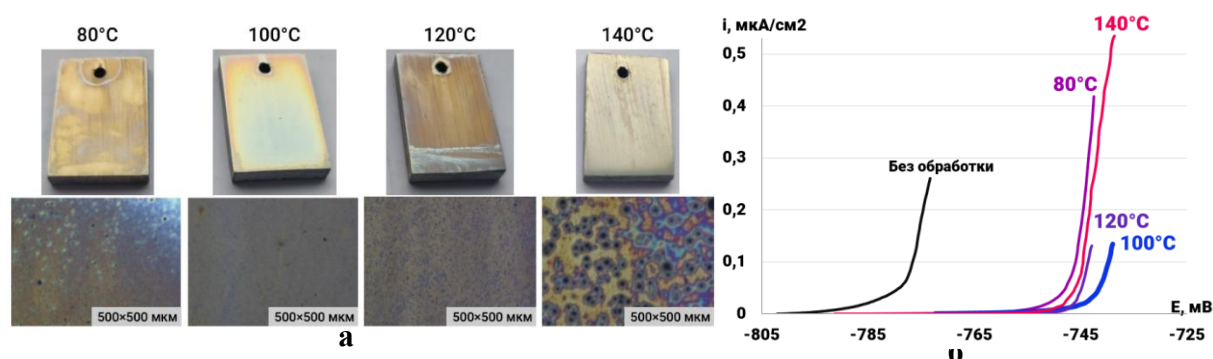
Исходя из этого целью данной работы было определение оптимальных условий для камерной пассивации цинка в парах ВТМС, а также изучение свойств полученных пленок.

Проведенные исследования показали, что лучшие защитные пленки при камерной пассивации цинка в парах ВТМС формируются при 100°C в течение 1 часа. (Табл. 1)

**Табл. 1.** Данные ускоренных коррозионных испытаний в 100% влажности при периодической конденсации влаги на образцах.

Условия обработки	Время до первых коррозионных поражений, сут
Без ингибитора	1
ВТМС 80°C	10
ВТМС 100°C	21
ВТМС 120°C	10
ВТМС 140°C	10

Защитное действие обусловлено формированием на поверхности цинка защитной пленки (Рис. 1а), эффективно подавляющей активное растворение цинка (Рис. 1б). Результаты коррозионных и вольтамперометрических испытаний подтверждаются результатами спектроскопии электрохимического импеданса. Максимальное защитное действие наблюдали у пленок, сформированных при 100°C в течение 1 ч ( $Z=99\%$ ). При этом ВТМС проявлял смешанное действие с преобладанием активационного эффекта.



**Рис. 1. а** – Снимки поверхности образцов после камерной обработки в парах ВТМС при различной температуре; **б** – Анодные поляризационные кривые цинка в растворе 3% NaCl при термообработке в парах ВТМС.

**Литература**

1. Гончарова О.А., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н. Парофазная защита цинка от атмосферной коррозии малолетучими органическими ингибиторами. // Коррозия: материалы, защита. – 2018. – №8. – С. 8-13.
2. Tsvetkova I.V., Luchkin A.Yu, Goncharova O.A., Veselyi S.S., Andreev N.N. Chamber inhibitors of steel corrosion based on lauric acid // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2021. – V.10. – №1. – С. 107-119.
3. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu, Andreev N.N., Kuznetsov Yu I., Andreeva N.P. Chamber Protection of Copper from Atmospheric Corrosion by Compounds of the Triazole Class. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2020. – V.56. - №7. – С. 1276-1284.
4. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreeva N.P., Kasatkin V.E., Vesely S.S., Andreev N.N., Kuznetsov Yu.I. Mutual Effect of Components of Protective Films Applied on Copper and Brass from Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors. // Materials. – 2022. – V.15. - №4. – С. 1541.
5. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu, Kuznetsov Yu I., Andreev N.N. Vapor-Phase Protection of Zinc from Atmospheric Corrosion by Low-Volatile Corrosion Inhibitors // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2019. – V.55. - №7. – С. 1-5.
6. Luchkin A.Yu, Goncharova O.A., Andreev N.N., Arkhipushkin I.A., Kazanskiia L.P., Kuznetsov Yu I. 5-Chloro-1,2,3-benzotriazole as a Chamber Corrosion Inhibitor for the MA8 Magnesium Alloy // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2021. – V.57. - №7. – С. 1319-1327.

УДК 621.793

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОКРЫТИЯ ДЛЯ АЛМАЗНОГО  
РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА С ДВУХСЛОЙНОЙ  
ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ НИКЕЛЬ/ХРОМ<sup>1</sup>**

**Малий И.В., Поляков Н.А.**

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

Разработан способ нанесения двухслойного композиционного покрытия для производства алмазного режущего инструмента из никеля и хрома, повышающего износостойкость и эффективность инструмента. Предложено использование ультрадисперсных алмазов в слое хромового покрытия для увеличения износостойкости металлической матрицы.

The deposition technique of a double-layer composite coating with nickel and chromium has been developed for creating diamond cutting tool with higher instrument's wear resistance and efficiency. It is suggested to use ultrafine diamonds in chromium deposit layer for increasing wear resistance and microhardness of metal matrix.

Алмазный режущий инструмент применяется для резки, сверления, шлифования твердых и высокотвердых материалов, в том числе тех, которые имеют абразивную стружку или пыль, например керамические материалы, стекло и др. Кроме того, он находит применение в стоматологии и косметологии.

Данная работа изначально проводилась в рамках модернизации технологии производства алмазного режущего инструмента, применяемого для обработки ситаллов. Ситаллы являются стеклокристаллическим материалом, который получают объёмной кристаллизацией стёкол. Резка подобного материала возможна исключительно алмазом и соответственно алмазным инструментом. Существовавшая технология производства алмазного режущего инструмента нуждалась в улучшениях из-за ряда недостатков.

Целью работы являлась разработка процесса электроосаждения композиционного алмазного покрытия на основе никеля и хрома для изготовления алмазного режущего инструмента.

По результатам работы была устранена проблема с длительным временем изготовления одной единицы продукции: время процесса было сокращено с 6 часов до 1 часа.

Предложено на стадии наращивания алмазов применять электролит высокоскоростного никелирования, в состав которого входят пиколиновая и аминокислотная кислоты. Данный электролит позволяет

---

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

получать покрытие при плотности тока 20-40 А/дм<sup>2</sup>. Также применение пиколиновой кислоты по литературным данным позволяет снижать внутренние напряжения в никелевом покрытии, что является очень важным параметром в случае композиционных покрытий.

Для дополнительного повышения микротвёрдости и износостойкости гальванической связки было предложено осаждать второй слой хромового покрытия по никелевому подслою. С этой целью в качестве альтернативы электролиту шестивалентного хромирования было предложено применять сульфатно-оксалатные электролиты трехвалентного хромирования. Например, соотношение слоев никеля и хрома для фракции алмазов 80...100 мкм составляет 60 и 20 мкм соответственно. Поскольку хром из предложенного электролита наносится с высокой скоростью, например, при плотности тока 80 А/дм<sup>2</sup> 20 мкм хрома осаждается всего 6 минут, то дополнительная операция мало влияет на общее время изготовления единицы продукции.

Для повышения твердости и износостойкости хромовой матрицы в электролит хромирования возможно дополнительное введение добавки ультрадисперсных алмазов.

Микрорентгеноспектральный анализ и сканирующая электронная микроскопия показали наличие алмазов в покрытии и на его поверхности.

В результате опытного сверления было установлено, что алмазный режущий инструмент с покрытием, сделанным по разработанной технологии, как минимум, не уступает по своим характеристикам инструменту, произведенному по существующей технологии.



УДК 620.197.3

## ПОСЛОЙНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО МАГНИЯ

Минькин М.С., Лучкина В.А., Кузнецов Ю.И.

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

В настоящей работе было исследовано влияние и сравнительная оценка защитных и гидрофобных свойств покрытий формирующихся при послойной адсорбции покрытий стеариновой и октадецилфосфоновой кислот и винилтримекси силана, а так же смесевых композиций винилтриметоксисилана с этими кислотами. Среди исследованных веществ наиболее эффективным гидрофобизирующим агентом и пассиватором является октадецилфосфоновая кислота. Показано, что послойная модификация текстурированного Mg90 в стеариновой кислоте и винилтриметокси силане увеличивает в 1,5 раза устойчивость супергидрофобных свойств и 2,4 раза защитных свойств, по сравнению с индивидуальной обработкой в стеариновой кислоте.

**Ключевые слова:** магний, коррозия, супергидрофобные покрытия, алкилкарбоновая и алкилфосфоновая кислоты.

In the present work, the effect and comparative evaluation of the protective and hydrophobic properties of coatings formed by layer-by-layer adsorption of stearic and octadecylphosphonic acids and vinyl trimexy silane, as well as mixed compositions of vinyl trimethoxysilane with these acids has been investigated. Among the studied substances, octadecylphosphonic acid is the most effective hydrophobizing agent and passivator. It has been shown that layer-by-layer modification of textured Mg90 in stearic acid and vinyltrimethoxysilane increases the stability of superhydrophobic properties by 1.5 times and the protective properties by 2.4 times compared to individual treatment in stearic acid.

**Key words:** magnesium, corrosion, superhydrophobic coatings, alkylcarboxylic and alkylphosphonic acids.

Магний как и его сплавы являются перспективными конструкционными материалами, благодаря их легкости и прочности, и могут быть использованы во многих областях промышленности. Однако применение магния и его сплавов в настоящее время ограничивается из-за их низкой коррозионной стойкости, обусловленной электроотрицательным электродным потенциалом магния и незначительной защитной способностью его оксидной пленки. Решение данной проблемы позволит существенно расширить область применения для этих материалов. [1]

Одним из способов защиты от коррозии является использование органических ингибиторов коррозии (ИК) в качестве гидрофобизирующих агентов (ГФА) для формирования на поверхности металлов гидрофобных (ГФ) и супергидрофобных (СГФ) покрытий,

которые бы препятствовали конденсации влаги на поверхности, таким образом препятствуя коррозии магния во влажной атмосфере. В литературе описано множество подходов в формировании СГФ покрытий. Большинство из них состоит из двух этапов, где на первом формируют полимодальную шероховатость поверхности, а на втором проводят модификацию в растворах гидрофобизаторов [2-5]. Самые распространённые методы формирования шероховатости – это травление [2], нанесение металлических [3,4] и МДО [5] покрытий и т.д. Так же в последние годы набирает популярность применение лазерного текстурирования для формирования полимодальной шероховатости [6,7]. Кроме того, использование лазерной обработки на сплавах Mg позволяет изменить их физико-химических свойства и повысить прочность, а в ряде случаев и коррозионную стойкость [6,8]. Поверхность непосредственно после лазерного текстурирования является супергидрофильной и требует дополнительной модификации в виде термообработки или нанесения гидрофобизирующего агента (ГФА) [6,7].

В качестве ГФА в настоящей работе использованы винилтриметокси силан (ВТМС), а так же стеариновая (СК) и октадецилфосфоновая (ОДФК) кислоты. Концентрация этанольных растворов ВТМС и СК составляла 10 ммоль/л. Для модификации сплава Mg90 ОДФК, как и для Al [9] использовали ее 1 ммоль/л в этаноле. Все исследования проводили на пластинах Mg90 (Mg – 99.9%, Fe – до 0.04%, Mn – до 0.03%, Al – до 0.02%, Ni – до 0.001%, Cu – до 0.004%, Si – до 0.009%, Cl – до 0.005%).

Обработка образцов представляла собой зачистку на наждачной бумаге и последующее обезжиривание ацетоном. Для создания полимодальной шероховатости применялось лазерное текстурирование с помощью лазерного маркировщика ХМ-30 при параметрах, приведенных в табл 1. Частицы магния, плохо сцепленные с поверхностью, удаляли ультразвуковой промывкой образцов в ацетоне (в течении 1 мин).

Таблица 1 – Параметры лазерного текстурирования Mg90, используемые для последующей модификации в растворах ГФА.

Название обработки	Параметры лазерного текстурирования					
	Скорость сканирования, мм/с	Мощность излучения, Вт	Частота излучения, кГц	Диаметр луча, мм	Расстояние между линиями, мм	Количество проходов
ЛТ	100	15	20	0,05	0,01	4

Подготовленные вышеописанными способами поверхности модифицировали в этанольных растворах 10 мМ ВТМС, 10 мМ СК или 1 мМ ОДФК в течение 60 мин с последующей сушкой 30 мин при температуре 65°C. Для того чтобы дать поверхности остыть образцы

выдерживали 30 мин на воздухе, затем проводили измерения краевого угла, кинетику СГФ свойств или коррозионные испытания.

Профилометрические измерения показали, что высота неровностей ( $h_n$ ) на образцах Mg90 после зачистки наждачной бумагой составляет 1,99 мкм. При отсутствии модификации в растворах ГФА поверхность является гидрофильной и  $\theta = 68^\circ$ . После обработки таких образцов в растворах 10 мМ ВТМС, 10 мМ СК или 1 мМ ОДФК позволяет достичь только гидрофобного состояния ( $\theta = 92, 100$  и  $113^\circ$ , соответственно), поскольку шлифовка наждачной бумагой не обеспечивает необходимой полимодалной шероховатости.

Использование лазерного текстурирования позволяет получить полимодалную шероховатость (таблица 1) ( $h_n = 25,54$  мкм). Поперечные шлифы подтверждают порядки профилометрических измерений для поверхностей. Лазерное текстурирование при таких параметрах позволяет достичь СГФ состояния поверхности используя как раствор 10 мМ СК ( $\theta = 155^\circ$ ), так и 1мМ. В свою очередь для индивидуально наносимого раствора 10 мМ ВТМС не удалось добиться СГФ состояния, максимальный краевой угол составил  $139^\circ$ .

Известными способами повышения защитных свойств ИК, в частности ГФА, являются: модификация состава пассиватора или послойное нанесение ИК.

При послойном нанесении (//) 10 мМ СК и 10 мМ ВТМС наблюдалось увеличение СГФ свойств по сравнению с индивидуально нанесенной СК, как при СК//ВТМС, так и при ВТМС//СК ( $\theta = 159, 160^\circ$  соответственно). Однако, при нанесении 1 мМ ОДФК // 10 мМ ВТМС и 10 мМ ВТМС // 1 мМ ОДФК улучшения по сравнению с индивидуально нанесенной ОДФК не наблюдалось ( $\theta = 161, 162^\circ$  соответственно). Применение смесевых композиций сказывалось отрицательно на СГФ свойствах поверхностей как для смеси 10 мМ СК + 10 мМ ВТМС ( $\theta = 151^\circ$ ), так и для смеси 1мМ ОДФК + 10 мМ ВТМС ( $\theta = 162^\circ$ ).

При экспозиции в дистиллированной воде покрытия ОДФК демонстрировали наибольшую стабильность, сохраняя свои СГФ свойства в течении 17 ч., наименьшую стойкость при экспозиции демонстрируют смесевые композиции СК+ВТМС сохраняющие СГФ свойства лишь в течении 1 часа экспозиции. Результаты испытаний стойкости СГФ свойств покрытий при их выдерживании в дистиллированной воде представлены на рисунке 1.

Сравнение двух способов (послойное нанесение и смесевая композиция) показало лучшие СГФ свойства для послойного нанесения, поэтому коррозионные испытания для смесевых композиций не проводились.

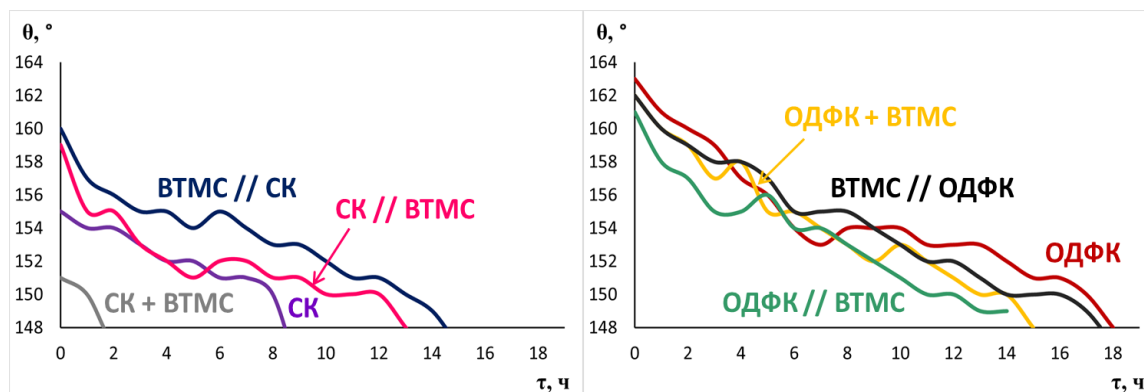


Рисунок 1 – Зависимость  $\theta$  от времени выдержки образцов в дистиллированной воде при лазерном текстурировании в зависимости от предварительной обработки в ГФА

При коррозионных испытаниях в условиях камеры соляного тумана наилучшие результаты имели СГФ покрытия индивидуальной ОДФК, демонстрируя лучшие защитные свойства, чем другие индивидуальные ГФА, а так же различные варианты их послойного нанесения (Рис. 2).

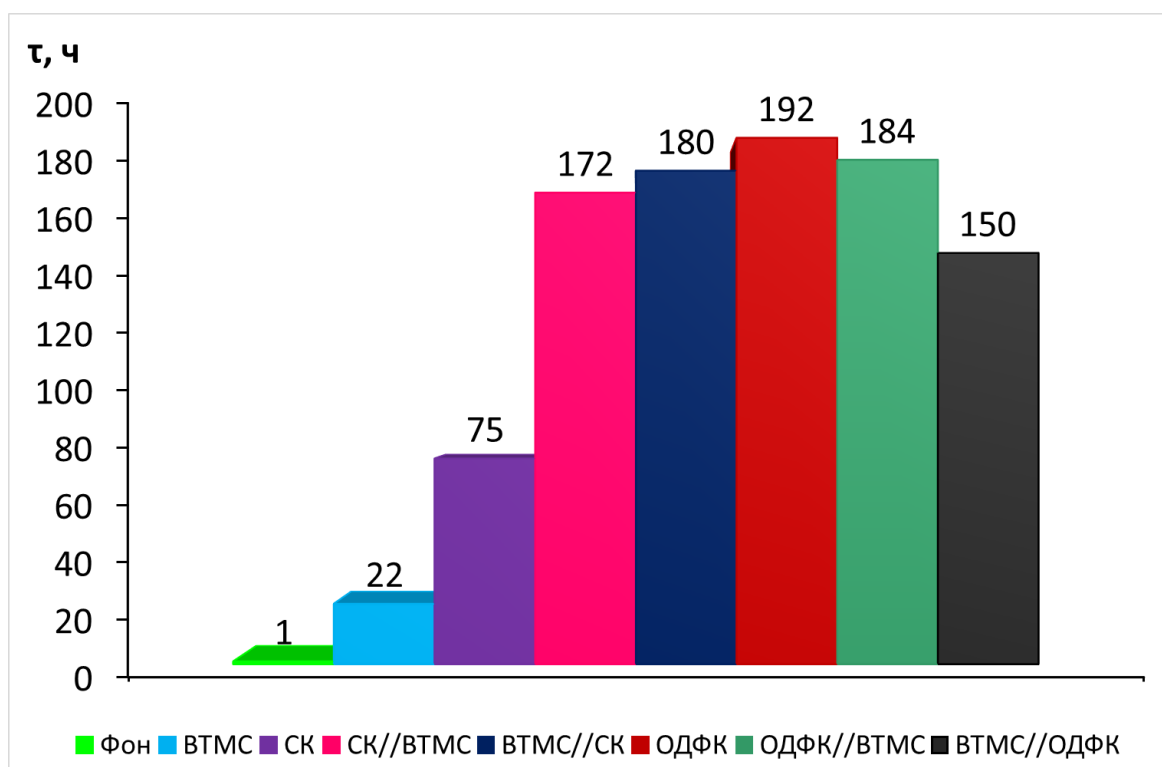


Рисунок 2 – Зависимость коррозионной стойкости текстурированного Mg90 в условиях камеры соляного тумана от использованных ГФА

Таким образом, обработка текстурированного Mg90 в этанольном растворе 1 мМ ОДФК позволяет получить более устойчивое СГФ покрытие с высокими защитными свойствами, чем СК и ВТМС. А так же послойная модификация текстурированного Mg90 в растворах 10 мМ СК и 10 мМ ВТМС увеличивает 1,5 раза устойчивость водоотталкивающих

и 2,4 раза защитных свойств, по сравнению с индивидуальной обработкой в растворе СК.

## Литература

1. Hongguang Liu, Fuyong Cao, Guang-Ling Song, Dajiang Zheng et al. Review of the atmospheric corrosion of magnesium alloys // *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. Vol. 35. Issue 9. P. 2003–2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.001>
2. Munhee Han, Seungcheol Go, and Yonghyun Ahn. Fabrication of Superhydrophobic Surface on Magnesium Substrate by Chemical Etching // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012, Vol. 33, No. 4. 1363–1366. <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.4.1363>
3. Yan Liu, Xiaoming Yin, Jijia Zhang, Sirong Yu, Zhiwu Han, Luquan Ren. A electro-deposition process for fabrication of biomimetic super-hydrophobic surface and its corrosion resistance on magnesium alloy // *Electrochimica Acta*, 2014, 125, 395–403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.135>
4. Zuxin She, Qing Li, Zhongwei Wang, Longqin Li, Funan Chen and Juncen Zhou. Novel Method for Controllable Fabrication of a Superhydrophobic CuO Surface on AZ91D Magnesium Alloy // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, 4348-4356 [dx.doi.org/10.1021/am3009949](http://dx.doi.org/10.1021/am3009949)
5. Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Вялый И.Е., Пащинин А.С., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Супергидрофобные композиционные покрытия на поверхности магниевго сплава // *Вестник ДВО РАН*. 2013. № 5
6. Ijaola A.O., Bamidele E.A., Akisin C.J., Bello I.T., Oyatobo A.T., Abdulkareem A., Farayibi P.K., Asmatulu E. Wettability Transition for Laser Textured Surfaces A Comprehensive Review // *Surfaces And Interfaces*, 2020, 21, 100802. [doi: 10.1016/j.surfin.2020.100802](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100802)
7. Dongsong Wei, Jinguo Wang, Huiyuan Wang, Yan Liu, Shuyi Li, Dawei Li. Anti-corrosion behaviour of superwetting structured surfaces on Mg-9Al-1Zn magnesium alloy // *Applied Surface Science*, 2019, 483, 1017–1026. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.286>
8. Singh Ashish and Harimkar Sandip P. Laser Surface Engineering of Magnesium Alloys: A Review // *JOM*, 2012, 64, 6, 716-733. [doi: 10.1007/s11837-012-0340-2](https://doi.org/10.1007/s11837-012-0340-2)
9. Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Архипушкин И.А., Казанский Л.П. Модификация поверхности сплава АД31 октадецилфосфоновой кислотой для его защиты от атмосферной коррозии // *Коррозия: материалы, защита*, 2020, 5, 13–20 [doi: 10.31044/1813-7016-2020-0-5-13-20](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-5-13-20)

УДК 543.552:577.182.76

**СРАВНЕНИЕ СПЛАВОВ Ni-P и WC В КАЧЕСТВЕ  
ПОКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА****Мягкова И.Н.<sup>2</sup>, Поляков Н.А.<sup>1,2</sup>, Евсеев А.К.<sup>3</sup>, Дровосеков А.Б.<sup>1</sup>,  
Горончаровская И.В.<sup>3</sup>, Шабанов А.К.<sup>3</sup>**<sup>1</sup> *Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН, 119071, Москва,  
Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*<sup>2</sup> *РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20;*<sup>3</sup> *ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В.  
Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3;  
e-mail: [cabbage-omm@mail.ru](mailto:cabbage-omm@mail.ru)*

Статья посвящена исследованию возможностей использования сплавов Ni-P и WC в качестве функционального покрытия электрохирургического инструмента. Показано, что инструмент с покрытием сплавом Ni-P обладает улучшенными операционными характеристиками по сравнению с инструментом с покрытием WC.

This article is devoted to the possibilities of the Ni-P and WC alloys use as functional coating of the electro-surgical electrodes. It has been shown that the Ni-P alloy coated tool has improved performance compared to the WC coated tool.

Весьма актуальной остается задача разработки функциональных покрытий для электрохирургических инструментов в области малоинвазивной хирургии, поскольку широко применяемые электрохирургические ножи из стали в процессе эксплуатации подвергаются коррозии и теряют эффективность защитных функций.

Модельные эксперименты проводились на электрохирургическом аппарате ARC 350 (BOWA, Германия) в монополярном режиме «Резание» (100 В) и «Коагуляция» (60 В) с использованием электрохирургических электродов с покрытием сплавами Ni-P и WC.

Несмотря на высокую теплопроводность WC, а также сильную адгезию слоя карбида кремния к поверхности электрохирургического ножа, этот сплав отличается невысокой термостойкостью [1]. Кроме этого, нож залипал и вяз в биологической ткани в процессе резки, поскольку добавка карбида придала покрытию свойство шероховатости.

Покрытие со сплавом Ni-P продемонстрировало более высокую износостойкость, процедура резки была мягкой, не оставляла нагара на образце. Для сравнительной оценки внешнего вида разреза на рис.1 представлены изображения биологической ткани после ее обработки электрохимическими ножами с покрытиями Ni-P и WC. Видно, что электродом с покрытием сплавом Ni-P удалось обработать более большую площадь поверхности по сравнению с WC.

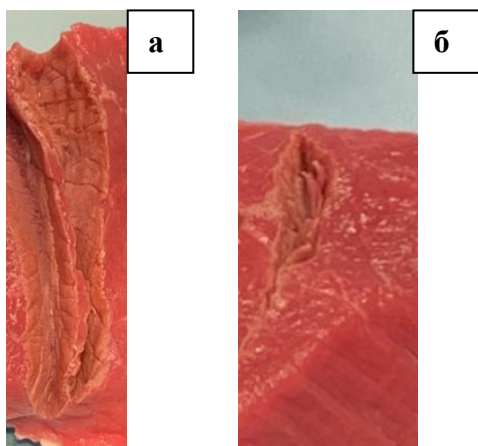


Рис. 1. Внешний вид разреза ткани электрохирургическими инструментами с покрытиями: а – Ni-P, б – WC.

Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод, что в качестве покрытия электрохирургического инструмента более предпочтительным является сплав Ni-P.

#### **Литература**

1. *Piotr Bialucki, Stefan Kozerski // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 201. Iss. 5. P. 2061-206.*

УДК 620.197.3

**ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА В  
МОЛЕКУЛЕ АЛКИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЗАЩИТНЫЕ  
СВОЙСТВА ФОСФОНАТ-СИЛОКСАНОВЫХ ПЛЁНОК НА  
ПОВЕРХНОСТИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ<sup>1</sup>****Рожков А.С.<sup>1,2</sup>, Редькина Г.В.<sup>1</sup>, Сергиенко А.С.<sup>1</sup>, Графов О.Ю.<sup>1</sup>**<sup>1</sup>ИФХЭ РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4;<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9e-mail: [rozhkov\\_andrew@mail.ru](mailto:rozhkov_andrew@mail.ru)

Исследовано влияние длины алкила молекул алкилфосфоновых кислот (АФ) на защитные свойства пленок, формируемых ими совместно с октилтриэтоксисиланом (ОТЭС) на оцинкованной стали. Ингибирующие свойства АФ с более длинным алкилом по отношению к оцинкованной стали выражены сильнее при их индивидуальном использовании и при послойной пассивации с ОТЭС.

The effect of the alkyl length of alkylphosphonic acid (APs) molecules on the protective properties of films formed by them together with octyltriethoxysilane (OTES) on galvanized steel was studied. The inhibiting properties of APs with a longer alkyl are more pronounced in relation to galvanized steel in their individual use and in layer-by-layer passivation together with OTES.

Цинковые покрытия широко используются для защиты стали от атмосферной коррозии. Несмотря на их высокую коррозионную стойкость, в некоторых случаях требуется применение дополнительных методов защиты. Традиционно используемая хроматная пассивация не отвечает современным стандартам безопасности, поэтому актуальным направлением исследований является поиск безопасных и эффективных ингибиторов коррозии (ИК) взамен токсичным соединениям Cr(VI). Среди множества ИК особое внимание исследователей привлекают органические ИК, способные к образованию тонких самоорганизующихся плёнок на поверхности металлов. К таким ИК относятся, например, алкилфосфоновые кислоты ( $C_n\text{Ф}$ ) и их соли, которые благодаря дифильной структуре их молекул обладают высокой поверхностной активностью и способностью к самоорганизации в адсорбционном слое [1]. Они прочно хемосорбируются на поверхности металлов и их оксидов, формируя тонкий фосфонатный слой, который является надёжным барьером для проникновения влаги и коррозивных ионов. В качестве вспомогательных ИК к  $C_n\text{Ф}$  могут выступать триалкоксисиланы (ТАС), также склонные к самоорганизации на поверхности металлов, придавая им гидрофобные, противокоррозионные и

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-33-90012.



адгезионные свойства [2]. Ранее в [3] предложен способ получения супергидрофобных пленок на оцинкованной стали, основанный на лазерной обработке ее поверхности с последующей послойной пассивацией в водном растворе додецилфосфоната натрия (ДДФН) и водно-спиртовом растворе октилтриэтоксисилана (ОТЭС). Показано, что полимодальная шероховатость поверхности оцинкованной стали, полученная лазерной обработкой, позволяет достичь ее супергидрофобизации при послойной пассивации ДДФН и ОТЭС, а также повышения защитных свойств формируемых ими тонких плёнок. Такая обработка оцинкованной стали эффективно замедляла ее коррозию в атмосферах различной коррозивности. Вместе с тем известно, что  $C_n\Phi$  с более длинными углеводородными радикалами в молекуле обладают лучшими ингибирующими свойствами. В связи с этим целью настоящей работы было исследование влияния длины алкила  $C_n\Phi$  на защитные и гидрофобные свойства пленок, формируемых ими совместно с ТАС.

Фосфонат-силоксановые пленки получали на поверхности гальванически оцинкованной стали в этанольных растворах додецилфосфоновой, гексадецилфосфоновой или октадецилфосфоновой ( $C_{18}\Phi$ ) кислот совместно с ОТЭС без и с предварительной лазерной обработкой поверхности. О защитных свойствах формирующихся пленок судили по результатам ускоренных коррозионных испытаний в камерах тепла и влаги и солевого тумана и натуральных испытаний на Московской коррозионной станции ИФХЭ РАН. Оценку гидрофобных свойств, шероховатости поверхности металла, морфологии и состава поверхностных слоев осуществляли методами профилометрии, металлографии, СЭМ, РФЭС и измерением краевого угла смачивания водой.

Установлено, что ингибирующие свойства  $C_n\Phi$  с более длинным углеводородным радикалом по отношению к оцинкованной стали выражены сильнее как при их индивидуальном использовании, так и при послойной пассивации с ОТЭС. Предварительное лазерное текстурирование поверхности оцинкованной стали усиливает защитные и гидрофобные свойства образующихся плёнок. Наиболее эффективной является послойная пассивация оцинкованной стали в растворах  $C_{18}\Phi$  и ОТЭС с предварительной лазерной обработкой поверхности. Показано, что стабильность супергидрофобных фосфонат-силоксановых пленок на оцинкованной стали наименьшая в соляном тумане, а наибольшая в промышленно-городской атмосфере.

### 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. Sergienko A.S., Redkina G.V., Rozhkov A.S., Kuznetsov Yu.I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. –2022. – V.11. – No. 1. – P. 322-338.

УДК 621.793.16

**ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ CVD ПОКРЫТИЕ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ  
ЭЛЕКТРОДОВ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА <sup>1</sup>****Рубан Е.А. <sup>1,2</sup>, Карташова Н.В. <sup>3</sup>, Душик В.В. <sup>1</sup>, Конев Д.В. <sup>1,2</sup>**<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;<sup>2</sup> ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Россия 142432, г. Черноголовка, пр. Академика Семёнова, 1;<sup>3</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, г. Москва, Миусская площадь, 9.e-mail: [evgeny.ruban991@gmail.com](mailto:evgeny.ruban991@gmail.com)

Проведено химическое осаждение из газовой фазы вольфрамового покрытия на пористую углеродную подложку в виде углеродной бумаги Sigracet SGL 39AA для потенциального применения в проточных химических источниках тока в качестве функционального материала электрода. Показано заполнение поверхности от режима осаждения, подтверждён фазовый анализ поверхности методом рентгено-фазового анализа. Гальваностатические электрохимические испытания показали изменение удельной площади поверхности непокрытого образца вследствие травления поверхности и стойкости покрытого вольфрамом образца при тех же условиях.

The chemical vapor deposition of a tungsten coating onto a porous carbon substrate in the form of carbon paper Sigracet SGL 39AA was carried out for potential use in redox flow chemical power sources as a functional electrode material. The filling of the surface from the deposition mode is shown, the phase analysis of the surface by X-ray phase analysis is confirmed. Galvanostatic electrochemical tests showed a change in the specific surface area of the uncoated sample due to etching of the surface and the resistance of the tungsten-coated sample under the same conditions.

В настоящей работе исследована возможность химического осаждения вольфрама из газовой фазы (CVD-метод) [1,2] на высокопористые углеродные носители, в частности, на углеродную бумагу (УБ) Sigracet SGL 39AA для потенциального применения в проточных химических источниках тока в качестве функционального материала электрода [3].

С помощью сканирующей электронной микроскопии получены микроизображения поверхности образца УБ с покрытием (Рис.1).

Методом рентгено-фазового анализа подтверждено наличие в поверхностном слое фазы металлического вольфрама (Рис.2).

С помощью гальваностатического ускоренного состаривания при 0.3 мА/см<sup>2</sup> в водном растворе 3М серной кислоты получены данные о стойкости непокрытых, частично покрытых и полностью покрытых образцов (Рис.3). Полученные данные позволяют предполагать о возможности применения покрытых CVD-методом высокопористых носителей в электрохимических применениях.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

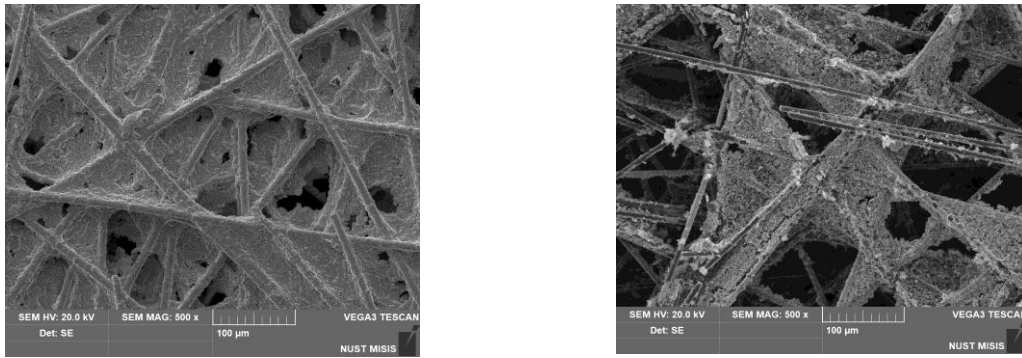


Рис. 1. Изображение структуры образцов, полученных с помощью СЭМ (слева - образец CP-W-5, справа - образец CP-W-6)

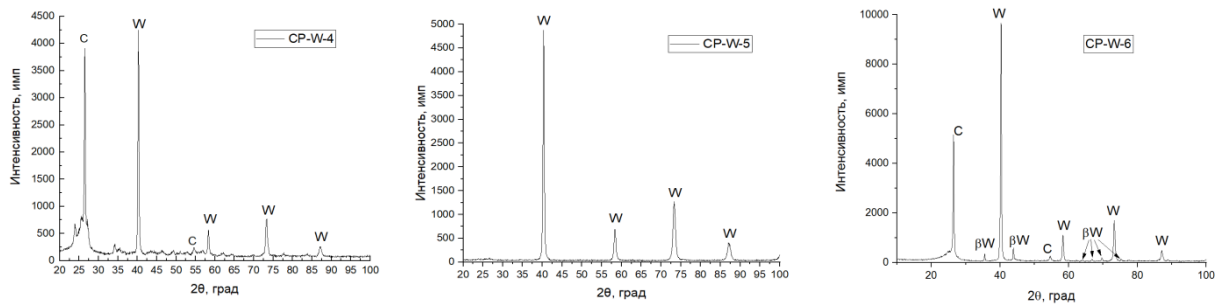


Рис. 2. Дифрактограммы электродов с покрытием (дифрактометр HZG-4, CuKα)

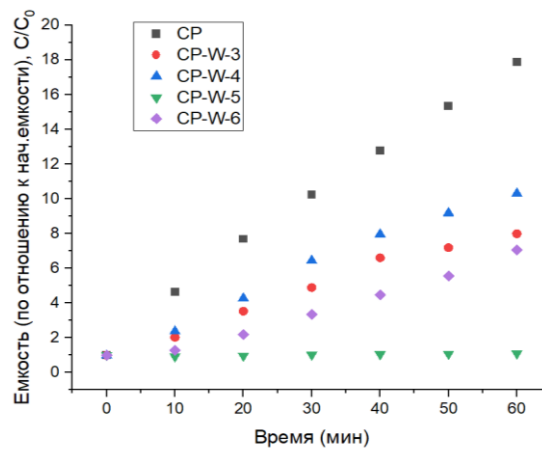


Рис. 3. Зависимость емкости двойного электрического слоя поверхности (по отношению к начальной емкости) образцов в процессе гальваностатического ускоренного состаривания

### Литература

1. Ю. В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, В.В. Душик, Т.В. Рыбкина // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 6. С. 9–15.
2. V.V. Dushik, N.V. Rozhanskii, V.O. Lifshits et al. // Mat. Let. — 2018. — Vol. 228, no. 10. — P. 164–167.
3. E. Antolini, Ernesto R. Gonzalez // Ap. Cat. B: Environmental. 2010. V.96, I 3-4. P. 245-266.

УДК 620.197.3

**ОСОБЕННОСТИ ПАССИВАЦИИ ЦИНКА  
АЛКИЛФОСФОНАТНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ С  
ОКТИЛТРИЭТОКСИСИЛАНОМ<sup>1</sup>****Сергиенко А.С., Редькина Г.В., Графов О.Ю., Кузнецов Ю.И.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4**e-mail: [sasha\\_sergienko@mail.ru](mailto:sasha_sergienko@mail.ru)*

Комплексом коррозионных и физико-химических методов исследовано влияние длины алкила молекулы фосфоновой кислоты и природы растворителя в ингибирующем растворе на противокоррозионные и гидрофобные свойства тонких фосфонат-силоксановых пленок, сформированных на цинке с различной исходной морфологией поверхности.

The influence of the alkyl length of the phosphonic acid molecule and the nature of the solvent in the inhibiting solution on the anticorrosive and hydrophobic properties of thin phosphonate-siloxane films formed on zinc with various initial surface morphology was studied by a complex of corrosion and physico-chemical methods.

Особый интерес для защиты цинковых покрытий от коррозии представляют алкилфосфоновые кислоты ( $A_n\Phi$ ) и их соли. Они способны образовывать самоорганизующиеся слои на поверхности металлов и сплавов, обладающие не только противокоррозионными, но и гидрофобными или даже супергидрофобными свойствами. В отношении цинка некоторые закономерности пассивации этими ингибиторами коррозии (ИК) установлены на примере натриевых солей децил- и додецилфосфоновой кислот ( $A_{12}\Phi Na$ ) [1]. Формирующиеся в присутствии этих ИК ультратонкие пленки повышают коррозионную стойкость цинка в хлоридном водном растворе и во влажной атмосфере. Однако, в некоторых случаях такие фосфонатные пленки недостаточно эффективны для противокоррозионной защиты цинка или оцинкованной стали, например, при долговременной защите или в более жестких условиях соляного тумана. Одним из способов повышения их ингибирующих свойств может быть совместное использование с другими ИК, в том числе и с применением метода послойной пассивации. В [2-3] предложен экологически и пожаробезопасный способ получения тонких супергидрофобных пленок на цинке и оцинкованной стали, основанный на их последовательной обработке в водных растворах  $A_{12}\Phi Na$  и триалкоксисиланов с предварительным лазерным текстурированием поверхности. Полученные таким образом фосфонат-силоксановые пленки значительно повышали коррозионную стойкость цинка и оцинкованной

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-33-90012.

стали в атмосферах высокой влажности с ежесуточной конденсацией влаги на поверхности и соляного тумана. Несмотря на все достоинства предложенной пассивационной обработки цинка и оцинкованной стали существуют дополнительные возможности для повышения защитных свойств таких фосфонат-силоксановых пленок. Известно, что на свойства и устойчивость алкилфосфонатных самоорганизующихся слоев большое влияние оказывают ряд факторов: строение молекулы  $A_n\Phi$ , условия их получения и исходное состояние поверхности металла [1, 3, 4].

В связи с этим в работе изучено влияние длины алкила молекулы  $A_n\Phi$  и природы растворителя в ингибирующем растворе на защитные и гидрофобные свойства фосфонат-силоксановых пленок, сформированных на цинке с различной исходной морфологией поверхности. Защитные пленки получали в водных и водно-этанольных растворах (с разной мас.% спирта) различных алкилфосфонатных ИК (додецилфосфоновой кислоты и  $A_{12}\Phi Na$ , гексадецилфосфоновой и октадецилфосфоновой ( $A_{18}\Phi$ ) кислот) и октилтриэтоксисилана (ОТЭС) на цинке без и с предварительной лазерной обработкой его поверхности в двух режимах.

Показано, что защитные свойства фосфонатных и фосфонат-силоксановых пленок на цинке усиливаются при повышении содержания этанола в ингибирующем растворе. Так, пассивация цинка в 95% спиртовых растворах  $A_n\Phi$  эффективнее, чем в водных, как в случае индивидуальных ИК, так и при послойной пассивации в растворах  $A_n\Phi$  и ОТЭС. При этом ингибирующие свойства  $A_n\Phi$  усиливаются с увеличением длины алкила в их молекуле. Возможно, это обусловлено повышением их гидрофобности, а, следовательно, поверхностной активности, и формированием более упорядоченных и прочно хемосорбированных защитных слоев. Предварительная лазерная обработка поверхности цинка позволяет получить супергидрофобные фосфонат-силоксановые пленки, устойчивые в атмосферах различной коррозивности. При этом наиболее эффективной для усиления гидрофобных и защитных свойств оказалась лазерная обработка поверхности цинка с низкой скоростью сканирования. Лучшими защитными свойствами в атмосферах высокой влажности и соляного тумана обладали супергидрофобные пленки, полученные на текстурированной лазером поверхности цинка в этанольных растворах  $A_{18}\Phi$  и ОТЭС.

#### Литература

1. Kuznetsov Yu.I., Redkina G.V. // Coatings. – 2022. – Vol. 12. – No. 2. – Article No. 149;
2. Sergienko A.S., Redkina G.V., Rozhkov A.S., Kuznetsov Yu.I. // Int. J. Corros. – 2022. – V. 11. – No. 1. – P. 322–338.
3. Redkina G.V., Sergienko A.S., Kuznetsov Yu.I., Grafov O.Yu. // Materials. – 2022. – V. 15. – No.15. – Article No. 5360;
4. Telegdi J. // Materials. – 2020. – V.13. – No.22. – Article No 5089.

УДК 544.654.2

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В  
ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ<sup>1</sup>****Филиппов В.Л., Руднев А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: [vadim.filippov.97@gmail.com](mailto:vadim.filippov.97@gmail.com)*

Глубокие эвтектические растворители, в частности эталайн и релайн, являются перспективными средами для электроосаждения металлов. В данной работе исследованы общие закономерности электроосаждения ряда металлов (Cu, Sn, In, Ni, Fe, Co, Zn) из эталайна и релайна на Pt, Cu, Au, Cu подложках.

Deep eutectic solvents, including ethaline and reline, are promising media for metal electrodeposition. This work studies the common features of electrodeposition of a number of metals (Cu, Sn, In, Ni, Fe, Co, Zn) from ethaline and reline on Pt, Cu, Au, Cu substrates.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – это новый класс растворителей, состоящих из жидкой эвтектической смеси кислот и оснований Льюиса или Брэнстеда. Хорошая ионная проводимость, высокая электрохимическая стабильность и способность растворять различные соли и оксиды металлов делает ГЭР привлекательной средой для электроосаждения металлов и сплавов [1]. Благодаря низкой вязкости, отличающей его от других растворителей этого класса, одним из многообещающих ГЭР для электроосаждения является эталайн: смесь холинхлорида и этиленгликоля с молярным соотношением компонентов 1:2. Другим перспективным ГЭР, обладающим даже большей электрохимической стабильностью, является релайн: смесь холинхлорида и мочевины с тем же молярным соотношением компонентов. В данной работе исследованы общие закономерности электроосаждения ряда металлов (Cu, Sn, In, Ni, Fe, Co, Zn) в растворах на основе эталайна и релайна на Pt, Au, Cu и стеклоуглеродной (СУ) подложках.

Катодный предел электрохимического окна сильно зависит от материала электрода и определяется началом восстановления компонентов ГЭР. Электрохимическое окно эталайна уже, чем в случае релайна. Тем не менее потенциал начала катодного разложения эталайна достаточно отрицателен, чтобы стало возможным осаждение многих металлов. На Рис. 1 показаны потенциалы начала осаждения различных металлов для электродов из различных материалов: Pt, СУ, Au и Cu. Пунктирными линиями отмечены потенциалы начала восстановления

---

<sup>1</sup> Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Мы благодарим А.В. Шапагина за СЭМ/ЭДРС измерения, С.А. Николаевского за доступ к перчаточному боксу и Ю.О. Кудряшова за данные кулонометрического титрования по методу Карла Фишера.

эталайна на соответствующих подложках. Pt катализирует катодное разложение изученных ГЭР, тогда как СУ, напротив, – самая инертная из изученных подложек. Cu, Sn и In осаждаются при потенциалах более положительных, чем начало разложения эталайна. Осаждение Ni, Co и Fe перекрывается с разложением эталайна (особенно в случае Fe и Co). Осаждение и растворение Fe и Co замедлены, что выражается в малых плотностях тока, соответствующих этим процессам. Мы предполагаем, что это замедление связано с восстановлением компонентов растворителя и эффектом блокировки поверхности продуктами разложения. Анализ потенциалов начала осаждения показывает, что осаждение ускорено на Pt (по крайней мере, для Co, Fe, Ni и In) и замедлено на СУ. Выдержка Pt и Cu подложек при потенциалах катодных процессов приводила к формированию осадков, энергодисперсионный анализ подтвердил присутствие соответствующих металлов в осадках. Атомно-силовая и сканирующая электронная микроскопия подтвердила образование гладких и компактных пленок Fe, Co и Ni. Осадки Cu, Sn и In напротив имели выраженную зернистую или кристаллическую структуру.

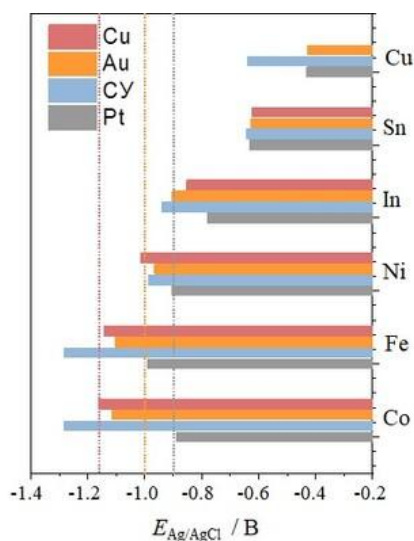


Рис. 1. Потенциалы начала осаждения металлов в эталайне

Особого внимания заслуживает осаждение Zn в эталайне, поскольку оно протекает аномальным образом. На Au и Cu электродах катодные пики наблюдаются и на катодной, и на анодной развертке потенциала. На СУ осаждение происходит только на анодном скане. Осаждения Zn на Pt в эталайне не наблюдается вовсе. Между тем, вполне обычное вольтамперометрическое поведение Zn наблюдается в растворах релайна. Предположительно Zn в эталайне образует комплексы с этиленгликолем, а не с хлорид-ионами, в отличие от остальных изученных металлов.

Значительное отличие наблюдается и в морфологии покрытий Zn, полученных в эталайне и релайне.

### Литература

1. Rudnev A.V // Russian Chemical Reviews. 2020. 89. № 12. С. 1463-1482.

УДК 621.793.16

ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВОВ Ni-Co-P В КАЧЕСТВЕ ОПОРНЫХ  
СЛОЕВ ДЛЯ CVD КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ<sup>1</sup>**Шапоренков А.А.**

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: [shipr24@mail.ru](mailto:shipr24@mail.ru)

В работе представлены результаты исследования слоев Ni-Co-P, полученных методом химико-каталитической металлизации, как опорных слоев для CVD покрытий системы W-C. Показано, что материал покрытия в ходе последовательного процесса нанесения покрытия претерпевает структурные и фазовые превращения, в ходе которых образуется композиционная структура, а также диффузионный переходный слой на границе с подложкой, которые обеспечивают высокие опорные характеристики слоя Ni-Co-P.

The paper presents the results of the study of Ni-Co-P layers obtained by electroless plating as support layers for CVD coatings of the W-C system. It is shown that the coating material during the sequential coating process undergoes structural and phase transformations, during which a composite structure as well as a diffusion transition layer at the border with the substrate are formed, which provide high support characteristics of the Ni-Co-P layer.

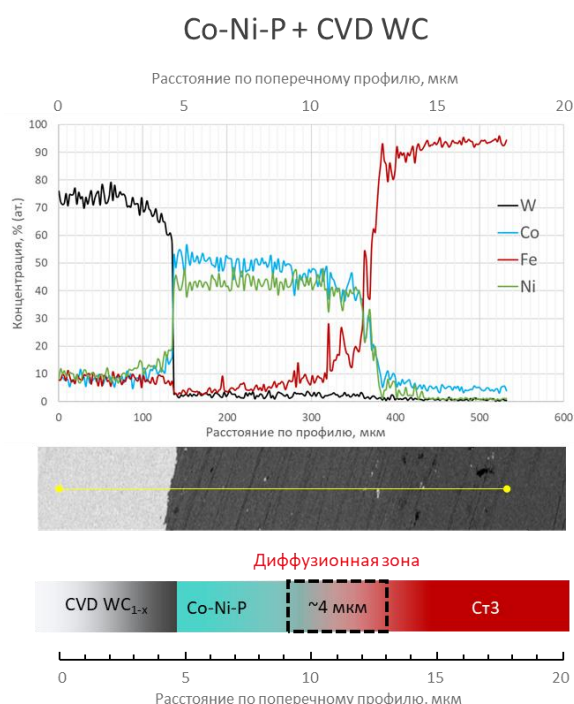


Рис. 1. Изображение поперечного сечения многослойного покрытия Co-Ni-P+WC

Сравнительное исследование подложек, полученных различными методами, показало целесообразность применения метода химико-каталитической металлизации для нанесения опорных слоев на основе никеля и кобальта под CVD покрытия системы W-C. Показано, что слои системы Co-Ni-P меняют структуру в процессе осаждения W-C, образуя многофазные системы Ni-Ni<sub>3</sub>P, Co-Co<sub>2</sub>P, что, однако, не приводит к существенному увеличению твердости опорного слоя, то есть данный режим термической обработки не является оптимальным для выбранных составов опорного слоя. Обнаружено, что в процессе осаждения CVD покрытия на межфазной границе сталь - опорный слой активно протекают процессы взаимной диффузии компонентов, главным образом кобальта и железа (рис. 1), что приводит к формированию прочной адгезионную связи опорного слоя и подложки.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.





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

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

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



УДК 620.197.7; 620.193.81

**МОДИФИКАЦИЯ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ  
ДЛЯ ВКЛЮЧЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ И ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ  
В УСЛОВИЯХ ХРАНИЛИЩ РАО****Абрамова Е.С.<sup>1</sup>, Сафонов А.В.<sup>1</sup>, Куликова С.А.<sup>2</sup>, Винокуров С.Е.<sup>2</sup>**<sup>1</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,  
Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4,*<sup>2</sup> *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
Россия 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19**e-mail: [abramova-es98@mail.ru](mailto:abramova-es98@mail.ru)*

В работе проведен подбор модифицирующей добавки для включения технеция в магний-калий-фосфатную матрицу и оценена её устойчивость в модельных условиях хранилища РАО. Добавление аурипигмента (0,1 масс.%) и ПГМГ (0,5 масс.%) приводило к упрочнению образцов и проявлению биоцидных свойств.

For the inclusion of technetium in the magnesium-potassium-phosphate matrix, a modifying additive was chosen for the material, and its stability under the model conditions of RW storage was evaluated. The samples became harder and developed biocidal properties after the addition of orpiment (0.1 wt%) and PHMG (0.5 wt%).

Магний-калий-фосфатная (МКФ) керамика является современным перспективным материалом в качестве матрицы радиоактивных отходов (РАО) различного химического состава. Данный материал обладает высокой прочностью, возможностью включения актинидов, устойчив во всем диапазоне рН и выщелачиванию, поэтому МКФ-матрицы могут быть использованы в приповерхностных и глубинных хранилищах РАО. Однако в присутствии в составе матриц магния, калия и фосфора является предпосылкой для стимулирования микробных процессов при их долговременной локализации в хранилищах. Целью данной работы был подбор модифицирующей добавки для МКФ-матрицы способствующей увеличению включения технеция, а также оценка их устойчивости в условиях приповерхностного хранилища РАО.

В качестве модификаторов были изучены как органические, так и минеральные материалы (полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), аурипигмент, тетрафенилфосфоний, халькопирит, шунгит, полиэтиленимин, тиомочевина). Ранее часть добавок были использованы нами для цементных матриц РАО с целью снижения в них микробной активности, и показали хорошие результаты [1].

Проведена оценка эффективности добавления модифицирующих добавок для иммобилизации пертехнетат-иона в МКФ матрице. Изучена механическая прочность, водостойчивость полученных компаундов и скорость выщелачивания пертехнетат-ионов. наилучшие показатели

включения технеция наблюдали при добавлении аурипигмента и GUVU/ Установлено, что МКФ-матрица без модификации потенциально подвержена микробной деструкции. Добавление аурипигмента (0,1 масс.%) и ПГМГ (0,5 масс.%) приводило к увеличению механических характеристик, а также эти веществ оказывали биоцидное действие на подземную микробиоту.

#### **Литература**

1. *Katorny D. A., Safonov A. V., Boldyrev K. A., Abramova E. S., Tyupina E. A., Gorbunova O. A.* Modification of the cement matrix with organic additives for stabilizing pertechnetate ions // *Journal of Nuclear Materials*. 2021. 557. 153295

УДК 544.54

**ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПЛАСТИКОВ  
НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ****Власов С.И.<sup>1</sup>, Пономарев А.В.<sup>1</sup>**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [kuranakh95@mail.ru](mailto:kuranakh95@mail.ru)*

Исследовано влияние радиационно-индуцированных кислородсодержащих групп на прочность цементно-полимерных композитов. Показано, что основной негативный эффект оказывают карбоксильные группы на поверхности пластика. Выход карбоксильных групп уменьшается при облучении в водо-воздушной смеси.

The effect of radiation-induced oxygen-containing groups on the strength of cement-polymer composites has been studied. It is shown that the main negative effect is exerted by carboxyl groups on the plastic surface. The yield of carboxyl groups decreases upon irradiation in a water-air mixture.

Одна из острейших глобальных проблем состоит в очень быстром темпе накопления пластиковых отходов и в крайне медленном темпе их переработки. На сегодняшний день в экономику удается возвращать не более 9% отработавших пластиков. Свыше 75% пластиков представляют собой неразделимые, переплетенные смеси полиэтиленовых и полипропиленовых пленок и волокон. Эксперты считают, что лучший способ утилизации пластиковых отходов – иммобилизация в долговечные строительные материалы, асфальт и бетон. Однако пластик плохо совместим с бетоном и цементом за счет большой гидрофобности. Одним из эффективных способов улучшения совместимости пластиков с цементов является их радиационно-химическое окисление.

Облучались порошки ( $\leq 0.2$  мм) полиэтилена низкой плотности, полиэтилена высокой плотности, полистирола, поливинилхлорида, полипропилена, полиэтилентерефталата и поликарбоната. Источником излучения служил линейный ускоритель LINS-03-350 (3 МэВ). Сравнивалась прочность кубических образцов (10 × 10 × 10 мм), приготовленных из смеси кварцевого песка (фракция 0,15–0,25 мм) и цемента М500 с массовым отношением 3/1. Прочностные испытания проводились с использованием разрывной машины Zwick/Roell Z010.

Результаты испытаний свидетельствуют, что прочность образцов, содержащих необлученные пластики, почти линейно уменьшается с ростом содержания пластика. (Рис.1). Однако частичное восстановление прочности до величин, характерных для песчано-цементного композита, наблюдается при предварительном облучении пластика в водной или воздушной среде. Максимальная прочность достигается при облучении в

водных растворах или после нейтрализации облученных образцов. Минимальный эффект оказывает облучение на воздухе.

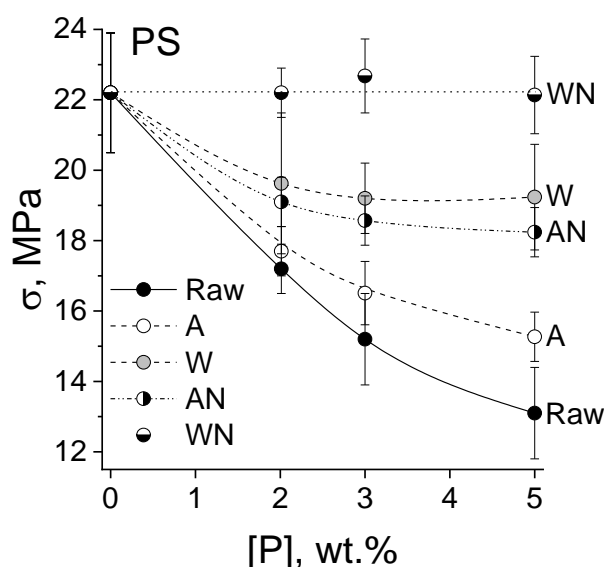


Рис.1 Прочность на сжатие цементно-песчаных (1/3) композитов в зависимости от содержания облученного порошка полистирола. Raw – необлученный пластик; А – облученный на воздухе; AN – нейтрализованный после облучения на воздухе; W – облученный в водо-воздушной смеси; WN – нейтрализованный после облучения в воде.

Наблюдаемое влияние нейтрализации облученных образцов указывает на негативное влияние кислот и карбоксильных групп, возникающих в процессе

радиолитического окисления. Образование карбоксильных групп может быть обусловлено конкуренцией реакций распада перекисных радикалов (Рис.2).

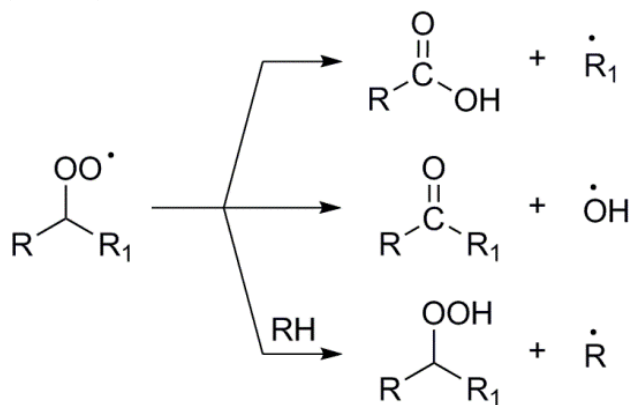


Рис.2 Конкурирующие реакции конверсии перекисных радикалов.

Таким образом, несмотря на глобальную привлекательность идеи по иммобилизации пластиковых отходов в цементные строительные смеси, подтверждено понижение прочности строительных растворов при введении в них

2-5 масс.% ультрадисперсных полимерных порошков. Предварительное облучение порошка на воздухе повышает прочность композита, однако этот эффект ограничен из-за накопления кислот среди продуктов окисления пластика. Облучение в воде и/или пост-радиационная нейтрализация порошка обеспечивает прочность композита, сравнимую с прочностью стандартного строительного раствора. Содержание облученного порошка в композите не должно превышать 3 масс.%.

УДК 621.039.59

**ГАЗОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ТОЛЕРАНТНОГО ТОПЛИВА НА  
ОСНОВЕ СИЛИЦИДА УРАНА И СПЛАВОВ УРАНА С  
МОЛИБДЕНОМ И ЦИРКОНИЕМ<sup>1</sup>****Волгин М.И.<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия 119234, г. Москва,  
Ленинские горы, д.1, стр. 3;<sup>2</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [forfschool@mail.ru](mailto:forfschool@mail.ru)

Данная работа посвящена изучению поведения перспективных толерантных ядерных топлив (силицида урана и сплавов урана с молибденом и цирконием) при окислении на воздухе и последующем газофазном нитрировании в парах азотной кислоты.

This study is devoted to investigation of the behavior of promising tolerant nuclear fuels (uranium silicide, uranium molybdenum alloy and uranium zirconium alloy) during oxidation on air and further treatment with nitric acid vapor.

Волоксияция ядерного топлива, иными словами его окисление при нагревании в кислородсодержащей атмосфере, является перспективной операцией при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Волоксияция позволяет удалить летучие продукты деления из объёма отработавшего топлива, а также диспергировать его для лучшего растворения в азотной кислоте. Данный процесс проработан в отношении традиционного топлива на основе  $UO_2$ , однако недостаточно изучен для перспективных толерантных (снижающих ущерб аварийных ситуаций) топлив на основе  $U_3Si_2$  и сплавов урана с молибденом и цирконием. В связке с волоксияцией перспективным для внедрения является процесс газофазного нитрирования окисленного топлива в парах азотной кислоты, являющийся альтернативой растворению.

Поведение силицида урана при окислении на воздухе подробно исследовано в диапазоне от 25 до 1000 °С, в области более высоких температур данных недостаточно. Поведение сплавов урана с молибденом и цирконием при окислении на воздухе освещено менее полно. Конверсия продуктов окисления таких материалов в парах азотной кислоты также исследована недостаточно. Таким образом целью данной работы стало исследование окисления  $U_3Si_2$  и сплавов U-10%Mo и U-10%Zr на воздухе в широком интервале температур и проведение конверсии продуктов окисления в парах азотной кислоты.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации, грант АААА-А18-118021990023-6. Термический анализ и РФА измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.



Образцы  $U_3Si_2$  и сплавов U-10%Mo и U-10%Zr получали сплавлением рассчитанных количеств простых веществ в электродуговой печи. В случае  $U_3Si_2$  образцы для окисления представляли собой порошок, для U-10%Mo тонкие пластины, для U-10%Zr компактные фрагменты. Окисление образцов исследовали с помощью прибора синхронного термического анализа в двух режимах. Вначале проводили окисление образцов при нагреве от 40 до 1500 °C со скоростью 10 °C/мин, затем по полученной термогравиметрической кривой определяли температуру, соответствующую завершению окисления. На втором этапе проводили изотермическое окисление образца при выбранной температуре в течение пяти часов. Далее исследовали поведение полученных в ходе изотермического окисления продуктов в атмосфере паров  $HNO_3$  при 130 °C. Для исследования продуктов окисления и конверсии использовали рентгенофазовый анализ (РФА).

Показано, что окисление изучаемых соединений заканчивается в интервале температур 800-900 °C, окисление  $U_3Si_2$  при этом протекает более активно. Для изотермического окисления  $U_3Si_2$  была выбрана температура 800 °C, для U-10%Zr 850 °C и для U-10%Mo 900 °C. Основными продуктами окисления при этом для силицида урана являются  $U_3O_{8-x}$  и Si, сплава урана-молибден -  $U_3O_{8-x}$  и  $UO_2MoO_4$ , сплава уран-цирконий -  $U_3O_{8-x}$ , смешанный оксид урана и циркония и  $ZrO_2$ . Продукты конверсии оксидных фаз в парах азотной кислоты содержат водорастворимый  $UO_2(NO_3)_2$ . При этом Mo, Zr и Si концентрируются в нерастворимых продуктах конверсии.

УДК 546.112

**ПРЕДСКАЗАНИЕ НОВЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПОЛИГИДРИДОВ  
НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЯ И ИТТРИЯ****Гребенюк М.А.<sup>1,2</sup>, Шутов Г.М.<sup>2</sup>, Полетаев Д.О.<sup>2</sup>, Оганов А.Р.<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> *Российский Химико-Технологический Институт им. Д.И. Менделеева,  
Российская Федерация 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;*

<sup>2</sup> *Сколковский Институт Науки и Технологий,  
Российская Федерация 121205, г. Москва, Территория Инновационного Центра  
«Сколково», Большой бульвар д.30, стр.1;*

<sup>3</sup> *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН),*

*Российская Федерация 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.*

*e-mail: [maxnev\\_2012@mail.ru](mailto:maxnev_2012@mail.ru)*

В этом исследовании представлены новые сверхпроводящие гидриды в системе Ca-Y-H, теоретически предсказанные с помощью эволюционного алгоритма USPEX под высоким давлением (180 ГПа). С помощью теории возмущений функционала плотности, а также формализма Мигдала-Элиашберга, было изучено сверхпроводящее состояние полученных гидридов, в результате чего было показано, что они обладают высокой критической температурой сверхпроводимости (от 199 до 309 К). Термодинамическая стабильность системы была исследована с учётом вклада энергии нулевых колебаний.

This paper presents new superconducting hydrides in the Ca-Y-H system, theoretically predicted by evolutionary algorithm USPEX at high pressure (180 GPa). Using the density functional perturbation theory (DFPT), as well as the Migdal-Eliashberg formalism, the superconducting state of the obtained hydrides was studied, as a result of which it was shown that they have a high critical superconductivity temperature (from 199 to 309 K). The thermodynamic stability of the system was investigated taking into account the contribution of zero-point energy.

Теоретические исследования гидридов важны для фундаментальной науки, так как способствуют развитию расчетов в экстремальных условиях, помогают формулировать новые теории, связанные с описанием свойств кристаллов, а главное, разрабатывать новые способы поиска устойчивых веществ.

В этом исследовании представлены новые теоретически предсказанные тройные сверхпроводящие полигидриды в системе кальция и иттрия с высокой критической температурой сверхпроводимости при высоком давлении. Для предсказания кристаллических структур использовался эволюционный алгоритм USPEX [1–3]. С помощью теории функционала плотности (DFT), имплементированной в программе VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [4–7], были определены электронные плотности состояний и зонные структуры Ca-Y-H систем. Все они

оказались проводниками. Для расчёта критической температуры были применены уравнения Элиашберга [8–10], а также коэффициенты электрон-фононного взаимодействия, вычисленные в рамках теории возмущений функционала плотности (DFPT) с помощью программы Quantum ESPRESSO [11, 12]. Кроме того, метод конечных смещений, реализованный в программе Phonopy [13], был применён для расчёта фононного спектра и энергии нулевых колебаний. Вклад последней был использован при исследовании термодинамической стабильности системы методом Convex Hull.

В результате было предсказано 12 метастабильных тройных структур Ca-Y-N с температурой сверхпроводимости от 199 до 309 К, а также термодинамически стабильный  $Fd\bar{3}m$ -CaYH<sub>12</sub> с  $T_c = 204$  К. Большинство предсказанных тройных гидридов лежат на псевдобинарном сечении фазовой диаграммы между двойными гидридами CaH<sub>6</sub> и YH<sub>6</sub>, а кристаллические структуры тройных гидридов состоят из характерных для CaH<sub>6</sub> и YH<sub>6</sub> полиэдр.

### Литература

1. *Oganov, A. R., Glass, C. W.* «Crystal Structure Prediction Using Ab Initio Evolutionary Techniques: Principles and Applications». *J. Chem. Phys.* 2006, 124, art. 244704.
2. *A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, and Q. Zhu.* New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX. *Comp. Phys. Comm.*, 184:1172–1182, 2013.
3. *A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, and M. Valle.* How evolutionary crystal structure prediction works — and why. *Accounts of Chemical Research*, 44(3):227–237, 2011.
4. *G. Kresse and J. Hafner,* *Phys. Rev. B* 47, 558 (1993); *ibid.* 49, 14251 (1994).
5. *G. Kresse and J. Furthmüller,* *Comput. Mat. Sci.* 6, 15 (1996).
6. *G. Kresse and J. Furthmüller,* *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
7. *G. Kresse and D. Joubert,* *Phys. Rev.* 59, 1758 (1999).
8. *P. B. Allen and B. Mitrovic,* Theory of superconducting Tc, *Solid State Phys.* 37, 1 (1982).
9. *E. R. Margine and F. Giustino,* Anisotropic Migdal-Eliashberg theory using Wannier functions, *Phys. Rev. B* 87, 024505 (2013).
10. *F. Marsiglio, M. Schossmann, and J. P. Carbotte,* Iterative analytic continuation of the electron self-energy to the real axis, *Phys. Rev. B* 37, 4965 (1988).
11. *P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, etc.,* *J. Phys.: Condens.Matter* 21, 395502 (2009).
12. *P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, etc.,* *J. Phys.: Condens.Matter* 29, 465901 (2017).
13. *Atsushi Togo and Isao Tanaka,* *Scr. Mater.*, **108**, 1-5 (2015).

УДК 543.42

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ СЕРЕБРА В  
НАНОЧАСТИЦАХ ГИДРОЗОЛЯ<sup>1</sup>****Ершов В.А.**<sup>1,2</sup><sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;<sup>2</sup> РХТУ имени Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9e-mail: [vadersh@yandex.ru](mailto:vadersh@yandex.ru)

Предложен новый метод определения концентрации атомов серебра в гидрозолях, основанный на поглощении света в УФ области межзонных электронных переходов (МЗЭП).

Proposed a new method for determining the concentration of silver atoms in hydrosols of nanoparticles, based on the determination of interband transition (IBT) absorption in the UV region.

В настоящее время опубликовано около 3000 статей, посвященных изучению свойств и разработке новых методов синтеза наночастиц серебра [1]. Одной из проблем является определение концентрации атомов серебра в коллоидных дисперсиях на фоне присутствия ионов  $Ag^+$ . Простым и обещающим аналитическим методом является определение оптических характеристик методом UV-Vis спектроскопии.

При анализе спектров оптического поглощения гидрозолей серебра определено, что поглощение в области 250 нм относится к межзонным электронным переходам (МЗЭП) и не перекрывается с поглощением локализованного плазмонного резонанса (ЛППР) при 400 нм. При этом поглощение МЗЭП, в отличие от ЛППР, не чувствительно к морфологии наночастиц и состоянию поверхности. Для частиц размером 5-25 нм определен коэффициент молярной экстинкции  $Ag^0$  –  $3500 \pm 100$  моль<sup>-1</sup> л см<sup>-1</sup>. Следует подчеркнуть, что способ приготовления гидрозоля и, собственно, состав гидрозоля также мало влияют на характеристики поглощения МЗЭП. Этот факт позволяет рассматривать разработанную методику определения атомов  $Ag^0$  в наночастицах как универсальную и применимую к гидрозолям различного происхождения.

**Литература**

1. Scopus. <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic#basic> (дата доступа: 15 ноября 2022).

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, проект № 122011300061-3.

УДК 546.718.2

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГЕКСАГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕХНЕЦИЯ

Загидуллин К.А.

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [zagidullink@yandex.ru](mailto:zagidullink@yandex.ru)

Данная работа посвящена исследованию влияния строения различных органических катионов на кристаллизацию соединений технеция и платины, а также изучению особенностей образующихся кристаллических структур.

This report is devoted to the study of various organic cations on the crystallization of technetium and platinum compounds, as well as to the study of the features of the resulting crystal structures

Технеций является макрокомпонентом технологических растворов продуктов переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Гексагалогениды технеция – основные компоненты переработки топлива жидкосольевых реакторов (ЖСР).

Технология переработки топлива ЖСР в настоящее время проходит стадию испытаний и процесс полностью не регламентирован. При разработке необходимо выяснять и предусматривать особенности и отдельные нюансы данного процесса.

С этой целью в настоящей работе рассматривается влияние различного рода катионов для кристаллизации и самосборки соединений технеция и платины как модельного объекта.

В том числе, изучаются особенности кристаллических структур образующихся гексагалогенидных солей. Получение и исследование подобных структур позволяет смоделировать поведение препаратов (в том числе радиофармпрепаратов) в живых тканях.

В ходе работы было получено 6 соединений технеция, рения и несколько соединений платины.

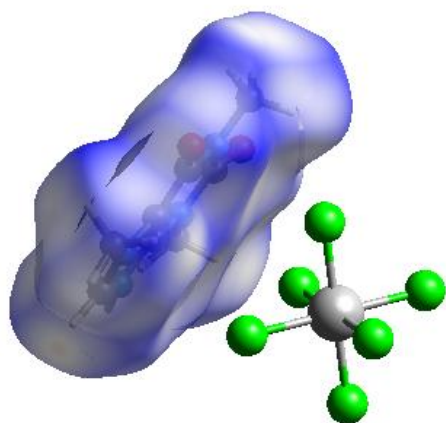


Рисунок 2. Типовая структура соединений с анионами  $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  с катионом кофеиния, представленным поверхностью Хиршвельда

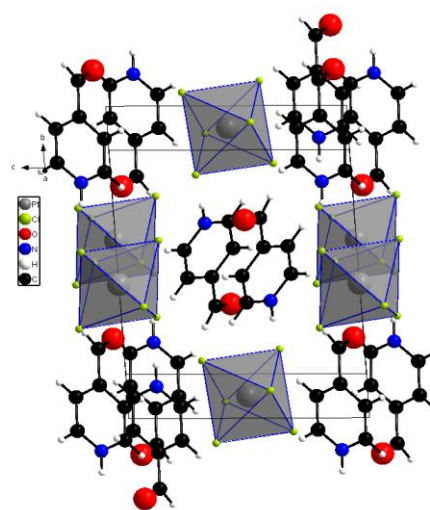


Рисунок 2. Элементарная ячейка соединения  $[\text{PtCl}_6](\text{C}_6\text{H}_6\text{NO})_2$ , впервые полученного в ходе данной работы

**УДК 544****ИММОБИЛИЗАЦИЯ CS, SR, U, PU АЛЬГОПЛАНКТОНОМ Р.УПА,  
НАХОДЯЩЕЙСЯ В ЗОНЕ ПОРАЖЕНИЯ ЧАЭС**

**Зеленина Д.А.**

В данном исследовании было проведено лабораторное моделирование иммобилизации Cs, Sr, U и Pu фитопланктоном р. Упа после аварии на Чернобыльской АЭС а также было выбрано условие их прочного закрепления в донных отложениях за счет биогеохимических процессов. Радионуклиды из водной фазы удаляются фитопланктоном, который был стимулирован различными соединениями азота и фосфора для его последующей седиментации. Через 8 дней с момента введения в речную воду минеральных добавок наблюдалось развитие фототрофной биомассы, с доминированием цианобактерий. Показано, что в течение месяца вода может быть очищена от плутония урана и стронция за счет их перехода в ил. Активизация сульфатвосстанавливающих и железовосстанавливающих бактерий за счет добавления аммофоса и источников серы приводит к образованию в анаэробных донных отложениях сульфидных железистых осадков, такие как пирит, вюрцит и гидротроиллит и др.

Основная опасность загрязнения водоемов при радиационных авариях и хранения радиоактивных отходов в открытых техногенных водоемах заключается в том, что в окружающую среду попадают среднеживущие радионуклиды (Sr, Cs,) и радионуклиды с длительным периодом полураспада (U, Pu, Np, Am), которые имеют токсическое влияние на живые организмы, а также способны накапливаться и передаваться вверх по пищевой цепочке. Однако на миграционную способность и опасность радионуклидов влияет совокупность различных факторов, среди которых химические, физические, физико-химические и биологические. Для консервации и/или биоремедиации водоемов с радионуклидами требуется рассматривать взаимосвязь всех этих факторов в системе вода-ил.

Наименьшее токсичное влияние радионуклиды оказывают на высшие растения, зеленые водоросли и цианобактерии, которые способны накапливать металлы и радионуклиды и удалять их из толщи воды в донные отложения. При этом стоит учитывать, что добавление нетоксичных добавок стимулирует рост биомассы, за счет чего идет вывод из водной толщи значительного объема металлов и радионуклидов. В зависимости от условий и жизнедеятельности хемотрофной микрофлоры в донных отложениях может сформироваться восстановительный биогеохимический барьер. Стимулирование хемотрофных организмов путем внесения необходимых биофильных элементов (P, S, N) может существенно повысить их эффективность и предотвратить ремобилизацию радионуклидов.

Данная работа посвящена моделированию фиксации радиационных загрязнений фитопланктоном р. Упа после аварии на Чернобыльской АЭС и подбору условий, которые позволят им прочно закрепиться в донных отложениях за счет биологически-геохимических процессов.

Добавление в пробу воды минеральных растворов, содержащих соединения азота и фосфора, вызывало активный рост фототрофной биомассы уже на 8 день. Анализ биомассы выявил доминирование цианобактерий, таких как рода *Planktothrix*, и анаэробных бактерий, участвующих в цикле серы и железа в донных отложениях. Стоит отметить высокую степень очистки воды от плутония урана и стронция, которые перешли в ил, на момент оценки проб через месяц от начала эксперимента. Добавление сульфата и аммофоса к илу активизировало деятельность сульфатовосстанавливающих и железовосстанавливающих бактерий, таких как *Desulfobacterota*, *Desulfotomaculum*, *Desulfosporomusa*, *Desulfosporosinus*, *Thermodesulfobium*, *Thiomonas*, *Thiobacillus*, *Sulfuritalea*, *Pseudomonas*, ускорило микробное потребление кислорода и образование анаэробных условий. Деятельность бактерий можно обнаружить по образованию сульфидных железистых осадков, такие как пирит, вюрцит и гидротроиллит и др., которые были подтверждены данными термодинамического моделирования в системе расчетного кода *Phreeqc Interactive* и верификацией термодинамических расчетов, полученные с помощью электронной сканирующей микроскопии с элементным анализом.

Как следствие, стимуляция микробных процессов за счет добавления источников азота и фосфора может ускорить самоочистку водоемов от радиоактивных веществ.

УДК 546.571+54.057

**СИНТЕЗ И АНАЛИЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ag (I) С  
ПРОИЗВОДНЫМИ 5-АНИЛИНО-1,2,4-ТИАДИАЗОЛА****Ильиных Е.И., Федосеев А.М.**

*Лаборатория химии трансурановых элементов ИФХЭ РАН  
Россия 117342, г. Москва, улица Обручева, д.40, корп. 1;  
e-mail: [ei110903@mail.ru](mailto:ei110903@mail.ru)*

Синтезированы два новых комплекса производных 1,2,4-тиадиазола с Ag(I). Их структура определена методом РСА, а температура и продукты разложения методом дериватографического анализа.

Two new complexes of 1,2,4-thiadiazole derivatives with Ag(I) were synthesized. Their structure was determined by the method of XRD, and the temperature and products of the decomposition were determined by the method of derivatographic analysis.

В последние годы стала увеличиваться частота определённых заболеваний, таких как рак и антибиотикорезистентные инфекции [1]. Из-за этого перспективным сейчас является поиск, синтез и исследование веществ, обладающих противораковыми и противомикробными свойствами. Производные тиадиазолов проявляют такие биологические активности, а в соединении с d-металлами активность возрастает [2-6]. Основываясь на этом, была поставлена задача проверить ряд производных 5-анилино-1,2,4-тиадиазола на способность образовывать комплексы с Ag(I).

На рисунке 1 представлены два используемых лиганда: 1-(5-мета-толиламин-1,2,4-тиадиазол)пропанон-2 ( $L_1$ ) и 1-(5-(4-трифторметилфенил)амино-1,2,4-тиадиазол)пропанон-2 ( $L_2$ ).

В ходе экспериментов удалось получить кристаллы двух новых комплексов, которые были отданы на рентгеноструктурный (проводился при комнатной температуре на дифрактометре StadiVari Pilatus 100K на стеклянном капилляре, диапазон измерений 3,7—62,5°) и дериватографический анализы (проводился на дериватографе NETZSCH STA 449F3 в среде Ag).

Структура комплекса  $[Ag(L_1)(NO_3)]$  представлена на рисунке 1 и имеет моноклинную сингонию,  $NO_3^-$  входит в координационный полиэдр. Ячейка более искажена из-за соотношения лиганда и металла 1:1 и взаимодействия с анионами и кетонными группами из лигандов.

Дериватографический анализ  $[Ag(L_1)(NO_3)]$  показывает, что разложение происходит в четыре стадии: 150-190 °С, 220-260 °С, 290-370 °С и затем без резких скачков до конца измерений. Продуктами внутримолекулярного разложения с выделением теплоты являются Ag и  $Ag_2S$ .

Структура комплекса  $[Ag(L_2)_2(NO_3)]$  представлена на рисунке 2 и имеет орторомбическую сингонию. В ячейке соотношение металла с лигандом 1:2, поэтому ячейка имеет структуру гантели с практически развёрнутым углом Ag—N.



Дериватографический анализ  $[\text{Ag}(\text{L}_2)_2(\text{NO}_3)]$  показывает, что разложение происходит в три стадии: 160-180 °С, 280-360 °С и затем без резких скачков до конца измерений.

Продуктами внутримолекулярного разложения с выделением теплоты являются Ag и  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

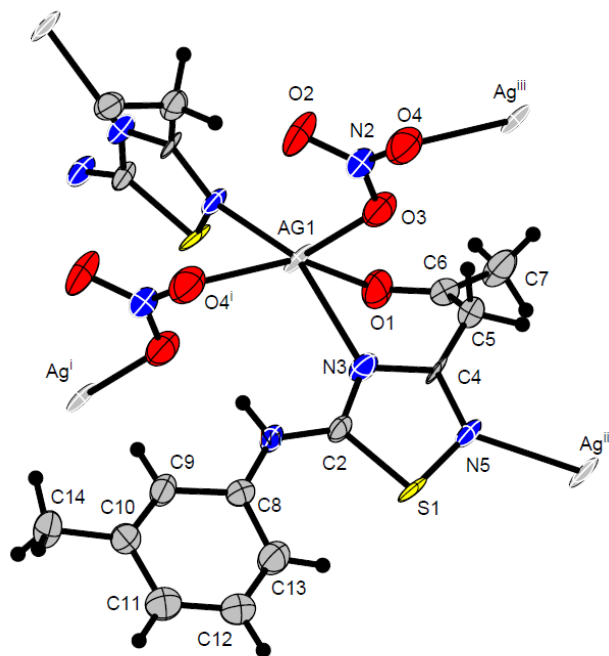


Рис. 1. Структура  $[\text{Ag}(\text{L}_1)(\text{NO}_3)]$ .

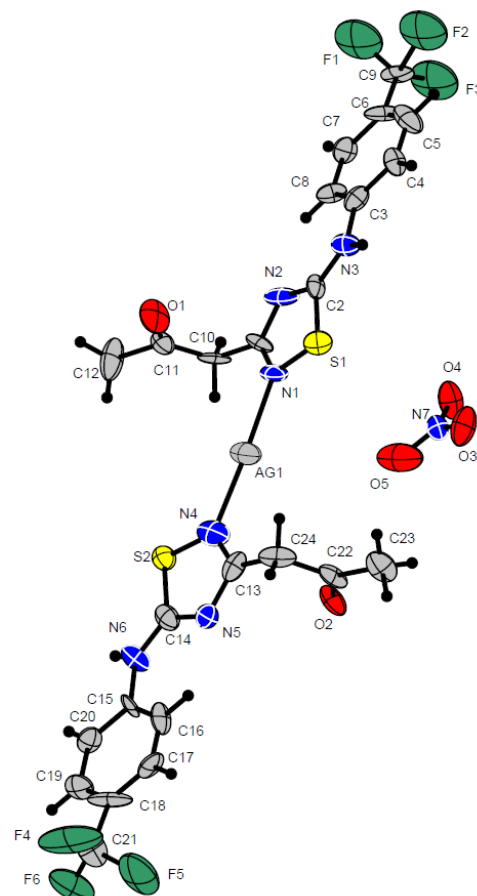


Рис. 2. Структура  $[\text{Ag}(\text{L}_2)_2(\text{NO}_3)]$ .

Таким образом были синтезированы два новых перспективных комплекса производных 1,2,4-тиадиазола с Ag (I). Также была изучена их структура, примерный механизм разложения и его продукты.

#### Литература

1. N. Saad, B. Abdullah, A. Hattan. Antibiotic resistance crisis // IJMDC. 2019. Vol. 3 № 6. Pp. 561-564.
2. Mustafa E. et al. Novel substituted benzothiazole and Imidazo[2,1-b][1,3,4]Thiadiazole derivatives: Synthesis, characterization, molecular docking study, and investigation of their in vitro antileishmanial and antibacterial activities // J. Mol. Str. 2019.
3. A. N. Proshin et al. Screening of a series of 3,5-disubstituted 1,2,4-thiadiazoles for selectivity of cytotoxic action to cancer cells // Russ. Chem. Bull. 2021. Vol. 70 №3. Pp. 510-514.
4. Antonio N., Andrea S., Claudiu T. Supuran. Antifungal Activity of Ag(I) and Zn(II) Complexes of Aminobenzolamide (5-Sulfanilylamido-1,3,4-Thiadiazole-2-Sulfonamide) Derivatives // J. Enzyme Inhib. Med. Chem. 2008. Vol. 15 №6. Pp. 517-531.
5. Yogesh D. et al. Cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes of thiadiazole based Schiff base ligands: Synthesis, structural characterization, DFT, antidiabetic and molecular docking studies // J. Mol. Str. 2022. 132266.
6. S. Chandra et al. Syntheses, spectroscopic characterization, thermal study, molecular modeling, and biological evaluation of novel Schiff's base benzil bis(5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol) with Ni(II), and Cu(II) metal complexes // Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2015. №137. Pp. 749-760.

УДК 544.541/546

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ РАДИОЛИТИЧЕСКИ  
ДЕГРАДИРОВАННЫХ АНИОНИТОВ  
НА ПРИМЕРЕ ВП-1АП И АВ-17×8****Калистратова В.В., Милютин В.В., Белова Е.В., Родин А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [vera.kalistratova@gmail.com](mailto:vera.kalistratova@gmail.com)*

В данной работе были получены характеристики термического разложения анионитов ВП-1АП и АВ-17×8 в нитратной форме после облучения до дозы 2МГр. Результат показал, что облучение значительно влияет на такие характеристики, как  $T_{ст}$  и  $Q_{уд}$ . Также были определены основные газообразные продукты термоллиза.

The characteristics of the thermal decomposition of VP-1AP and AV-17×8 anion exchangers in the nitrate form after irradiation to a dose of 2 MGy were obtained in this work. The result showed that irradiation significantly affects such characteristics as  $T_{st}$  and  $Q_{sp}$ . The main gaseous products of thermolysis were also determined.

Сорбционные методы выделения и разделения радионуклидов с использованием анионообменных смол широко применяются в процессе переработки ОЯТ. При этом аниониты часто подвергаются достаточно жёстким условиям эксплуатации. За период работы радиохимических производств, произошёл ряд аварий в сорбционных системах с использованием анионитов [1-3], которые привели к выходу радиоактивных веществ в окружающую среду. Анализ этих аварий показывает, что причиной разрушения сорбционных колонн и выброса их содержимого являлись экзотермические процессы взаимодействия анионита с азотнокислыми окислителями, сопровождающиеся значительным тепло- и газовыделением.

Факторами, провоцирующими подобные экзотермические реакции, могут быть: воздействие ионизирующего излучения, окислителей (азотнокислые растворы с концентрацией до 8 М), повышенные температуры (до 70°C). В таких условиях могут меняться сорбционные характеристики анионита, а так же характеристики термической стабильности. Известно, что анионит ВП-1АП в нитратной форме, не подвергшийся радиолитическому воздействию, претерпевает превращения с выделением тепла при температурах от 170°C [4].

Таким образом, вопрос влияния каждого фактора и их суммы на термическую стабильность является чрезвычайно важным для определения условий проведения технологических операций.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии с термогравиметрией было установлено, что при термоллизе облучённого анионита так же, как и для необлучённого, наблюдается несколько

экзотермических эффектов. А именно: три в интервале температур до 500 оС. Температура начала термического разложения значительно снижается для радиолитически деградированного анионита. Экзотермические реакции в облучённом выдержанном ВП-1АП в нитратной форме начинают протекать при 105 оС, что на 65 оС ниже, чем в необлучённом ВП-1АП в нитратной форме. При этом выделяемое при разложении количество теплоты снижается для деградированного сорбента, что может быть связано с тем, что часть возможных экзотермических реакций прошла в процессе облучения и после него при выдержке (табл.). Также радиолитические изменения отражаются на составе продуктов газовой фазы, образующейся в процессе термолиза.

Таблица. Тепловые характеристики разложения анионитов ВП-1АП и АВ-17\*8 в нитратной форме до и после облучения

Анионит	Характеристики											
	Погрешность определения 3%						Погрешность определения 8%					
	Тн1, °С		Тн2, °С		Тн3, °С		Q1, Дж/г		Q2, Дж/г		Q3, Дж/г	
	до	после	до	после	до	после	до	после	до	после	до	после
ВП-1АП	170	105	200	126	280	227	20	26	754	440	1370	264
АВ-17	225	180	Не определялось, т.к. выше 400 °С				230	195	Не определялось, т.к. выше 400 °С			

### Литература

1. Milest F.W. «Ion-Exchange-Resin System Failures in Processing Actinides», Isotopes and Radiation Technology, 1969, Vol.6, N 4., p. 428-440..
2. Calmon C. «Explosion hazards of using nitric acid in ion-exchange equipment», Chemical engineering, 1980, №23, 271 p.
3. Глаголенко Ю.В. «Анализ причин разгерметизации сорбционной колонны на установке по получению плутония-238 радиоизотопного завода» ПО «МАЯК», Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, ЦНИИАтоминформ, 1996.
4. Калистратова В.В., Родин А.В., Емельянов А.С., Виданов В.Л., Милютин В.В., Белова Е.В., Шмидт О.В., Мясоедов Б.Ф. Кинетика термического разложения анионита ВП-1АП в нитратной форме. Радиохимия, ИКЦ «Академкнига», Москва, том 60, № 3, с. 250-255.

УДК 621.039.7

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРТЕХНЕТАТ-ИОНА  
С ПРИРОДНЫМИ УГЛЯМИ****Макаров А.В., Сафонов А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: [ya.alexmakar@yandex.ru](mailto:ya.alexmakar@yandex.ru)*

Показано, что антрациты и коксующийся уголь Кузнецкого бассейна эффективно извлекают пертехнетат-ион из водного раствора по механизму необратимой поверхностной адсорбции. Взаимодействие пертехнетат-иона с шунгитом носит восстановительный характер в присутствии железистых минеральных включений.

It is shown that anthracites and coking coal of the Kuznetsk basin effectively extract the pertechnetate ion from an aqueous solution by the mechanism of irreversible surface adsorption. The interaction of the pertechnetate ion with shungite is of a reducing nature in the presence of ferruginous mineral inclusions.

В современной атомной энергетике остро стоит проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО). В соответствии со стратегией Госкорпорации «Росатом» по созданию пункта глубинного захоронения РАО предполагается строительство объекта окончательного захоронения отходов 1 и 2 класса. Для решения данной задачи требуется создание системы многобарьерной безопасности хранилища. Одной из составляющих этой системы является инженерный барьер на основе бентонитовых глин, препятствующий распространению радионуклидов в биосферу. Однако данные глины не способны задерживать анионные формы радионуклидов, например,  $^{99}\text{Tc}$  в форме пертехнетат-иона  $\text{TcO}_4^-$  [1]. Для решения данной задачи предлагается введение углеродной добавки в барьерный материал для улучшения его задерживающей способности [2]. Целью данной работы являлось исследование сорбционных свойств природных углей по отношению к пертехнетат-иону и выявление особенностей их взаимодействия.

В качестве изучаемых объектов были использованы углеродосодержащие материалы различного происхождения: антрациты различных марок и месторождений и коксующийся уголь Кузнецкого угольного бассейна, а также шунгит месторождения Максово.

Установлено, что наилучшей способностью к извлечению пертехнетат-иона из водного раствора обладают антрациты Листвянского разреза (А, АШ, АКО), коксующийся уголь (КК) и шунгит (М) (рис.1) с коэффициентами межфазного распределения от  $10^3$  до  $10^4$  см<sup>3</sup>/г.

При исследовании характера взаимодействия показана окислительно-восстановительная природа процесса на шунгите: при проведении последовательного выщелачивания технеций был обнаружен на стадии

извлечения железосодержащей фракции, а при предварительном извлечении железа из минерала дитионитом иммобилизация технеция отсутствовала.

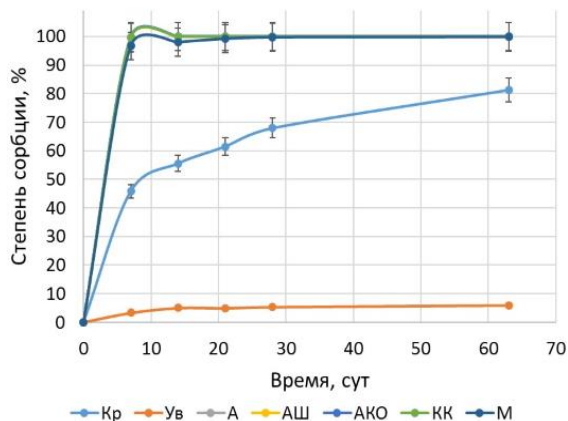


Рис. 1. Степень извлечения пертехнетат-иона углеродными материалами

Характер взаимодействия технеция с углями напоминает поверхностную адсорбцию, однако она происходит практически необратимо. При предварительной обработке схожими по размеру и свойствами ионами степень сорбции значительно падает. Предположительный механизм — адсорбция в порах определённого размера без возможности обратимости процесса (например, в скрытых и щелевых порах).

Таким образом, показана перспективность использования природных углеродосодержащих материалов в инженерных барьерах безопасности хранилищ РАО при наличии в них технеция.

### Литература

1. Kasar S. et al. Retention behaviour of Cs (I), Sr (II), Tc (VII) and Np (V) on smectite-rich clay // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2014. – Т. 300. – №. 1. – С. 71-75.
2. Makarov A. V. et al. Activated carbon additives for technetium immobilization in bentonite-based engineered barriers for radioactive waste repositories // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Т. 401. – С. 123436.

УДК 546.718/.719+548.312/.315

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕХНЕЦИЯ И РЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ  
СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ  
ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, АНАЛИЗ НЕВАЛЕНТНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ****Новиков А.П.<sup>1,2</sup>, Волков М.А.<sup>1</sup>, Герман К.Э.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>1</sup>**<sup>1</sup>ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;<sup>2</sup>РУДН, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6e-mail: [tony.novickoff@yandex.ru](mailto:tony.novickoff@yandex.ru)

В работе был проведён синтез 20 новых соединений, содержащих Tc(III, IV, V и VII) с азот-содержащими лигандами, проведено их рентгеноструктурное исследование, анализ невалентных взаимодействий и установлены важнейшие закономерности формирования кристаллических структур

In the work, the synthesis of 20 new compounds containing Tc(III, IV, V and VII) with nitrogen-containing ligands was carried out, their X-ray diffraction study was carried out, the analysis of non-valent interactions was carried out, and the most important regularities in the formation of crystal structures were established.

В работе проведён синтез 20 новых соединений, содержащих Tc (III, IV, V и VII) с азот-содержащими лигандами в виде заряженных или электронейтральных комплексов, и побочных продуктов, проведено их рентгеноструктурное исследование, анализ невалентных взаимодействий и установлены важнейшие закономерности формирования кристаллических структур.

Впервые получено соединение  $[(TcTu_5X)X_2]$ , где X = Cl (**1**), Br (**2**), Tu = тиомочевина с Tc(III), ранее был описан только комплекс типа  $[TcTu_6]X_3$ . Атом Tc в  $[TcTu_5X]X_2$  связывается с пятью молекулами Tu координационными связями через атомы S и с атомом галогена. Некоторые атомы серы Tu участвуют также во внутримолекулярных Н-связях, а межмолекулярные Н-связи типа N-H $\cdots$ Hal связывают как катионы в слоях, так и катионы с внешнесферными галогенид-ионами, образуя тем самым трехмерный каркас. Анализ невалентных взаимодействия (НВ) с помощью поверхности Хиршфельда (ПХ) показал, что в соединениях **1** и **2** основной вклад вносят ван-дер-ваальсовы НВ типа Н $\cdots$ Н (40.8–42.3%) и Н-связи Hal $\cdots$ Н/Н $\cdots$ Hal и Н $\cdots$ S/S $\cdots$ Н, которые в сумме составляют 41.6–44.5%. Проанализирована зависимость НВ от температуры и типа атома галогена. Получены и охарактеризованы также побочные продукты реакции, содержащие двухзарядные катионы дитиомочевины и Tc(IV):  $(Tu_2)Cl_2$  (**3**),  $(Tu_2)Br_2$  (**4**),  $Tu_2[TcCl_6]Cl_2 \cdot 3H_2O$  (**5**) и  $Tu_2[TcBr_6]Br_2 \cdot 3H_2O$  (**6**).

Для Tc(V) были получены следующие новые соединения:  $[TcO_2(Im)_4]Cl \cdot 2H_2O$  (**7**),  $[TcO_2(Im)_4]Br \cdot 2H_2O$  (**8**),  $[TcO_2(2-MeIm)_4]Cl \cdot 2H_2O$

(9),  $[\text{TcO}_2(2\text{-MeIm})_4]\text{TcO}_4$  (10). Соединения 7-10 содержат катионные комплексы  $[\text{TcO}_2\text{L}_4]^+$ , в которых молекулы Im (MeIm) координированы к атому Tc атомом N. В 8 и 9 присутствует  $\pi$ -стэкинговое взаимодействие, а в 10 СН- $\pi$  взаимодействия. Анализ супрамолекулярных взаимодействий в 8-10 структурах показал, что увеличение размера аниона приводит к ухудшению связывания молекул в кристалле, но не приводит к нарушениям упаковки кристалла (молекулы растворителя и противоионы расположены между катионными слоями) и предполагает увеличение растворимости при переходе от 8 к 10. Анализ ПХ 8-10 показал, что основной вклад в кристаллическую упаковку вносят Ван-дер-ваальсовы взаимодействия типа  $\text{H}\cdots\text{H}$  (42.5–55.1%),  $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$  (17.7–21.3%) и водородные связи, за которые отвечают контакты типа:  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{Hal}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Hal}$  (в сумме 15.7–25.3%). Побочные продукты этой реакции:  $(\text{MeIm})(\text{HMeIm})(\text{Tu})\text{TcO}_4$  (11),  $\text{HIm}_2\text{TcCl}_6$  (12),  $\text{HIm}_2\text{TcBr}_6$  (13).

Дополнительно, для выяснения роли положения атомов азота в ароматическом кольце и положения заместителей был проведен синтез следующих соединений Tc(V):  $[\{\text{TcOCl}_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-pyd})_2]$  (14),  $[\{\text{TcOCl}_2\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-trz})_2]\cdot\text{Htrz}\cdot\text{Cl}$  (15),  $[\{\text{TcO}(\text{dmpz})_4\}(\mu\text{-O})(\text{TcOCl}_4)]$  (16),  $[\text{TcO}(\text{pyr})_2\text{Cl}_2(\text{OMe})]$  (17), где пиридазин (pyd), 1,2,4-триазол (trz), 3,5-диметилпиразол (dmpz) и пиримидин (pyr). В 14-17 атомы технеция связаны друг с другом через кислородный мостик. В 14 и 15 они дополнительно связаны связью Tc-N-N-Tc через атомы азота ароматических колец. Вероятно наличие H-атома у одного атома азота в dmpz или увеличение расстояния и угла между орто-связанными азотами в pyd препятствует образованию подобного типа связи. В 14 присутствует X- $\pi$ , в 15 СН- $\pi$  и в 16  $\pi$ -стэкинговые взаимодействия. Кристаллические упаковки могут быть представлены, как слоистые, в которых между слоями комплексов находятся молекулы растворителя, но в слоистые комплексы связаны более слабыми взаимодействиями, чем в 7-10. При сравнении ПХ для 14 и 15 с рениевыми аналогами было обнаружено, что несмотря на наличие растворителя основной вклад вносят контакты  $\text{Hal}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Hal}$  (45.4-48.9%), а в 16-17  $\text{H}\cdots\text{H}$  (65,8% и 30,0%).

В работе также получены перренаты и пертехнетат гуаниния ( $\text{H}_2\text{Gua}(\text{ReO}_4)_2$  (18),  $\text{HGuaReO}_4$  (19) и  $\text{HGuaTcO}_4$  (20)), в которых был найден новый тип анион-анионных взаимодействий, близкий к описанному ранее только для молибдатов. Установлено, что в зависимости от степени протонирования катиона реализуются разные типы взаимодействий в соединениях. Предложен термин «двойной замок», для названия нового типа взаимодействий, в котором атомы кислорода пары тераксиданионов попарно связаны с атомами металла другого. Можно предположить, что анион-анионные взаимодействия у пертехнетатов и перренатов являются промежуточной ступенью для образования полианионов, таких как в  $(\text{Hrz})_2(\text{ReO}_3)_4(\mu\text{-O})_3$  (21).

УДК 542.61:543.572.3:544–971.2

**РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ  
СМЕСЕЙ КАРБЭКС-ПРОЦЕССА НА ОСНОВЕ КАРБОНАТА  
МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ****Объедков А.С., Белова Е.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [Arseniyobedkov@yandex.ru](mailto:Arseniyobedkov@yandex.ru)*

В работе показано, что в закрытых и открытых сосудах, независимо от дозы облучения исследуемые системы не претерпевают термохимических превращений, что свидетельствует о термической стабильности экстрагента в исследуемой области температур. Видимые экзотермические эффекты отсутствовали и в экспериментах с ДСК.

The work shows that in closed and open vessels, regardless of the irradiation dose, the studied systems do not undergo thermochemical transformations, which indicates the thermal stability of the extractant in the studied temperature region. Visible exothermic effects were absent in DSC experiments as well.

Соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) нашли широкое применение в гидрометаллургии редких, рассеянных, радиоактивных и других металлов и, наряду с промышленно выпускаемыми аминами различного строения, относятся к важнейшим анионообменным экстрагентам [1]. Интерес объясняется широкими возможностями их применения для извлечения и очистки солей металлов и кислот [2]. Особое внимание уделяется применению солей ЧАО для переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) методом КАРБЭКС-процесса [3]. В связи с тем, что операции по переработке ОЯТ включают стадии непосредственного контакта с источником ионизирующего излучения, необходимо иметь информацию о радиационно-термической стабильности данных экстрагентов для обеспечения безопасных условий проведения переработки ОЯТ. В [4] обоснована необходимость и практическая значимость проведения исследований по определению взрывопожароопасности технологических растворов. Целью работы является изучение радиационной и термической стабильности экстракционных смесей на основе карбоната МТОА.

В работе методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) были получены термограммы линейного нагрева экстрагента – карбоната метилтриоктиламмония (МТОА) и экстракционных систем на его основе: карбонат МТОА – 1 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ; карбонат МТОА – 2 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ; карбонат МТОА – толуол; карбонат МТОА – толуол – 1 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ; карбонат МТОА – толуол – 2 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Термический анализ проводился в стальных герметизируемых тиглях. Образцом сравнения служил аналогичный пустой тигель. Скорость нагрева



составляла 2°С в минуту, а максимальная температура нагрева - 250°С. Установка для исследований при повышенном давлении состояла из воздушного термостата, внутрь которого помещали автоклав объемом 300 см<sup>3</sup>, котором находились датчик давления и датчик температуры образца. Часть образцов облучили до поглощенных доз 0,5 и 1 МГр ускоренными электронами с энергией 3 МэВ, генерируемые линейным ускорителем LINS-02–500 (средний ток пучка 6,6 мкА; длительность импульса 4 мкс; частота следования импульсов 50 Гц). Мощность дозы составляла 126,25 Гр/с. Также изучено влияние облучения на гидродинамические характеристики: плотность и вязкость растворов, а также межфазовое натяжение и скорость расслаивания фаз. Определение вязкости растворов проводили на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-4. Для изучения межфазного натяжения растворов использовали установку с обратной связью KSV MinitroughTM (Финляндия), оборудованную полностью автоматизированными весами Ленгмюра и платиновой пластинкой Вильгельми с периметром 49 мм.

Исследования, проведенные в закрытых и открытых сосудах, показали, что данный тип экстрагента является термически устойчивым. В аппаратах не создаются условия для развития экзотермических эффектов. При анализе в закрытом сосуде также не установлено значительное повышение давления. Видимые экзотермические эффекты отсутствовали и в экспериментах с ДСК. В условиях ионизирующего облучения карбонат МТОА и модельные экстракционные системы на его основе остаются термически стабильными. Даже облучение до дозы 1 МГр не оказывает влияние на термохимическое поведение исследуемых объектов. Плотность, вязкость, межфазовое натяжение, скорость расслаивания фаз мало меняются с увеличением дозы облучения.

Результаты исследований свидетельствуют о высокой термической стабильности экстракционных смесей на основе карбоната МТОА. Их применение в экстракционной переработке ОЯТ можно считать взрывопожаробезопасным.

### Литература

1. С.И. Степанов, А.М. Чекмарев. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. - Москва, ИздАТ, 2004–347 с.
2. В.С. Шмидт. Экстракция аминами. Атомиздат, 1970, стр. 312.
3. С.И. Степанов, А.В. Бояринцев, М.В. Важенков и др. КАРБЭКС-процесс – новое направление в переработке отработавшего ядерного топлива. Рос.хим.ж., 2010, т. LIV, №3.
4. Назин Е. Р., Зачиняев Г. М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. – 2009.

УДК 546.719+548.312/.315

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОФЕИНА С  
ПЕРРЕНАТОМ МАГНИЯ И ПЕРХЛОРАТОМ ЛИТИЯ****Омельянович С.В.<sup>1</sup>, Новиков А.П.<sup>2,3</sup>, Белова Е.В.<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup> МФПУ «Синергия», медицинский факультет, Ленинградский просп., 80;<sup>2</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;<sup>3</sup> РУДН, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6e-mail: [Stassoap@mail.ru](mailto:Stassoap@mail.ru)

В работе был проведён синтез двух новых соединений кофеина с перренатом магния и перхлоратом лития  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{ReO}_4]_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  и  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{ClO}_4]_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ , проведено их рентгеноструктурное исследование, анализ водородных связей и установлены важнейшие закономерности формирования кристаллических структур.

In this work, we synthesized two new caffeine compounds with magnesium perrenate and lithium perchlorate  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{ReO}_4]_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  and  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{ClO}_4]_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ , carried out their X-ray diffraction study, analysis of hydrogen bonds, and established the most important patterns of formation crystal structures.

Нейрохимический механизм стимулирующего действия кофеина заключается в способности связываться со специфическими пуриновыми рецепторами мозга за счет структурной схожести с молекулой аденозина, в связи с чем возможности координации кофеина представляют большой теоретический интерес. Использование металлов в синтезированных соединениях позволило радикально повысить точность определения структур, систем водородных связей и межмолекулярных взаимодействий кофеина, а добавленный к ним рений позволил создать модель для оценки связывания технеция, как аналога рения, с производными аденина.

В работе впервые были получены перренат двухвалентного Mg с кофеином, и перхлорат лития с кофеином:  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{ReO}_4]_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  (1) и  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{ClO}_4]_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  (2) (рис. 1, 2). Проведен рентгеноструктурный анализ полученных соединений (дифрактометр Bruker KAPPA APEX II (MoK $\alpha$  – излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) при 293 K), изучены их кристаллические структуры и проведен анализ системы водородных связей.

Основные кристаллографические данные:

$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{ReO}_4]_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  (1):  $a = 7.6349(4)$ ,  $b = 9.5755(4)$ ,  $c = 11.4413(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 104.473(2)$ ,  $\beta = 100.663(2)$ ,  $\gamma = 105.281(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ , пр. гр.  $P-1$ ;

$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{ClO}_4]_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  (2):  $a = 9.3579(6)$ ,  $b = 16.3526(10)$ ,  $c = 14.8215(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.286(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ , пр. гр.  $C2/c$ .

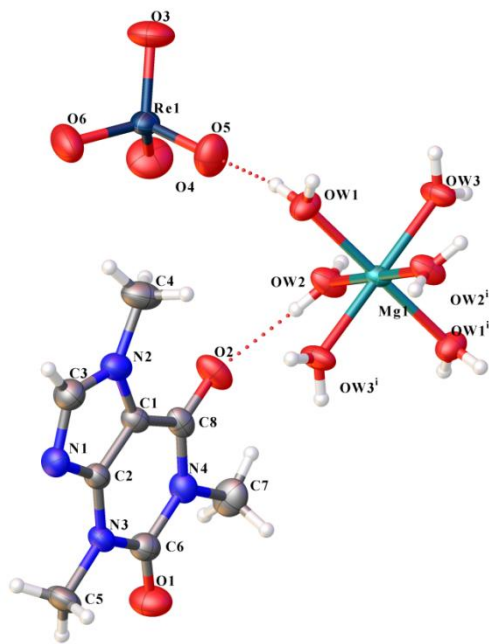


Рис. 1. Молекулярная структура 1.

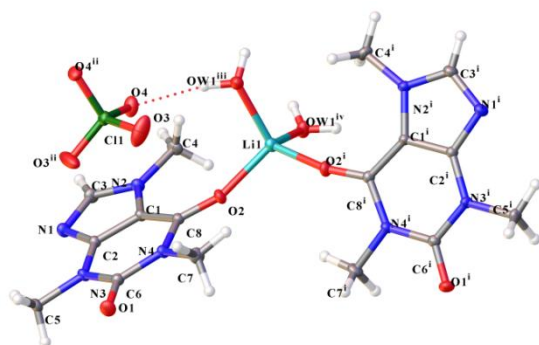


Рис. 2. Молекулярная структура 2.

Соединения состоят из гидратированных катионов металлов, перренат-анионов  $\text{ReO}_4^-$  или перхлорат-анионов  $\text{ClO}_4^-$  и молекул кофеина. При этом в **1** каждый атом двухвалентного металла координирует шесть атомов кислорода молекул воды, образуя при этом высоко-симметричный гидратированный катион, в котором положительный заряд распределен равномерно на 12 атомах водорода молекул воды. В **2** атом лития координирован к двум атомам кислорода молекул кофеина и двум молекулам воды.

$\text{ReO}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  имеют форму слабо искаженных тетраэдров. Значения средних межатомных расстояний Re–O для структуры **1** составляют 1.704(7), 1.704 (3) и 1.697(4) Å. Входящие в состав кристаллов молекулы кофеина – плоские.

Основу кристаллической структуры соединения  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{ReO}_4]_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  образуют бесконечные цепочки молекул кофеина, между которыми находятся слои, состоящие из ионов гексагидратов магния металлов и перренат-анионов, связанные системой водородных связей.

УДК 544.42+546.05

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В СПИРТОВЫХ СРЕДАХ  
ФОТОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ****Орличеня В.В., Соловов Р.Д.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [verbinao@mail.ru](mailto:verbinao@mail.ru)*

Разработан и оптимизирован фотохимический метод получения наночастиц железа в спиртовых средах. Исследована кинетика реакций образования наночастиц. Получено распределение по размерам методами динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии. Доказано образование нуль-валентных наночастиц.

A photochemical method for the preparation of iron nanoparticles in alcohol solutions was developed and optimized. The reaction kinetics of nanoparticle formation was investigated. The size distribution was obtained by dynamic light scattering and transmission electron microscopy methods. The formation of zero-valent nanoparticles was proved.

Для получения наночастиц железа в изопропиловом спирте были приготовлены рабочие растворы, которые затем облучали ультрафиолетовым светом импульсной ксеноновой лампы и снимали спектры после каждого цикла облучения до полного превращения ионов металла в наночастицы. В оптическом спектре фиксируется появление поглощения, плавно нарастающего в область коротких длин волн, обусловленного возникающими наночастицами.

При использовании поливинилпирролидона в качестве стабилизатора для получения наночастиц железа было установлено, что в ходе реакции ионы Fe(III) восстанавливаются до состояния Fe(II), а затем до наночастиц Fe(0) (рис. 1). В результате возникают ультрамалые коллоиды металла с воспроизводимыми в повторных опытах характеристиками.

Процесс восстановления Fe(II)  $\rightarrow$  Fe(0) описывается экспоненциальной зависимостью от времени облучения. Кроме последовательного процесса восстановления Fe(III)  $\rightarrow$  Fe(II)  $\rightarrow$  Fe(0), протекает реакция конпропорционирования Fe(III) и Fe(0) в Fe(II), частично «расходуемая» образующиеся наночастицы железа. Константы скоростей восстановления Fe(III) до Fe(II) и Fe(II) до Fe(0) намного больше константы скорости реакции конпропорционирования. Именно поэтому образование Fe(0) спектрофотометрически фиксируется сразу, а индукционный период отсутствует.

При рассмотрении времен полупревращения обнаруживается обратно пропорциональная зависимость от  $[PVP\ 40\ kDa]_0$ . Время полупревращения также обратно пропорционально константе скорости, а

та в свою очередь линейно возрастает при увеличении исходной концентрации поливинилпирролидона.

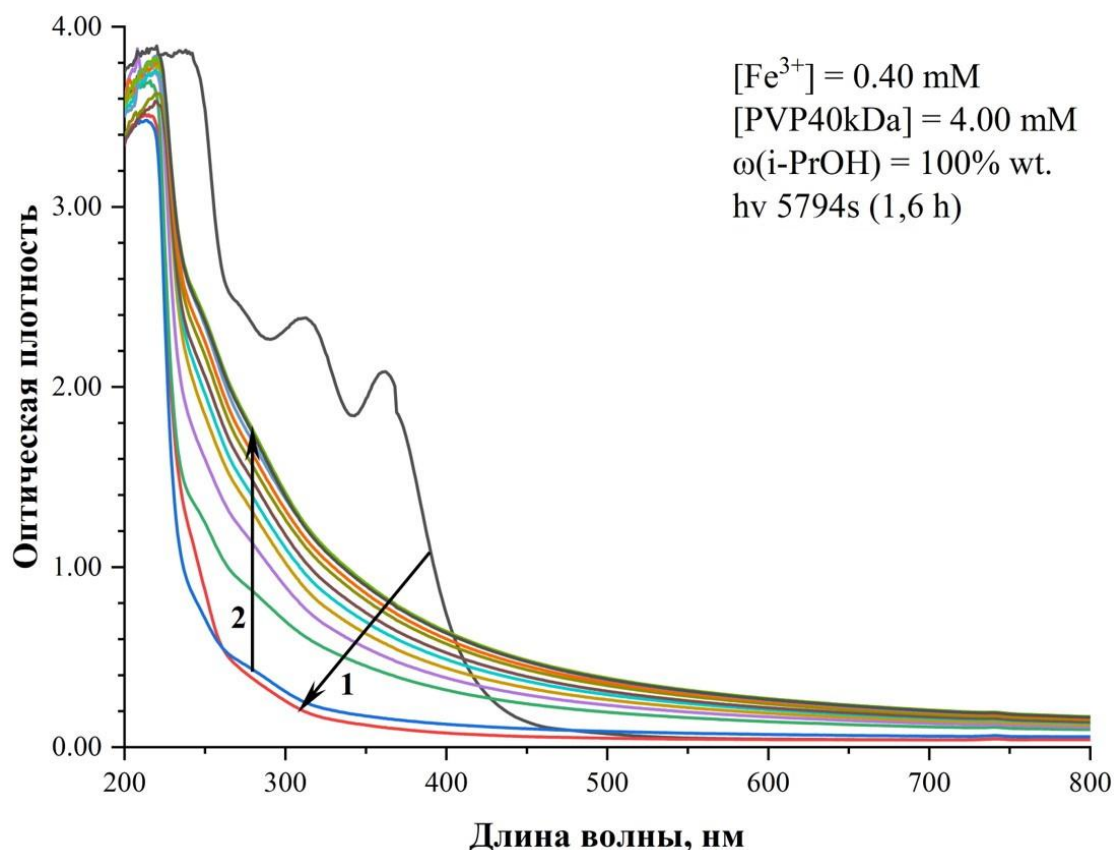


Рисунок 3 – Оптические спектры процесса восстановления Fe(III) до Fe(II) и последующего восстановления до наночастиц Fe(0). Стрелка 1 соответствует изменению начального спектра в процессе восстановления Fe(III) до Fe(II), стрелка 2 – изменению спектра в процессе восстановления Fe(II) до Fe(0). Раствор:  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.40 \text{ mM}$ ;  $[\text{PVP } 40 \text{ kDa}] = 5.00 \text{ mM}$ ;  $\omega(\text{i-PrOH}) = 100\%$

Наличие реакции конпропорционирования подтверждает и линейно убывающая зависимость наблюдаемой константы скорости реакции  $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(0)}$  от концентрации Fe(III).

Размер и форму наночастиц после образования коллоидных растворов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа и метода динамического рассеяния света. Размеры по результатам ПЭМ совпадают с гидродинамическими размерами и линейно возрастают от 1,5 нм до 3,5 нм при увеличении начальной концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  от  $0,2 \text{ ммоль л}^{-1}$  до  $0,5 \text{ ммоль л}^{-1}$ .

По стехиометрии окислительно-восстановительных реакций наночастиц железа с дихлоридом метилвиологена и ионами Fe(III) доказано образование нуль-валентных наночастиц.

УДК 620.19

**ВОЗДЕЙСТВИЕ  $^{241}\text{Am}$  НА БАКТЕРИЮ  
*SHEWANELLA XIAMENENSIS* DCB 2-1****Попова Н.М.<sup>1</sup>, Сафонов А.В.<sup>1</sup>, Бессонов А.А.<sup>1</sup>, Федосеев А.М.<sup>1</sup>***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [nmpopova.ipse@mail.ru](mailto:nmpopova.ipse@mail.ru)*

Одним из основных способов очистки водоносных горизонтов от радионуклидов является биоремедиация с помощью микроорганизмов. В данной работе исследовано влияние Am на бактерию *Shewanella xiamenensis* DCB 2-1. Изучен хемотоксический эффект (в модельной системе Nd), радиотоксический эффект на планктонные и прикрепленные клетки, выдвинуты предположения о форме связывания.

Bioremediation with microorganisms is one of the most common methods for removing radionuclides in aquifers. The effect of Am on the bacterium *Shewanella xiamenensis* DCB 2-1 was investigated in this study. The chemotoxic effect (in the Nd model system), as well as the radiotoxic effect on planktonic and attached cells, were investigated, and assumptions about the form of binding were made.

Утилизация ОЯТ, а также атомных судов в прибрежной зоне и на морском дне может являться причиной распространения долгоживущих радионуклидов в экосистеме. Живые организмы и продукты их жизнедеятельности могут способствовать иммобилизации актинидов и продуктов деления. Этот процесс будет усиливаться по мере снижения радиоактивности топливных элементов, и, со временем, основной эффект будут оказывать долгоживущие  $\alpha$ -излучатели.

Для большинства распространенных радионуклидов уже проведены лабораторные и *in situ* испытания взаимодействия с микроорганизмами. Однако, с таким высокотоксичным элементом, как америций, количество исследований крайне мало. Америций  $^{241}\text{Am}$  является идеальной модельной системой для изучения воздействия альфа-частиц. Используемый нами штамм бактерии *Shewanella xiamenensis* dcb-2-1 был выделен из подземных вод в районе законсервированного поверхностного хранилища жидких радиоактивных отходов (г. Северск, Томская обл.). Он обладает высокой устойчивостью к воздействию токсичных веществ, включая соединения тяжелых металлов и радионуклидов на примере урана и технеция. Также способен к образованию защитной полисахаридной биопленки.

Целью данной работы являлась оценка воздействия  $^{241}\text{Am}$  на бактерию *S. xiamenensis* dcb-2-1, сравнение хемотоксичности (на модельной системе Nd) и радиотоксичности, определение предположительной формы связывания.

В рамках данной работы была проведена оценка толерантности клеток *Shewanella xiamenensis* DCB 2-1 к Am-241. Предельная

концентрации  $^{241}\text{Am}$ , при которой полностью прекращается жизнедеятельность клеток *S. xiamenensis* DCB 2-1 составила  $3,66 \cdot 10^{-4}$  М/л. Установлено, что при добавлении Am к биомассе происходит его количественное удаление из раствора: до 99 % америция находилось в малорастворимом осадке в зависимости от концентрации. С использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) микромированных клеток *S. xiamenensis* DCB 2-1 обнаружены агрегации неодима на поверхности клетки, при этом в цитоплазму металл не попадал. Также обнаружено комплексообразование америция в растворе с продуктами жизнедеятельности микроорганизмов. Образование координационных связей с полисахаридом *S. xiamenensis* DCB 2-1 рассмотрено на модельной системе неодима, химического аналога Am, методом ИК-спектроскопии.

### Литература

1. *Ferreira R.V., et al.* Influence of americium-241 on the microbial population and biodegradation of organic waste. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, 9, pp. 209-216. 10.1007/s10311-009-0266-2.

УДК 621.039.75

**СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ БЕНТОНИТА  
С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ФИКСАЦИИ  
ИОДИД-ИОНОВ В ХРАНИЛИЩАХ РАО<sup>1</sup>****Прядко А.В., Тюпина Е.А.**

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.  
e-mail: [pryadko-a1557@yandex.ru](mailto:pryadko-a1557@yandex.ru)*

Разработаны два метода модифицирования бентонита хлоридом серебра: в одну стадию осаждением AgCl и в две стадии нанесением металлического серебра и его хлорированием. Установлены высокие сорбционные свойства модифицированного бентонита по отношению к иодид-ионам (NaI<sup>131</sup>), при этом двухстадийный метод обеспечивает более равномерное распределение и более высокую прочность фиксации хлорида серебра на бентоните.

Two methods were developed for modifying bentonite: one-stage by AgCl precipitation and two-stage by deposition of metallic silver and its chloration. High sorption properties of modified bentonite towards iodide-ions (NaI<sup>131</sup>) were found, moreover, two-stage method yields in more uniform distribution and higher durability of silver chloride on bentonite.

В качестве основного материала инженерных барьеров безопасности (ИББ) в пунктах захоронения радиоактивных отходов (РАО) рассматриваются бентонитовые глины, обладающие высокими катионообменными и гидроизоляционными свойствами, а также устойчивостью к воздействию агрессивных сред [1 – 6], но не способные препятствовать миграции анионов радиоактивного иода [1]. Для обеспечения безопасного захоронения иодсодержащих РАО, требуется введение в состав ИББ некоторого количества модифицированного бентонита, способного к сорбции анионных форм иода [7], но большинство существующих методик модифицирования бентонитов направлено на повышение их катионообменных свойств [8 – 11]. Для фиксации анионов радиоиода наиболее перспективно модифицирование бентонита хлоридом серебра [12], которое можно осуществить как в одну стадию осаждением AgCl [13], так и в две путём нанесения металлического серебра и его перевода в форму хлорида, при этом двухстадийные методики модифицирования обеспечивают более равномерное распределение серебра на поверхности пористых материалов [9].

Целью работы является разработка и выбор оптимальной методики модифицирования бентонита хлоридом серебра с целью получения сорбента для анионных форм радиоиода для использования в составе ИББ хранилищ РАО. В работе исследовано нанесение на поверхность природного бентонита месторождения Зырянское хлорида серебра в

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект №22-29-00607.



количестве 7% по серебру от массы навески материала двумя методами: в одну стадию осаждением AgCl и в две стадии через получение металлического серебра на бентоните и его хлорирование.

Исследование образцов модифицированного бентонита методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра D2 Phaser (Bruker, Германия) подтвердило образование соответствующих химических форм серебра на бентоните в процессе модифицирования. Исследование сорбции микроколичеств радиоиода в форме  $\text{NaI}^{131}$  показало, что модифицированный обоими способами бентонит показывает высокую ( $99 \pm 14\%$ ) степень сорбции иодид-анионов, величина которой не зависит от способа нанесения AgCl. Методы сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 (Tescan, Чехия) и исследование вымывания AgCl с поверхности бентонита при воздействии различных реагентов и сред показали, что двухстадийная методика модифицирования обеспечивает более равномерное распределение и более высокую прочность фиксации AgCl на породе, чем одностадийная. Таким образом, для получения сорбента для анионов радиоиода с целью использования в составе бентонитовых ИББ предпочтительнее двухстадийный способ модифицирования бентонита.

## Литература

1. Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K. et al. // Clay Miner. 2018. Vol 53. P. 745 – 763.
2. Обручиков А.В., Тюпина Е.А. Обращение с радиоактивными отходами. Москва: РХТУ, 2014.
3. Morozov I., Zakusin S., Zakusina O. et al. // Applied Sciences (Switzerland). 2022. Т. 12. № 6.
4. Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V. et al. // Sorption and Chromatography Processes. 2015. Т. 15. № 6. С. 874 – 883.
5. Belousov P., Zakusina O., Zakusin S. et al. // Applied Clay Science. 2021. Т. 215. 106308.
6. Jozefaciuk G., Bowanko G. // Clay. Clay. Miner. 2002. Volume 50, №. 6. P. 771 – 783.
7. Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 1. С. 26 – 32.
8. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 7 (112). С. 12 – 15.
9. Крымова В.В., Щербин Э.А. // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. 2012. Т. 25. №. 4 (64). С. 248 – 254.
10. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 6 (122). С. 70 – 74.
11. Федосеева В.И., Миронова А.А. // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. 2017. №. 4 (60). С. 59 – 65.
12. Karanfil T., Moro E.C., Serkiz S.M. // Environ. Technol. 2005. Volume 26. pp. 1255 – 1262.
13. Sohrabnezhad Sh., Rassa M., Mohammadi Dahanesari E. // J. Photochem. Photobio. B: Biology. 2016. Volume 163. pp. 150 – 155.

УДК 546.799.3+546.791+546.799.4

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
АКТИНИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ  
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ  
ЗАМЕЩЁННЫХ ФОСФИНОКСИДОВ****Сиволап А.А. Федосеев А.М.**

*Лаборатория Химии трансурановых элементов ИФХЭ РАН,  
117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1, e-mail: [sivolapalina@mail.ru](mailto:sivolapalina@mail.ru)*

Исследовано комплексообразование актинилов U(IV, VI), Np(IV, V, VI) и Pu(VI), с органическими лигандами – диэтил(5-этил, 2-гидроксифенил)фосфонатом, диэтил(5-этил, 2-гидрокси, 3-нитрофенил)фосфонатом и N-аллил-1-(дифенилфосфорил)-метантиоамидом.

The complexation of actinides U(IV, VI), Np(IV, V, VI) and Pu(VI) with organic ligands – diethyl(5-ethyl, 2-hydroxyphenyl)phosphonate, diethyl(5-ethyl, 2-hydroxy, 3-nitrophenyl)phosphonate and N-allyl-1-(diphenylphosphoryl)methanethioamide has been studied.

Структура выделенных в кристаллическом виде комплексов U(VI) и Np(VI) определена методом РСА. Проведено спектрофотометрическое титрование растворов Np(VI), Pu(VI) в ацетонитриле растворами лигандов. Установлено формирование в растворе комплексов Np(V) и Pu(VI) с N-аллил-1-(дифенилфосфорил)метантиоамидом. Приведены электронные спектры поглощения некоторых полученных соединений.

The structure of the U(VI) and Np(VI) complexes isolated in crystalline form was determined by the X-ray method. Spectrophotometric titration of solutions of Np(VI), Pu(VI) and Nd(III) in acetonitrile with ligand solutions was carried out. The formation of Np(V) and Pu(VI) complexes with N-allyl-1-(diphenylphosphoryl)methanethioamide in solution has been established. The electronic absorption spectra of some of the compounds obtained are given.

УДК 546.790+546.718

**РАЗРАБОТКА И ПРОВЕРКА МАТРИЦ ДЛЯ ФРАКЦИИ ТЕХНЕЦИЯ  
(общая программа и аналитическое сопровождение)**

**Ситанская А.В.<sup>1</sup>, Волков М.А.<sup>1</sup>, Герман К.Э.<sup>1</sup>, Федосеев А.М.<sup>1</sup>,  
Бессонов А.А.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>1</sup>**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: [sitanskaya@yandex.ru](mailto:sitanskaya@yandex.ru)*

В работе был выполнен синтез таблеток на основе Тс и кермета на основе Тс-NpO<sub>2</sub>. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, СЭМ и РСМА. Оптимальным содержанием Тс или Np-Тс в топливных композициях является соответственно 1 и 1:4. Результаты НИОКР могут быть использованы для проведения трансмутации долгоживущих изотопов <sup>99</sup>Тс и <sup>237</sup>Np.

In the work, the synthesis of tablets based on Tc and cermet based on Tc-NpO<sub>2</sub> was performed. The samples obtained were characterized by XRD, SEM, and EPMA. The optimal content of Tc or Np-Tc in fuel compositions is 1 and 1:4, respectively. The R&D results can be used to carry out the transmutation of long-lived <sup>99</sup>Tc and <sup>237</sup>Np isotopes.

Наиболее оптимальным способом выделения технеция из растворов с целью получения чистого металла или его низкоуглеродного карбида является осаждение малорастворимых пертехнетатов тетраалкиламмония [1]. Малорастворимые AgTcO<sub>4(кр)</sub> и TlTcO<sub>4(кр)</sub> впервые получали реакцией нейтрализации технециевой кислоты соответствующими карбонатами [2]. Три публикации [3-5] содержат отчеты о полуэмпирических методах корреляции для оценки энтальпии образования твёрдых и жидких сплавов технеция, в основном с другими переходными металлами. В источнике [4] также сообщается о сплавах технеция с непременными металлами. В зависимости от физических и механических свойств металлов или сплавов, на основе которых изготовлены порошки керметов, можно корректировать механические и физические свойства готовых таблеток.

Объектом исследования являются металлические технециевые и керметные Тс/NpO<sub>2</sub> таблетки.

Целью работы были: разработка и проверка методики изготовления устойчивых к механическим воздействиям таблеток металлического технеция и керметной композиции Тс/NpO<sub>2</sub>, удовлетворяющих требованиям к трансмутационным мишеням, и наработка опытной партии из металлического технеция (10 шт) и керметного композита Тс/NpO<sub>2</sub> (5 шт).

В процессе выполнения работы было определено оптимальное содержания Тс и/или Np + Тс в топливных композициях, составившее соответственно 1 и 1:4. Отработаны режимы синтеза и изготовления (прессования и отжига) топливной композиции для получения

равномерных по характеристикам партий таблеток двух категорий: металлический технеций и кермет  $Tc/NpO_2$ , а также проведен анализ промежуточных продуктов и полученных партий топливных композиций методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной спектроскопии.

В результате работы разработана методика приготовления трансмутационных мишеней металлического технеция и керметной композиции  $Tc/NpO_2$ , а также наработана опытная партия, состоящая из 10 таблеток металлического технеция и 5 таблеток керметного композита.

Результаты НИОКР будут использованы для проведения процедуры трансмутации долгоживущих изотопов  $^{99}Tc$  и  $^{237}Np$ .

### Литература

1. Перетрухин В.Ф., Ровный С.И., Ершов В.В., Герман К.Э., Козарь А.А. Получение металлического технеция для трансмутации в стабильный рутений. // Ж. неорган. химии. 2002. Т.47(5). С. 722 – 728.
2. Keller C., Kanellakopulos B. Darstellung und Untersuchung einiger Pertechnetate des Typs  $MeTcO_4$  // Radiochem. acta. 1963. V. 1. P. 107.
3. Watson R.E., Bennett L.H. Optimized prediction for heats of formation of transition metal alloys // CALPHAD. 1981. 5(1). P. 25– 40.
4. Niessen A.K., de Boer F.R., Boom R., de Châtel P.F., Mattens W.C.M. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II // CALPHAD. 1983. 7. P. 51–70.
5. Colinet C., Pasturel A., Hicter P. Trends in cohesive energy of transition metal alloys // CALPHAD. 1985. 9. P. 71–99.

УДК 544.54

КОНТРАСТЫ В ПРОДУКТАХ РАДИОЛИЗА  $\beta$ -ДИКЕТОНОВ <sup>1</sup>

Учкина Д.А. , Пономарев А.В.

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [uchkina\\_darya@list.ru](mailto:uchkina_darya@list.ru)

Радиолиз ацетилацетона 3 МэВ электронами исследован при комнатной температуре (295 К) и в точке кипения (413 К). Проанализирован механизм радиолиза, его отличие от радиолиза монокетонных, а также причины различия состава и выходов продуктов от температуры.

The radiolysis of acetylacetone with 3 MeV electrons was studied at ambient temperature (295 K) and at boiling point (413 K). The mechanism of radiolysis, its difference from the radiolysis of monoketones, as well as the effect of temperature on the composition and yields of products are analyzed.

Молекула ацетилацетона при комнатной температуре находится преимущественно в енольной форме и обладает прочной внутримолекулярной водородной связью (рис.1) [1]. Это делает ацетилацетон уникальным объектом для изучения роли водородной связи в радиолитических превращениях. В частности, стабильность связи О-Н играет определяющую роль в переносе протона при первичных ионных процессах.

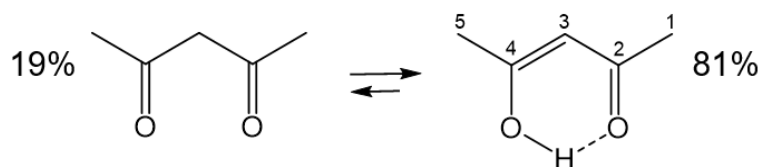


Рис. 1. Кето-енольная таутомеризация ацетилацетона

Ацетилацетон осушали и трижды перегоняли в атмосфере аргона. Перед радиолизом образцы деаэрировали. Облучение проводили на линейном ускорителе LINS-03-350 (RadiaBeam Systems, USA) при комнатной температуре (295 К) и в кипящем состоянии (413 К). Использовали пучок электронов с энергией 3 МэВ.

Наиболее показательны различия механизма радиолиза при комнатной температуре и при кипении, проявляющиеся при сравнении

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках проекта №122011300061-3 РАН.

Благодарим Центр коллективного пользования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук за предоставленное оборудование, а также благодарим А.А. Смирнову и А.А. Митрофанова (МГУ им. М.В. Ломоносова) за квантово-химические расчеты.

выходов 4-гидрокси-2-пентанона, 2,5-гександиона, 4-оксопен-2-ен-2-ил ацетата и 1,1,4,4-тетраацетилэтана.

Кетоспирт, 4-гидрокси-2-пентанон, образуется только при кипении, поскольку разрушение внутримолекулярных водородных связей благоприятствует ионным процессам с переносом протона. Ожидаемый димер ацетонильных радикалов, 2,5-гександион, также наблюдается только при кипении. При комнатной температуре возникает лишь димер таутомерных радикалов - 2-гидрокси-1-пропен-1-ил. Кипение стимулирует образование обоих димеров. Ацетат с высоким выходом образуется при комнатной температуре, а при кипении его выход многократно снижается из-за подавления эффекта «клетки». Квантово-химические расчеты показали, что удаление H атома из молекулы енола приводит преимущественно к радикалу с неспаренным электроном на атоме кислорода. Однако вследствие сопряжения связей неспаренный электрон перемещается положение C(3). Поэтому наибольший радиационно-химический выход наблюдается для димера C(3)-радикалов - 1,1,4,4-тетраацетилэтана. Но в кипящем ацетилацетоне также с высоким выходом возникает продукт комбинации C(3)-радикала и O-центрированного радикала. Низкий выход такого продукта при комнатной температуре обусловлен снижением выхода O-центрированных радикалов под влиянием внутримолекулярной водородной связи.

На основе анализа продуктов радиолиза жидкого ацетилацетона доказано, что доминирующее участие в радиолитических превращениях принимает енольная форма.

Обнаружено и обосновано двукратное изменение выходов разрыва C-OH связи и перераспределения водорода при нагреве облучаемого ацетилацетона до точки кипения.

Вопреки теории радиолиза кетонов, доказан и объяснен факт отсутствия 4-гидрокси-2-пентанона и 2,5-гександиона среди продуктов при комнатной температуре.

Впервые показана определяющая роль невалентных взаимодействий, формирующих внутримолекулярную водородную связь, на состав и выходы продуктов радиолиза.

#### **Литература**

1. Belova N.V., Oberhammer H., Trang N.H., Girichev G. V. // J. Org. Chem. 2014. V. 79. P. 5412–5419.

УДК 542.61

## ЭКСТРАКЦИЯ Eu(III) И ТПЭ N,N,N',N'- ТЕТРАБУТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ ИЗ РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ<sup>1</sup>

Шаров В.Э., Костикова Г.В.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
email: [sharov.vladislav.4444@gmail.com](mailto:sharov.vladislav.4444@gmail.com)*

Исследована экстракция Eu(III), Am(III) и Cm(III) N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамидом (TBDGA) в четырех различных разбавителях из азотнокислых сред, установлены составы экстрагируемых соединений, вычислены значения энтальпий экстракции. Получены изотермы экстракции азотной кислоты TBDGA во всех изученных разбавителях.

The study of extraction Eu(III), Am(III) and Cm(III) TBDGA in four diluents from nitric acid solution was carried out. The composition of extracted species and extraction enthalpies were investigated. The extraction isotherms of nitric acid by TBDGA in four diluents were obtained.

Химическая схожесть минорных актиноидов, таких как Am и Cm, значительно усложняет задачу их разделения. Решения проблемы можно добиться применением жидкостной экстракции. Ранее было показано, что некоторые представители класса диамидов дикарбоновых кислот обладают необходимой селективностью и могут быть использованы как экстрагенты в процессах разделения минорных актиноидов [1]. Нами была исследована экстракция Eu(III), Am(III) и Cm(III) N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамидом (TBDGA) в различных разбавителях из азотнокислых растворов.

На первом этапе были получены изотермы экстракции азотной кислоты TBDGA в различных разбавителях. Во всех случаях наблюдалась сверхстехиометрическая экстракция кислоты в области высоких (3 – 5 М) концентраций HNO<sub>3</sub> в равновесной водной фазе. Экстрагируемость азотной кислоты падала в ряду разбавителей: мета-трифторметилнитробензол (F-3), CCl<sub>4</sub>, бензол (PhH), смесь н-додекана с деканолом-1 (об. отн. 90:10, DD+Dec-1). При концентрации HNO<sub>3</sub> в равновесной водной фазе от 0,7 до 1 М происходило резкое увеличение экстракции кислоты независимо от природы разбавителя.

Анализ зависимостей коэффициентов распределения (D) исследуемых металлов от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции их TBDGA показал, что для всех разбавителей

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичном финансировании Министерства Образования и Науки Российской Федерации в рамках Госзадания ИФХЭ РАН на 2022 год с использованием оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.

наблюдается один и тот же порядок экстрагируемости:  $\text{Eu(III)} > \text{Am(III)} > \text{Cm(III)}$ . Для систем с F-3 в области высоких концентраций кислоты наблюдается некоторое падение  $D(M)$ , а для остальных разбавителей – выход зависимостей на плато, – что, по-видимому, связано с конкурирующей экстракцией  $\text{HNO}_3$ . Интересно, что при высоких концентрациях кислоты коэффициенты разделения пары  $\text{Am(III)/Cm(III)}$  достаточно высоки, однако процесс разделения организовать невозможно вследствие высокой экстрагируемости разделяемых компонентов. Однако, для систем с F-3 в области высоких концентраций  $\text{HNO}_3$  получены достаточно высокие коэффициенты разделения пары  $\text{Eu(III)/Am(III)}$ , причем в указанных условиях возможно организовать процесс их разделения. При экстракции 0,01 М TBDGA из 1 М  $\text{HNO}_3$  наблюдалось уменьшение  $D$  металлов в ряду разбавителей:  $\text{F-3} > \text{DD+Dec-1} > \text{CCl}_4 > \text{PhH}$ .

Методом разбавления было установлен состав экстрагируемых соединений. В системах с PhH и DD+Dec-1 для всех трех металлов соотношение металл: лиганд оказалось равно 1:3, в системах с F-3 – 1:2, а в системах с  $\text{CCl}_4$  для Am(III) и Cm(III) – 1:2, а для Eu(III) – 1:3.

Также были получены зависимости  $D$  металлов от температуры и вычислены значения энтальпий экстракции. Реакции экстракции во всех случаях оказались сильно экзотермичными, наблюдалось уменьшение теплового эффекта при переходе от Eu(III) к Am(III) и в ряду разбавителей:  $\text{DD+Dec-1} > \text{PhH} > \text{F-3} > \text{CCl}_4$ .

### Литература

1. P. Matveev, P.K. Mohapatra, S.N. Kalmykov, V. Petrov // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2021. – Vol. 39. – № 7. – P. 679-713.





**СЕКЦИЯ  
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

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

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



## УДК 544.2

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРОВАНИЯ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА(MoS<sub>2</sub>) АТОМАМИ АЗОТА И НИОБИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Алексеев В.А.<sup>1,2</sup>, Коцун А.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ИИХ СО РАН, Россия 630090, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, д.3;

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет,

Россия 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д.2

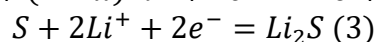
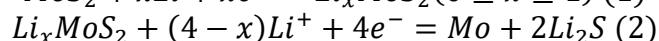
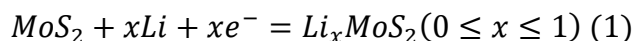
e-mail: [v.alekseev@g.nsu.ru](mailto:v.alekseev@g.nsu.ru)

Дисульфид молибдена (MoS<sub>2</sub>) является интересным анодным материалом. Однако, из-за низкой электропроводности и стабильности чистый MoS<sub>2</sub> требует модификации, простейшей из которых является допирование. В работе с помощью метода квантовой-химии показано влияние допирования атомами Nb и N на электрохимические свойства MoS<sub>2</sub>.

Molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) being potential anode material still lacks electrical conductivity and circuit stability. Modifications such as doping could possibly improve its properties. Current work reports quantum chemical investigation of the influence of Nb and N doping on MoS<sub>2</sub> electrochemical performance.

Дисульфид молибдена(MoS<sub>2</sub>) - самый известный и доступный представитель класса слоистых дихалькогенидов переходных металлов. MoS<sub>2</sub> имеет графитоподобную слоистую структуру, интересные электронные и оптические свойства, благодаря чему имеет потенциал для применения в катализе, дизайне микроэлектроники, создании химических детекторов а также для электрохимических приложений.

MoS<sub>2</sub> изучается в электрохимии как анодный материал[1]. За счет реакций интеркалирования (1) и конверсии (2,3) обеспечивается довольно высокая теоретическая емкость – 669 мА\*ч/г:



Однако, все превращения после стадии интеркалирования(1) плохо обратимы, из-за чего емкость материала быстро падает с каждым последующим циклом. При этом MoS<sub>2</sub> обладает довольно низкой проводимостью. Эти два фактора препятствуют использованию чистого MoS<sub>2</sub> в качестве анодного материала, необходима модификация MoS<sub>2</sub>.

Допирование – простейший способ улучшить свойства материала. Существующие методы допирования приводят к ковалентному замещению атомов в решетке MoS<sub>2</sub> [2,3]. Например, электронодефицитные по сравнению с S и Mo атомы N и Nb способны встраиваться в решетку MoS<sub>2</sub>. Влияние допирования MoS<sub>2</sub> на электрохимические свойства сейчас слабо изучено в литературе, требуются более подробные исследования описывающие совокупное влияние разных дефектов, учитывающие

влияние концентрации на свойства материала. Метод квантово-химического расчета позволяет ответить на эти вопросы, а также объяснить наблюдаемые в эксперименте явления, не поддающиеся простой интерпретации.

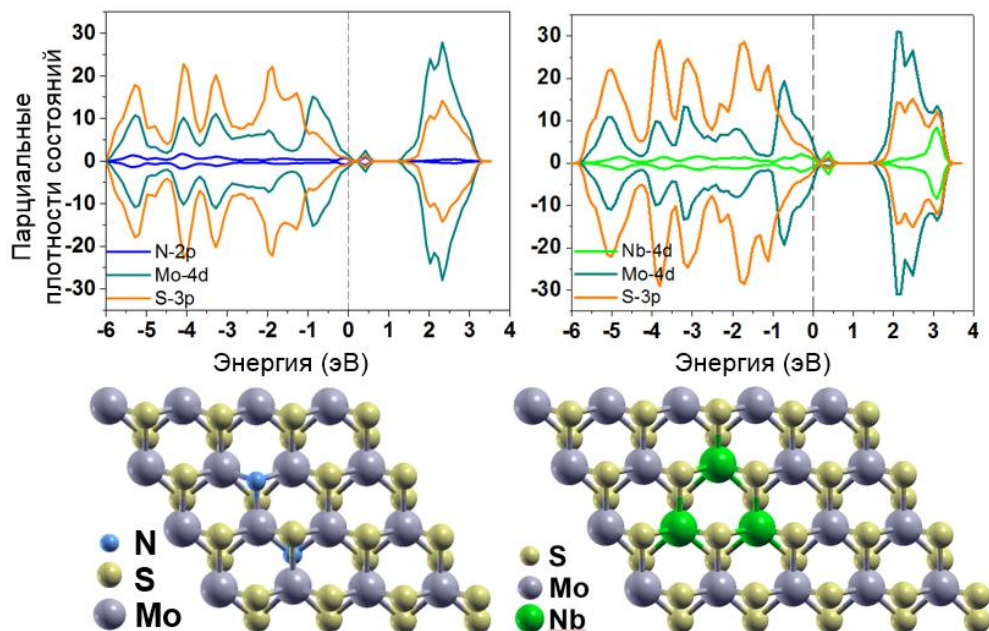


Рис. 1 Парциальные плотности состояний дефектных монослоев MoS<sub>2</sub>.

С помощью квантово-химического расчета в данной работе было показано, что атомы Nb и N выступают в качестве р-допантов, что может улучшить проводимость материала. Атомы Li сильнее связываются с допированным материалом, что влечет за собой увеличение потенциала MoS<sub>2</sub> после допирования. Увеличение потенциала после допирования можно было наблюдать при сравнении ЦВА допированного и чистого образцов.

Расчеты были выполнены с помощью программы Quantum ESPRESSO, использующей формализм плоских волн и теорию функционала плотности. Расчеты на тестовых системах показали, что с учетом выбранных параметров программа хорошо воспроизводит экспериментальные структурные параметры, способна предсказывать свойства материалов.

### Литература

1. *H Zhang, L., Sun, D. et al.* Electrochemical Reaction Mechanism of the MoS<sub>2</sub> Electrode in a Lithium-Ion Cell Revealed by in Situ and Operando X-ray Absorption Spectroscopy.// *Nano Letters*. 2018. V. 18. №. 2. P.1466-1475
2. *Azcatl, A. et al.* Covalent Nitrogen Doping and Compressive Strain in MoS<sub>2</sub> by Remote N<sub>2</sub> Plasma Exposure.// *Nano Letters*. 2016. V. 16. №. 9. P. 5437–5443.
3. *Gao, H. et al.* Tuning Electrical Conductance of MoS<sub>2</sub> Monolayers through Substitutional Doping.// *Nano Letters*. 2020. V. 20. №. 6. P. 4095–4101.

УДК 544.642

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАРБОГИДРАЗИДА И ДИФОРМИЛГИДРАЗИНА В ПРИСУТСТВИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ****Архипова М.А.<sup>1</sup>, Двоеглазов К.Н.<sup>1</sup>, Теплов И.А.<sup>1</sup>, Неволин Ю.М.<sup>2</sup>**<sup>1</sup> АО «ВНИИИМ им. А.А. Бочвара», Россия, 123098, г. Москва, ул. Рогова, 5А;<sup>2</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;e-mail: [MAArkhipova@bochvar.ru](mailto:MAArkhipova@bochvar.ru)

В настоящей работе исследовалось электрохимическое разложение двух восстановителей на основе производных гидразина – карбогидразида и диформилгидразина – в присутствии азотной кислоты. Получены зависимости изменения концентрации восстановителей от времени электролиза, показано, что основным растворимым продуктом разложения является нитрат аммония.

Electrochemical destruction of two reductants (carbohydrazide and diformylhydrazine) with nitric acid was studied in this research. The correlation between reductants' concentration changing and electrolysis time was determined. The main electrochemical destruction's product is ammonium nitrate.

Карбогидразид ( $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ , КГ) и диформилгидразин ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ ,ДФГ) – перспективные восстановители, предлагаемые для применения в процессе восстановительной рекстракции U/Pu на новых производствах по переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в Российской Федерации. Однако для включения карбогидразида или диформилгидразина в технологические процессы на строящихся модулях переработки ОЯТ необходимо понимание процессов, протекающих с этими восстановителями в различных операциях технологии переработки. Например, для расчета массо-габаритных характеристик электролизеров необходимо исследовать кинетику электрохимического окисления восстановителей, а для обоснования пожаровзрывобезопасности требуется установить продукты окисления, образующиеся в процессе электролиза.

На первом этапе работы исследовали кинетику разрушения диформилгидразина и карбогидразида в статических условиях.

Электролиз раствора с  $[\text{КГ}]=0,1$  моль/дм<sup>3</sup> в 1 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислоте проводили в термостатируемой электрохимической ячейке объемом 100 мл, использовали платинированный анод и титановый катод. Для изучения процесса электрохимического окисления диформилгидразина использовали раствор с  $[\text{ДФГ}]=0,1$  моль/дм<sup>3</sup> в 0,5 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислоте, объем 25 мл.

По результатам серии экспериментов определено, что концентрация карбогидразида и диформилгидразина под воздействием постоянного электрического тока уменьшается линейно. Скорость разрушения

восстановителя зависит от плотности тока и практически не зависит от концентрации кислоты.

Далее провели сравнение процессов разрушения двух восстановителей с концентрацией  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> в азотной кислоте концентрации  $1$  моль/дм<sup>3</sup>. Оба раствора подвергли электролизу под действием тока на аноде плотностью  $50$  мА/см<sup>2</sup>. Сравнение скоростей разложения карбогидразида и диформилгидразина в указанных условиях показало, что скорости их разложения одинаковы. Причина такого явления не выяснена. Ожидалось, что скорость разрушения карбогидразида будет в два раза меньше, чем скорость разрушения диформилгидразина, так как карбогидразид содержит две гидразиновые группы, а диформилгидразин – только одну, следовательно, предполагалось, что на разрушение карбогидразида потребуется больше энергии. Зависимость скорости разложения восстановителя  $[B]$  (моль/дм<sup>3</sup>) от плотности тока  $S_a$  (мА/см<sup>2</sup>) можно описать уравнением 1:

$$\frac{d[B]}{dt} = 2,82 \cdot 10^{-6} \cdot S_a + 1,67 \cdot 10^{-4} \quad (1)$$

На втором этапе работы исследовали продукты электрохимического разрушения восстановителей при окислении растворов: 1)  $[ДФГ]=1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[HNO_3]=0,3$  моль/дм<sup>3</sup>, 2)  $[КГ]=0,5$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[HNO_3]=0,2$  моль/дм<sup>3</sup>, до достижения степени разрушения восстановителей не менее 99%.

По окончании электролиза растворы помещали в чашки Петри и высушивали, продувая воздухом над зеркалом раствора при температуре не более  $45-50$  °С. Полученные таким образом сухие остатки были схожи и представляли собой влажные полупрозрачные кристаллы охристого оттенка. Сухие остатки анализировали с помощью рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Согласно анализу, было показано, что основным компонентом сухих остатков является нитрат аммония,  $NH_4NO_3$ . Наличие мочевины и глицина (как в свободной форме, так и в виде нитратов), ранее предполагавшихся продуктами электролиза, подтверждено не было. ИК-спектры продуктов окисления приведены на рис. 1.

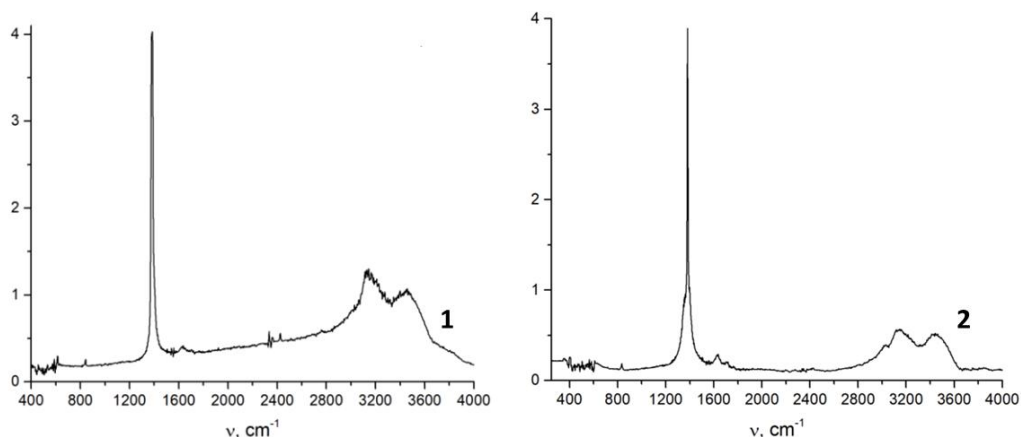


Рис. 1. ИК-спектры продукта электролиза диформилгидразина (1) и карбогидразида (2)

УДК 544.653.3

**ВЫСОКОАКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАТИНЫ: РОЛЬ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ****Вернигор И.Е., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, Москва Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;**Лаборатория электрокатализа**e-mail: [msnovinna@gmail.com](mailto:msnovinna@gmail.com)*

Синтезированы катализаторы на основе платины и переходного металла PtM/УНТ (M = Mo, Ni, Co) с пониженным содержанием Pt, на углеродных нанотрубках. Показана роль переходного металла в увеличении активности катализаторов в реакции окисления водорода и восстановления кислорода в щелочном электролите.

PtM/УНТ catalysts (M = Mo, Ni, Co) with a reduced content of Pt were synthesized on carbon nanotubes. The role of the transition metal in increasing the activity of catalysts in the reaction of hydrogen oxidation and oxygen reduction in an alkaline electrolyte is shown.

Платина является наиболее используемым электрокатализатором реакции восстановления кислорода (РВК) и окисления водорода (РОВ). Однако, вследствие высокой стоимости и низкой стабильности Pt/C катализатора актуальными являются исследования по снижению содержания Pt в составе катализаторов. Одним из возможных путей является разработка биметаллических катализаторов на основе сплава платины и переходного металла, имеющих высокую стабильность и активность в РОВ и РВК в щелочном электролите.

Целью исследования являлся синтез и изучение биметаллических катализаторов, включающих переходный металл и платину при ее содержании до 15 масс. %, и установление роли второго металла в ускорении анодной и катодной реакции в щелочном электролите.

По данным циклической вольтамперометрии рассчитана электрохимически активная поверхность (ЭАП) платины в составе катализаторов, при соотношении металлов 1:1. ЭАП для PtMo/УНТ<sub>NaOH</sub> составляет 35 м<sup>2</sup>/г, для PtNi/УНТ<sub>NaOH</sub> – 41.2 м<sup>2</sup>/г, а для PtCo/УНТ<sub>NaOH</sub> – 32.3 м<sup>2</sup>/г, тогда как для Pt/УНТ<sub>NaOH</sub> – 61.9 м<sup>2</sup>/г. Согласно данным РФЭС, на поверхности находится различное количество платины при близком массовом содержании. Это свидетельствует о том, что часть поверхности платины закрыта наночастицами переходных металлов и/или их оксидами.

Биметаллические катализаторы проявляют более высокую активность в РОВ, чем 10Pt/УНТ<sub>NaOH</sub>. Величина перенапряжения при 1.5 мА/см<sup>2</sup> для PtNi/УНТ<sub>NaOH</sub> составляет 0.035 В, тогда как для 10Pt/УНТ<sub>NaOH</sub> 0.088 В. Это является подтверждением положительного



влияния переходного металла на активность платины в РОВ. Для сравнения, измерена активность монометаллических катализаторов, содержащих только атомы переходного металла. Показано (рис. 1 а), что они не проявляют активность в РОВ.

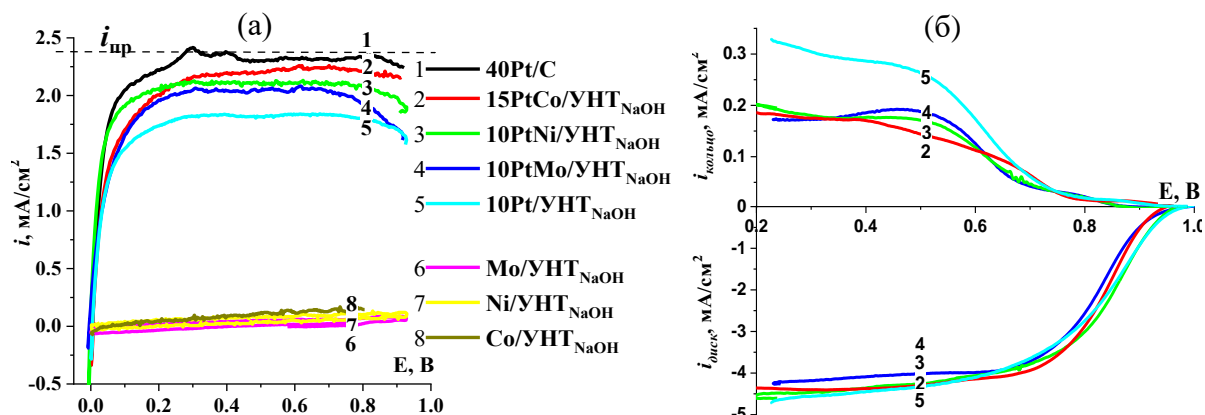


Рис.1. а – поляризационные кривые окисления водорода на исследуемых катализаторах,  $H_2$ , 1500 об/мин, 0.1М КОН, 5 мВ/с, б – поляризационные кривые восстановления кислорода на дисковом электроде и соответствующие им кривые окисления  $HO_2^-$ ,  $O_2$ , 1500 об/мин, 0.1М КОН, 5 мВ/с (б).

В РВК, методом вращающегося дискового электрода с кольцом установлено, что катализаторы  $PtM/УНТ_{NaOH}$  характеризуются большей селективностью в отношении прямого восстановления кислорода до воды, чем катализатор  $10Pt/УНТ_{NaOH}$ , на что указывают меньшие значения тока окисления пероксида водорода на кольцевом электроде (рис. 1 б). При 0.7 В, число электронов, участвующих в реакции составляет 3.88 для  $PtNi/УНТ_{NaOH}$  и 3.74 для  $10Pt/УНТ_{NaOH}$ , при выходе пероксида водорода 6.6% и 12.7 %, соответственно.

Показано, что наибольшую активность как в РОВ, так и РВК проявляет  $PtNi/УНТ_{NaOH}$ , что можно объяснить близкой электронной конфигурацией атомов Pt и Ni, поскольку они содержат 8 электронов на внешнем энергетическом уровне (5d и 3d, для платины и никеля, соответственно).

Коррозионная стабильность биметаллических катализаторов повышается по сравнению с моноплатиновым катализатором. Снижение ЭАП платины в ходе ускоренного коррозионного тестирования (после 1000 циклов) для биметаллических катализаторов не превышает 40%, тогда как для  $10Pt/УНТ_{NaOH}$  ЭАП уменьшается на 60% за 1000 циклов.

Таким образом, синтез биметаллических катализаторов позволяет снизить содержание дорогостоящей платины при сохранении высокой стабильности и каталитической активности в РОВ и РВК в щелочном электролите.

### Литература

1. Li L., Hu L., Li J., We Z., Enhanced stability of Pt nanoparticles electrocatalysts for fuel cells // Nano Res. 2015, 3, 418–440.

УДК 53.05; 53.091

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ  
ИСКРИВЛЕННЫХ УЧАСТКОВ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН  
ПОЛИПРОТЕИНОМ GAG ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА  
ЧЕЛОВЕКА (ВИЧ)<sup>1</sup>****Дениева З.Г., Кузьмин П.И., Батищев О.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [zaref03@mail.ru](mailto:zaref03@mail.ru)*

Используя модельные липидные мембраны, мы исследовали адсорбцию полипротеина Gag ВИЧ-1. В результате нами был предложен общий физико-химический механизм формирования искривленных участков липидных мембран под действием белка Gag для выхода вирусной частицы из инфицированной клетки.

We investigated the adsorption of HIV-1 Gag polyprotein at model lipid membranes. As a result, we proposed a general physicochemical mechanism of the formation of curved surfaces of lipid membranes under the action of the Gag protein for the release of a viral particle from an infected cell.

Вирус иммунодефицита человека (ВИЧ) – один из самых опасных представителей оболочечных ретровирусов. Основным структурным компонентом ВИЧ является полипротеин Gag, который участвует в нескольких этапах жизненного цикла вируса. Взаимодействуя с плазматической мембраной, он обеспечивает условия для сборки и отпочковывания новых вирусных частиц с поверхности инфицированной клетки. Однако вопрос о механизме формирования искривленных участков мембраны для инициации этих процессов до сих пор остается открытым.

В данной работе мы использовали модельные системы липидных мембран для выявления механизма выхода вириона из клетки. Исследования проводили на липидных нанотрубках, которые позволяют создавать сильно изогнутые поверхности. Их особенность заключается в том, что радиус нанотрубки напрямую зависит от механических параметров липидного бислоя. Основываясь на этом свойстве и ряде контрольных экспериментов, нами было установлено, что белок Gag способен изменять межфазное натяжение мембраны, создавая потоки липидов и, как следствие, выпуклости на липидном бислое. Следовательно, Gag имеет тенденцию вести себя как поверхностно-активное вещество. Данные контрольных экспериментов свидетельствуют о том, что Gag стремится погрузить в липидную мембрану свои амфипатические спирали, а для закрепления в бислое ему необходима правильная локальная плотность заряда на липидах.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-13-00435.

УДК 546

**КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Ni-ОБОГАЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ<sup>1</sup>****Должикова Е.А.<sup>1,2</sup>, Ситникова Л.А.<sup>2</sup>, Савина А.А.<sup>2</sup>, Абакумов А.М.<sup>2</sup>**<sup>1</sup> РХТУ им Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;<sup>2</sup> Сколтех, Россия 121205, г. Москва, Большой бульвар д. 30, стр. 1.e-mail: [dolzhikova01@list.ru](mailto:dolzhikova01@list.ru)

Получена серия Ni-обогащенных слоистых оксидов  $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025})_{1-x}(\text{Co})_x]\text{O}_2$  со структурой «ядро-оболочка» с использованием двух подходов. Показано, что образцы, полученные с помощью гидротермального синтеза с использованием микроволнового излучения, демонстрируют значительное увеличение сохранения разрядной емкости от исходной.

A series of Ni-rich layered oxides  $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025})_{1-x}(\text{Co})_x]\text{O}_2$  with a "core-shell" structure was obtained via two approaches. It was shown that the samples obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis demonstrate improved electrochemical performance.

Слоистые оксиды  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ ) с содержанием никеля  $\geq 60\%$  (Ni-обогащенные NMC) считаются наиболее перспективными кандидатами в качестве положительных электродов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) следующего поколения благодаря высоким значениям удельной емкости (220-240 мА·ч/г, 2,7-4,3 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), высокой плотности энергии (800-900 Вт·ч/кг) и низкой стоимости по сравнению с катодным материалом первого поколения  $\text{LiCoO}_2$ . Однако практическое применение Ni-обогащенных NMC ограничено ввиду возникновения проблем, связанных с низкой электрохимической и термической стабильностью. [1, 2].

Для решения указанных проблем на сегодняшний день предложено множество подходов, среди которых нанесение защитных поверхностных покрытий является эффективной стратегией для пространственного разделения материал катода и раствора электролита. Одним из перспективных направлений для разработки поверхностных покрытий является создание так называемых систем «ядро-оболочка», где в качестве ядра выступают Ni-обогащенные NMC как источники высокой емкости, а в качестве оболочки выбирают более стабильные NMC с высоким содержанием марганца ( $\geq 50\%$ ). Однако в процессе электрохимического циклирования на поверхности частиц таких материалов может происходить растворение Mn в виде катионов  $\text{Mn}^{2+}$ , которые впоследствии

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-13-00233.

могут осаждаться на графитовом аноде и значительно повышать сопротивление аккумуляторной батареи [3].

В данной работе получена серия катодных материалов  $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025})_{1-x}(\text{Co})_x]\text{O}_2$  со структурой «ядро–оболочка» с различной толщиной оболочки от 0.2 до 1 мкм с использованием двух синтетических подходов. Первый подход заключался в том, что на первой стадии с помощью метода соосаждения был получен смешанный прекурсор состава ядра  $(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}(\text{OH})_2)$ , на втором этапе соосаждения на поверхность ядра осаждался источник оболочки  $(\text{Co}(\text{OH})_2)$ . Второй подход основан на гидротермальной обработке с использованием микроволнового излучения комплексов ПМ-мочевина. Для этого в качестве ядра использовался предварительно полученный методом соосаждения прекурсор  $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}(\text{OH})_2$ , а в качестве источника оболочки и комплексообразователя были взяты водные растворы  $\text{CoSO}_4$  и мочевины, соответственно. Полученные прекурсоры  $(\text{Ni}_{0.95}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.025})_{1-x}(\text{Co})_x(\text{OH})_2$  ( $x=0.05-0.1$ ) подвергались высокотемпературной обработке с источником лития.

На основе комплексного исследования с помощью порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было показано, что все полученные материалы являются однофазными, имеют гексагональную структуру  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (пр. гр.  $R\text{-}\bar{3}m$ ) с низким количеством антиструктурных дефектов и представляют собой сфероподобные частицы с изменением химического состава от центра к поверхности частиц. Исследование электрохимических свойств полученных катодных материалов методом гальваностатического циклирования показало, что  $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025})_{1-x}(\text{Co})_x]\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) с нанесенной оболочкой с помощью гидротермального синтеза с использованием микроволнового излучения характеризуются повышенной стабильностью.

### Литература

1. Ding Y, Cano ZP, Yu A, Lu J, Chen Z. Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives. *Electrochem Energy Rev.* 2019;2(1):1-28.
2. Wu F, Maier J, Yu Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Chem Soc Rev.* 2020;49(5):1569-1614.
3. Cho Y, Oh P, Cho J. A new type of protective surface layer for high-capacity ni-based cathode materials: Nanoscaled surface pillaring layer. *Nano Lett.* 2013;13(3):1145-1152.

УДК 544.6

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРАТ-АНИОНА ВНУТРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ<sup>1</sup>

**Задёр П.А.<sup>1</sup>, Конев Д.В.<sup>1,2</sup>, Воротынцев М.А.<sup>1</sup>**

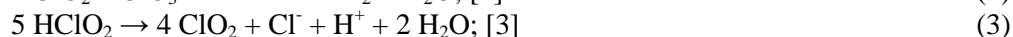
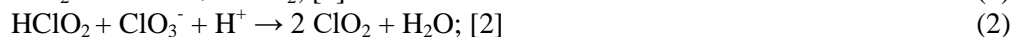
<sup>1</sup>ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4

<sup>2</sup>ИПХФ РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, Пр-т. Академика Семёнова., 1  
e-mail: [paul.zadyor@gmail.com](mailto:paul.zadyor@gmail.com)

В работе проводилось моделирование кинетики процесса восстановления хлорат-аниона внутри электрохимической ячейки. В результате анализа экспериментальных электрохимических и спектроскопических данных составлен предполагаемый механизм восстановления хлорат-аниона, составлены и решены кинетические уравнения для концентраций компонентов раствора, найдены константы скоростей электрохимической и химических стадий процесса.

Modeling of the kinetics of the chlorate anion reduction in an electrochemical cell has been carried out. Assumed variant of the chlorate anion reduction has been composed. Expected mechanism of this process and the corresponding kinetic equations have been proposed on the basis of experimental electrochemical and spectroscopic data, solutions of these equations for various values of parameters have been derived, rate constants of electrochemical and chemical stages have been found.

В рамках работы процесс электровосстановления хлорат-аниона в растворе серной кислоты был экспериментально исследован в режиме предельного диффузионного тока в ячейке специальной конструкции, позволяющей регистрировать одновременно электрохимические и спектроскопические данные (ток и спектр раствора). Для описания полученных экспериментальных данных был предложен механизм восстановления хлорат-аниона в виде редокс-медиаторного цикла, состоящего из комбинации электрохимической и двух химических стадий (1-3):



На основании литературных данных [1-3] была составлена система кинетических уравнений за счёт комбинации уравнений (\*), где  $C_3$  – концентрация хлористой кислоты,  $C_4$  – концентрация диоксида хлора,  $C_5$  – концентрация хлорат-аниона, а  $v_1, v_2, v_3$  – скорости этапов (1)-(3). Система содержит 3 кинетических параметра, величина которых неизвестна – константы скоростей стадий (1)-(3)  $k_1, k_2$  и  $k_3$ .

$$\begin{aligned} dC_4/dt = -v_1 + 2v_2 + 4v_3; dC_3/dt = -v_2 + v_1 - 5v_3; dC_5/dt = -v_2; dC_1/dt = \\ v_3; v_1 = k_1 C_4; v_2 = k_2 C_3 C_5; v_3 = k_3 C_3. \end{aligned} \quad (*)$$

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда РФ, проект № 20-63-46041.

Решение составленной системы уравнений осуществлялось методом Рунге-Кутты. Константа скорости электродной реакции (1) была определена как  $k_1 = I/(FVC_{\text{ClO}_2})$  и принята равной  $9.5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ , а константы скоростей химических стадий находили решением обратной кинетической задачи: они подбирались таким образом, чтобы среднеквадратичное отклонение между экспериментальными зависимостями концентрации диоксида хлора от времени в ходе электролиза и результатами их расчета было минимальным.

Сопоставление экспериментальных данных и результатов расчета при найденных значениях констант представлено на рисунке 1. Заметно, что результаты моделирования (красная линия, рис. 1а) не описывают начальный участок экспериментальной зависимости тока от времени (чёрные точки, рис. 1а), однако, хорошо согласуются с ней при бóльших временах. Сопоставление эксперимента и расчета для кривой концентрации диоксида хлора - время (рис. 1б) показывает хорошее сходство на всём временном промежутке.

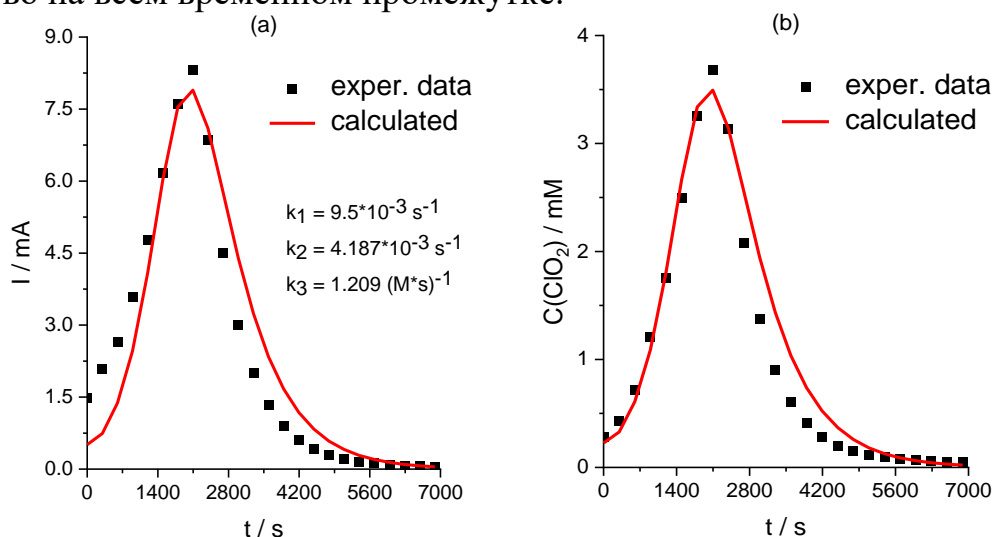


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных и расчетных зависимостей: (а) - тока от времени, (б) – концентрации диоксида хлора от времени.

### Литература

1. Gomez-Gonzalez Alejandro, G. I. Jorge, C. V. Ruben. Cathodic Production of  $\text{ClO}_2$  from  $\text{NaClO}_3$  // Journal of The Electrochemical Society. 2009. № 7. С. E113-E117.
2. Hong C.C., Lenzi F., Rapson W.H.. The kinetics and mechanism of the chloride-chlorate reaction // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 1967. № 6. С. 349-355.
3. Pergola F., Guidelli R., Raspi. G. Potentiostatic study of heterogeneous chemical reactions.  $\text{ClO}_2$ -- $\text{ClO}_2$ -- $\text{Cl}$ - system on platinized platinum // J. Am. Chem. Soc. 1970. № 9. С. 2645-2652.

УДК 577.352.26

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ  
ОКТА-КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА  
С ИОНОМ МАГНИЯ ИЛИ ЦИНКА  
НА БИСЛОЙНОЙ ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЕ <sup>1</sup>****Зыкова Д.Д.<sup>1,2</sup>, Константинова А.Н.<sup>2</sup>, Соколов В.С.<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*<sup>2</sup>*МФТИ, Россия 141701, Московская область, г. Долгопрудный,**Институтский переулок, д.9**e-mail: [dasha\\_ddz1924@mail.ru](mailto:dasha_ddz1924@mail.ru)*

Изучены адсорбция и фотодинамическая активность окта-катионных комплексов фталоцианина (Фц) с ионом магния или цинка на бислойной липидной мембране (БЛМ). Показано, что природа иона металла в центре молекулы изученных Фц мало влияет на их константу адсорбции, но сказывается на структурных перестройках липидного бислоя.

The adsorption and photodynamic activity of octacation complexes of phthalocyanine (Pc) with magnesium or zinc ion on a bilayer lipid membrane (BLM) have been studied. It's shown that the nature of the metal ion in the center of the molecule of the studied Pc has little effect on their adsorption constant, but affects the structural rearrangements of the lipid bilayer.

С целью выяснения влияния природы атома металла в центре макрокольца фталоцианинов (Фц) на их адсорбционные и фотодинамические свойства изучены окта-катионные комплексы Фц с ионом магния (MgPcMe) или цинка (ZnPcMe). Их адсорбцию и фотодинамическую активность на БЛМ из дифитаноилхолина (DPhPC), регистрировали по изменению граничного потенциала тремя различными методами: компенсации внутримембранного поля (IFC), по изменению проводимости БЛМ, индуцированной нонактином, а также по электрофоретической подвижности липосом [1].

Знак изменения  $\Delta\varphi_b$  при адсорбции MgPcMe и ZnPcMe соответствовал связыванию на мембране положительно заряженных молекул. Значения  $\Delta\varphi_b$ , измеренные при адсорбции MgPcMe с одной стороны мембраны методом IFC, совпали со значениями  $\Delta\varphi_b$ , определенными по изменению проводимости БЛМ, индуцированной нонактином, где Фц адсорбировался с двух сторон. Это свидетельствует, что молекулы MgPcMe не проникают через мембрану. Наклон зависимости  $\Delta\varphi_b$  от логарифма концентрации Фц в растворе значительно превышал величину, ожидаемую в предположении, что все заряды молекул Фц лежат на поверхности мембраны, а создаваемый ими потенциал удовлетворяет

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда РФ, проект № 19-13-00410.

теории Гуи-Чепмена [2]. Аппроксимация экспериментальных данных теоретическими кривыми, построенными с учетом сделанных выше предположений, позволила определить значения зарядового числа адсорбируемых комплексов, которые оказались значительно меньше суммарного заряда, предполагаемого из их структуры равным 8. Это свидетельствует, что заряженные группы исследуемых Фц не лежат на поверхности мембраны, а погружены в нее. На погружение заряженных групп MgPcMe в мембрану указывало также то, что значения  $\Delta\phi_b$ , измеренные методом ИФС, значительно превышали значения  $\zeta$ -потенциала липосом, которые определяли методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer-2.

Обнаружено увеличение проводимости мембраны в процессе связывания с ней ZnPcMe, которая со временем спадала до исходной величины. Это объяснялось перестройкой липидов, окружающих молекулы ZnPcMe в бислое, в результате которой возникают проводящие дефекты в мембране. Добавление к DPhPC холестерина (30 мольных %) не влияло на возникновение проводимости, но ускорило ее спад. Возрастание проводимости при адсорбции MgPcMe не наблюдалось, откуда сделан вывод, что оно вызвано взаимодействием между ионом цинка в молекуле ZnPcMe и фосфолипидами в БЛМ.

Фотодинамическая активность Фц оценивалась по скорости R разрушения молекулы-мишени синглетного кислорода di-4-ANEPPS при освещении БЛМ. Адсорбцию и разрушение di-4-ANEPPS регистрировали по изменению  $\Delta\phi_b$ . Молекулы мишени и Фц адсорбировали на противоположных сторонах мембраны, чтобы исключить их возможное взаимодействие в водном растворе. Зависимости параметра R от концентрации для всех Фц имеют нелинейный вид. При увеличении концентрации Фц в растворе в диапазоне  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  М параметр R возрастает, а при концентрациях выше  $10^{-6}$  М перестает расти и выходит на плато, либо начинает уменьшаться. Эта зависимость объясняется тушением синглетного кислорода молекулами фталоцианина в мембране [3].

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что природа иона металла в центре молекулы изученных Фц мало влияет на их адсорбцию на БЛМ, но сказывается на структурных перестройках липидного бислоя.

### Литература

1. Sokolov V. S. et al. Voltage-sensitive styryl dyes as singlet oxygen targets on the surface of bilayer lipid membrane //Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2016. – Т. 161. – С.162-169.
2. McLaughlin S. The electrostatic properties of membranes. Annu Rev Biophys Biophys Chem. 1989;18:113-36.
3. Krasnovsky, A. A., et al Quenching of singlet molecular oxygen by phthalocyanines and naphthalocyanines, Photochemistry and Photobiology, 2008, 55(5), 691–696.



УДК 546.05

## СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДЗАМЕЩЕННЫХ ФТОРИДОФОСФАТОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ<sup>1</sup>

**Киселев И.О.<sup>1,2</sup>, Шраер С.Д.<sup>2</sup>, Федотов С.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Российский Химико-Технологический Институт им. Д.И. Менделеева, Российская Федерация 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;*

<sup>2</sup> *Центр энергетических наук и технологий, Сколковский Институт Науки и Технологий, Российская Федерация 121205, г. Москва, Территория Инновационного Центра «Сколково», Большой бульвар д.30, стр.1;  
e-mail: igor.kiselyov.igor@yandex.ru*

Целью данной работы является изучение влияния отношения кислорода к фтору (O--F) на кристаллическую структуру и электрохимические свойства новых фторидофосфатов на основе ванадия типа КТР в качестве катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов.

The purpose of this work is to study the influence of oxygen-to-fluorine (O-to-F) ratio on the crystal structure and electrochemical properties of new КТР-type vanadium-based fluoride phosphates as positive electrode materials for sodium-ion batteries.

Широкое использование литий-ионных аккумуляторов[1] неизбежно приводит к нехватке основных ресурсов, что подталкивает нас к поиску альтернатив. Среди них перспектива Na-ионных аккумуляторов представляется наиболее реализуемой. Основные усилия направлены на увеличение удельной энергии аккумулятора, что достигается двумя способами: за счет увеличения рабочего напряжения отдельного элемента (потенциала катодного материала) и/или за счет увеличения количества накопленного электрического заряда (удельная емкость, которая также в основном ограничена катодным материалом). Фосфаты на основе ванадия со структурой типа КTiOPO<sub>4</sub>-(КТР)[2] рассматриваются как перспективный класс высокоэнергетических катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов. Впечатляющий индуктивный эффект фосфатных анионных групп обеспечивает увеличение потенциала электрода. Кроме того, присутствие фтора обеспечивает дополнительное повышение потенциала из-за самой высокой электроотрицательности. Тем не менее, фтор имеет ряд недостатков, таких как его токсичность.

В ходе двухстадийного синтеза были получены однофазные кислородзамещенные фторидофосфаты[3,4] типа КТР на основе ванадия с четырьмя различными соотношениями O-F. Сначала был получен

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №20-73-10248.

аммонийсодержащий прекурсор гидротермальным способом. Затем  $\text{NH}_4^+$  заменяли на  $\text{Na}^+$  в ходе реакции ионного обмена с глутаматом натрия при низких температурах. Наконец, проводящий слой на частицах материалов был создан путем пиролиза полиакрилонитрила (PAN) при повышенных температурах. Морфология и распределение частиц по размерам синтезированных образцов были охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Уточнение параметров элементарной ячейки для структуры материалов проводилось методом Ле-Бейля с использованием GSAS-II и Jana-2006. Рассчитанные параметры хорошо согласуются с ожидаемой консистенцией твердого раствора. Полнота реакции ионного обмена была доказана с помощью ИК-спектроскопии. Никаких сигналов катиона аммония в характерных областях обнаружено не было. Электрохимические свойства электродных материалов на основе фторидофосфатов с различным соотношением O к F были протестированы методом гальваностатического циклирования в диапазоне потенциалов 2,0-4,5 В по отношению к  $\text{Na}^+/\text{Na}$ [5].

#### Литература:

1. D. Linden, Handbook of batteries. McGraw-Hill. – P. 1.3-1.5 (1995).
2. S. S. Fedotov *et al.*, Reversible facile  $\text{Rb}^+$  and  $\text{K}^+$  ions de/insertion in a  $\text{KTiOPO}_4$ -type  $\text{RbVPO}_4\text{F}$  cathode material. J. Mater. Chem. A – V. 6, №29 – P. 14420-14430 (2018).
3. T. Jin *et al.*, Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries. Chem. Soc. Rev. – V. 49, №8 – P. 2342-2377 (2020).
4. T. Chen *et al.*, Oxide cathodes for sodium-ion batteries: Designs, challenges, and perspectives. Carbon Energy (2022).
5. C. Vaalma *et al.*, A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. Nat. Rev. Mater. – V. 3, №4 – P. 1-11 (2018).

УДК 544.653; 621.355

**КОМПОЗИТ Ge-Co-P – НОВЫЙ АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ<sup>1</sup>****Ковтушенко Е.В.<sup>1,2</sup>, Ли С.А.<sup>1,2</sup>, Кулова Т.Л.<sup>1</sup>, Скундин А.М.<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)

Методом электрохимического катодного осаждения из водного раствора были изготовлены образцы Ge–Co–P. Данная система способна обратимо внедрять ионы лития и натрия с удельной емкостью до 855 и 460 мАч/г соответственно. Основное преимущество системы заключается в их отличной циклируемости.

Nanostructure composites Ge–Co–P were manufactured via electrolysis of aqueous electrolyte. Such composites are able to reversible insertion of lithium and sodium with specific capacity up to 855 and 460 mAh/g, respectively. The main advantage of the composites consists in their excellent cycleability.

За последние 20 лет существенно активизировалась разработка натрий-ионных аккумуляторов, что определяется широкой распространенностью натрия и сравнительно низкими ценами на сырье. И сейчас важно найти материал, стабильно работающий как в литиевой, так и в натриевой системе для того, чтобы повысить конкурентоспособность новых аккумуляторов против уже стабильно работающих литий-ионных аналогов. В настоящей работе представлены данные о трехкомпонентной системе Ge–Co–P, касающиеся ее поведения в качестве отрицательных электродов (анодов) для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Наноструктурные композиты Ge–Co–P состава  $\text{CoGe}_2\text{P}_{0.1}$  были исследованы с помощью рентгенофлуоресцентного, рентгеноструктурного, электронно-дисперсионного анализов, а также методом сканирующей электронной микроскопии.

Электрохимические измерения проводились в трехэлектродных ячейках, содержащих: рабочий электрод ( $\text{CoGe}_2\text{P}_{0.1}$ ) размером  $1 \text{ см}^2$ , противоэлектрод и электрод сравнения. Последние были изготовлены из металлического лития или натрия, накатанных на никелевую сетку. Электроды разделялись сепаратором из полипропилена. Все операции по сборке ячеек и заливке их электролитом проводили в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона. В качестве электролитов использовались 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбонат – диметоксиэтан (7:3) или 1 М  $\text{NaClO}_4$  в смеси пропиленкарбонат – этиленкарбонат (1:1). Содержание воды в обоих

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-13-00160).

электролитах, измеренное методом кулонометрического титрования по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 15 ppm.

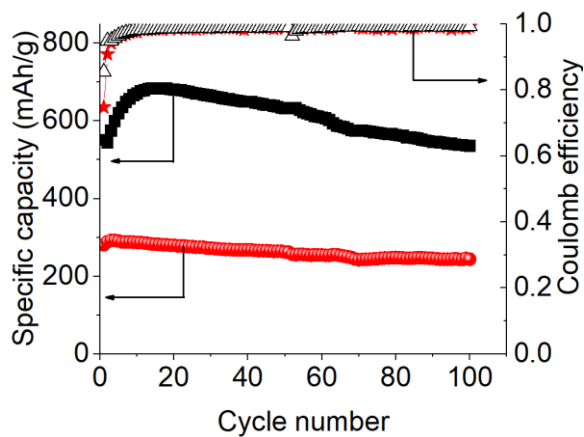


Рис. 1. Зависимость емкости от плотности тока для экстракции лития (черные точки) и натрия (красные точки) при длительном циклировании при плотности тока 400 мА/г.

Несмотря на довольно низкое содержание фосфора, электрохимическое поведение композитов CoGe<sub>2</sub>P<sub>0.1</sub> отличается от поведения CoGe<sub>2</sub> и фосфидов германия. Композиты CoGe<sub>2</sub>P<sub>0.1</sub> способны к обратимому внедрению лития и натрия с удельной емкостью до 855 и 460 мАч/г соответственно и могут рассматриваться как перспективный материал для литий-ионных и особенно натрий-ионных аккумуляторов.

Измерения удельной емкости наноструктур CoGe<sub>2</sub>P<sub>0.1</sub> проводились в гальваностатическом (зарядно-разрядные кривые) и потенциодинамическом (циклические вольтамперограммы) режимах. Плотности тока при гальваностатических экспериментах варьировали от 15 до 400 мА/г, скорости развертки потенциала при циклической вольтамперометрии составляли 0,05, 0,1 и 0,2 мВ/с. Пределы циклирования составляли 0,01–3,0 В.

УДК 544.653

**ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЕРМАНИЕВЫХ АНОДОВ В НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ<sup>1</sup>****Кудряшова Ю.О.<sup>1</sup>, Гаврилин И.М.<sup>2</sup>, Кулова Т.Л.<sup>1</sup>, Скундин А.М.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Россия 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина 1  
e-mail: [Yulia.kudryashova@mail.ru](mailto:Yulia.kudryashova@mail.ru)

Слои германиевых нановолокон были синтезированы методом электрохимического осаждения Ge из водных растворов GeO<sub>2</sub>. Результаты исследований германиевых анодов показали, что добавка ВК в электролит позволяет уменьшить необратимую емкость и повысить стабильность циклирования.

Layers of germanium nanowires were synthesized by electrochemical deposition of Ge from aqueous solutions of GeO<sub>2</sub>. The results of studies of germanium anodes have shown that the addition of VC to the electrolyte can reduce the irreversible capacity and increase the stability of cycling.

Испытания анодов на основе нитевидных наноструктур германия в натрий-ионных аккумуляторах показали, что в электролите состава 1М NaClO<sub>4</sub> в смеси этиленкарбонат (ЭК) – пропиленкарбонат (ПК) в соотношении 1:1 не смотря на достигнутую емкость (590 мАч/г) присутствует большая необратимая емкость и отсутствует стабильность при циклировании [1]. Это объясняется формированием дефектного твердоэлектролитного слоя (SEI) на поверхности электрода после первого цикла разряд/заряд, а также морфологией выращенных нанонитей.

Для модификации SEI использовалась добавка 2 масс. % винилкарбоната (ВК) в натрийсодержащий электролит. Эта добавка позволила получить правильные пластичные нанонити германия с отсутствием в них трещин. Формирование пассивной пленки в таком электролите проходит более планомерно и завершается к 10-му циклу разряда/заряда, а также характеризуется более тонким сформированным твердоэлектролитным слоем.

После проведения гальваностатических испытаний было установлено, что германиевые аноды в электролите состава 1М NaClO<sub>4</sub> в ЭК-ПК (1:1) + 2 масс. % ВК способны обратимо циклироваться вплоть до 120 циклов и не сильно при этом деградировать, что подтверждается падением емкости с 300 мА/ч до 260 мА/ч с 50 по 120 цикл соответственно.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-79-10312.

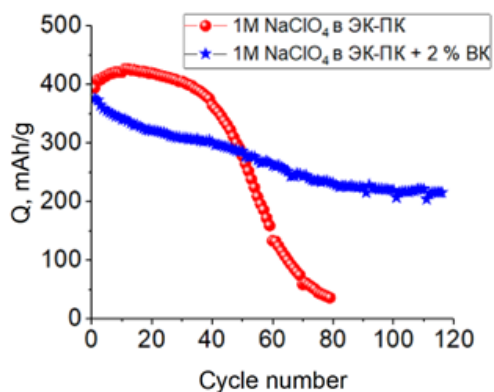


Рис. 1. Изменение разрядных удельных емкостей германиевых анодов в электролитах состава 1М NaClO<sub>4</sub> в ЭК-ПК (1:1) и 1М NaClO<sub>4</sub> в ЭК-ПК (1:1) + 2 масс. % ВК. Ток 125 мА/г.

При циклировании в электролите без добавки ВК регистрировали увеличение емкости на первых циклах, что объясняется растрескиванием нановолокон Ge и, как следствие, увеличением активной площади поверхности германия. При дальнейшем циклировании регистрировали резкое падение емкости, что связано с разрушением волокон германия (Рис.1).

Энергоемкость макета аккумулятора системы NaMn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> / Ge составила 150 Втч/кг, а среднее напряжение 2 В, что позволяет данной системе конкурировать с аналогами.

### Литература

1. Lebedev E.A., Gavrilin I.M., Kudryashova Y.O., Martynova I.K., Volkov R.L., Kulova T.L., Skundin A.M., Borgardt N.I. and Gavrilov S.A. // Batteries. 2022. Vol. 8, no. 9. – Article 109.

УДК 544.65

## ПЕРФТОРСУЛЬФОКИСЛОТНАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С КАТОДАМИ S/C<sup>1</sup>

**Ли С.А.<sup>1,2</sup>, Ковтушенко Е.В.<sup>1,2</sup>, Кулова Т.Л.<sup>1,2</sup>, Скундин А.М.<sup>1,2</sup>**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

*<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)*

Получен полимерный электролит на основе мембран Nafion-117 в форме Li<sup>+</sup> с интеркалированными смесями растворителей 1,3-диоксолан-диметоксиэтан (ДОЛ-ДМЭ). Аккумулятор Li-S с использованием мембраны демонстрирует значительно повышенную циклируемость.

Polymer electrolyte based on Nafion-117 membranes in the Li<sup>+</sup> form with intercalated 1,3-dioxolane-dimethoxyethane solvent mixtures (DOL-DME) has been obtained. The Li-S battery with the use of membrane exhibits significantly enhanced cyclability.

В данной работе оценивается влияние замены жидкого электролита и сепаратора из полипропилена (ПП) на полимерную мембрану Nafion-117, переведённую в литиевую форму и интеркалированную смесью растворителей 1,3-диоксолан-диметоксиэтан (ДОЛ-ДМЭ).

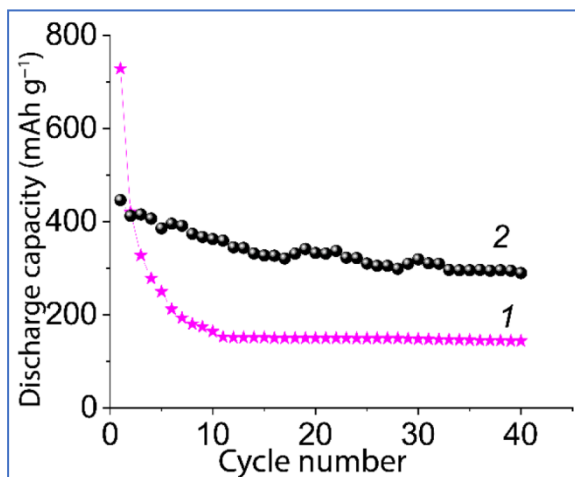


Рис. 1. сравнение разрядной емкости композита S/C в ячейке с сепаратором ПП (1) и мембраной (2).

значение составляет примерно 81%.

Из этого следует, что использование полимерной мембраны Nafion-117 в Li<sup>+</sup> форме позволит значительно улучшить циклируемость литий-серного аккумулятора.

На рисунке 1 показано сравнение зависимостей разрядной ёмкости от номера цикла ячейки с рабочим электродом из S/C композита с сепаратором из ПП и полимерной мембраной. Пусть разрядная ёмкость ячейки с сепаратором из ПП значительно выше, чем у ячейки с мембраной, однако она сильно уступает в стабильности. Уже после 10 цикла сохраняемость ёмкости ячейки с сепаратором из ПП составила лишь 22% в то время, как у ячейки с полимерной мембраной это

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 544.6.018.47-036.5

СИСТЕМЫ ДЛЯ ЗАПАСАНИЯ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ  
ОЛИГОСУЛЬФИДНЫХ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Мурадян С.А., Кривобородов Е.Г., Тарасова Н.П.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Мясницкая площадь, 9, стр. 6;**e-mail: [ololomg16@gmail.com](mailto:ololomg16@gmail.com)*

В статье показана возможность использования продукта реакции диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей и серы в качестве компонента энергозапасующих систем, основанных на свойствах полисульфидных олигомеров. Большая часть исследования посвящена определению основных характеристических полисульфидных олигомеров, полученных в различных растворителях.

The article shows the possibility of applying the fundamental properties of the reaction product of dimethylphosphate-containing ionic liquids and sulfur for use as a component of energy-saving systems based on the properties of polysulfide oligomers. Most of the research was aimed at determining the main characteristics of the polysulfide oligomers obtained, variations in the use of various solvents to obtain the desired results.

Целью данной работы являлось определение возможности применения (фосфоноокси)олигосульфанида 1,3-диметилмидазолия как компонента химического источника тока.

Задачи работы: выбор основных и вспомогательных компонентов системы; подбор методов определения характеристик полученной системы; синтез диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия.

В работе использована ионная жидкость диметилфосфат 1,3-диметилимидазолия, синтез которой проходил по схеме 1. Для этого в круглодонной колбе объемом 250 мл растворяли 25 мл 1-метилимидазола (х.ч., Sigma Aldrich) в 100 мл дистиллированной воды, затем в полученный раствор в эквимолярном количестве (35 мл) приливали триметилфосфат (х.ч., Sigma Aldrich). Полученный раствор нагревали до 80 °С и перемешивали в течение 5 ч, после чего сушили под вакуумом в течение 12 ч для удаления воды из полученного продукта.

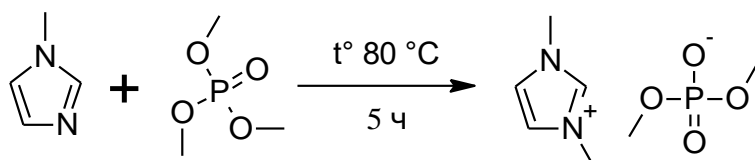


Схема 1. Синтез диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия.

В концентрированный раствор элементарной серы (х.ч., «Реахим») в бензоле (конц. = 0,0178 г/мл) добавляли 0,5 мл приготовленного по схеме 1



диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия и оставляли перемешиваться в течение 30 мин, после чего система отстаивалась ещё 15 мин. После этого на дне реакционной системы скапливался более плотный продукт реакции серы с диметилфосфатом 1,3-диметилимидазолия – (фосфонокси-)олигосульфанид 1,3-диметилмидазолия. Далее виалу с реакционной системой помещали в центрифугу, после чего полученный продукт выделяли с помощью делительной воронки.

Строение полученного (фосфонокси-)олигосульфанида 1,3-диметилмидазолия было установлено с помощью комплекса методов физико-химического анализа, включавшего ЯМР на ядрах  $H^1$ ,  $C^{13}$ ,  $N^{15}$ ,  $O^{17}$ ,  $P^{31}$ , MS-VP, MALDI-TOF [1-3].

Ранее на кафедре ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития» РХТУ имени Д. И. Менделеева было продемонстрировано, что ионные жидкости, содержащие диалкилфосфат-анион, способны вступать во взаимодействие с элементарной серой по механизму нуклеофильной атаки атома кислорода диалкилфосфат-аниона по циклу  $S_8$  (схема 2), тем самым переводя серу в активную форму с образованием (фосфонокси)олигосульфанидного аниона, содержащего последовательность из атомов серы с отрицательным локализованным зарядом на конце цепи.

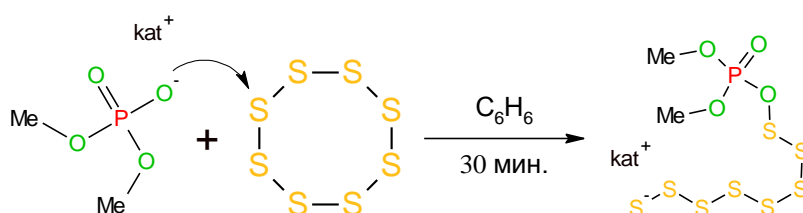


Схема 2. Реакция диалкилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементарной серой

При этом противоион в виде элементарного органического катиона остается неизменным и не принимает участия в реакции. В нескольких предыдущих работах авторов было показано, что диметилфосфатсодержащие ионные жидкости, такие как диметилфосфат 3-*n*-бутилметилфосфония [1,2] и диметилфосфат 1,3-диметилимидазолия [3,4], вступают во взаимодействие с элементарной серой в среде бензола при комнатной температуре по схеме 2, приведенной выше. В дальнейшем с помощью квантово-химического моделирования было определено, что в данном процессе противоионом в диметилфосфатсодержащей ионной жидкости может также выступать катион аммония.

Позднее было показано, что образующийся в ходе описываемой реакции (фосфонокси-)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия обладает выраженными нуклеофильными свойствами за счет наличия локализованного отрицательного заряда на конце олигосульфидной цепи ( $OS_nS^-$ ). Это обстоятельство было подтверждено в ряде работ по

исследованиям возможности использования (фосфонокси-)олигосульфанидов в синтезе полимеров различной структуры, в которых это ионное соединение выступало в качестве инициатора полимеризации электронодефицитных мономеров [5-7] или основы сшивающего агента, в том числе за счет способности к гомолизу S-S связей в различных средах [7], при синтезе гидрогелей [8].

В ходе экспериментальных изысканий было обнаружено, что (фосфонокси-)олигосульфаниды проявляют и основные свойства, выражающиеся, например, в высокой реакционной способности по отношению к веществам с различной кислотностью (с рКа до 16). Это наблюдение в совокупности с результатами предыдущих исследований свидетельствует о высокой подвижности аниона с S<sup>-</sup> на конце, а также высокой полярности (фосфонокси-)олигосульфанидов, что, вероятно, может считаться конкурентными преимуществами таких соединений при поиске новых материалов в целях модернизации технологии металл-серных аккумуляторов.

#### Литература

1. N. Tarasova, Y. Mezhuev, A. Zanin, E. Krivoborodov, Dokl. Chem., 2019, 484, 8; DOI:10.1134/S0012500819010051.
2. N. Tarasova, E. Krivoborodov, A. Zanin, Y. Mezhuev, Pure Appl. Chem., 2019, 93, 29; DOI: 10.1515/pac-2019-0804.
3. N. Tarasova, E. Krivoborodov, A. Egorova, A. Zanin, L. Glukhov, I. Toropygin, Y. Mezhuev, Pure Appl. Chem., 2020, 92, 1297; DOI: 10.1515/pac-2019-1211.
4. N. Tarasova, A. Zanin, E. Krivoborodov, Y. Mezhuev, RSC Adv., 2021, 11, 9008; DOI: 10.1039/D0RA10507D.
5. N. Tarasova, A. Zanin, E. Krivoborodov, M. Motyakin, I. Levina, V. Dyatlov, I. Toropygin, V. Dyakonov, Y. Mezhuev, Green Chem. Lett. Rev., 2021, 14, 435; DOI: 10.1080/17518253.2021.1926550.
6. N. Tarasova, E. Krivoborodov, A. Zanin, A. I. Toropygin, E. Pascal, V. Dyatlov, Y. Mezhuev, Macromol. Res. 2021, 29, 847; DOI:10.1007/s13233-021-9104-6 N.
7. Tarasova, A. Zanin, E. Krivoborodov, I. Toropygin, E. Pascal, Y. Mezhuev, Polymers, 2021, 13, 1806; DOI: 10.3390/polym13111806.
8. N. Tarasova, E. Krivoborodov, A. Zanin, E. Pascal, I. Toropygin, A. Artyukhov, S. Muradyan, Y. Mezhuev, Gels, 2022, 8, 136; DOI: 10.3390/gels8020136.

УДК 544

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АНОДНОГО ПРОТОЧНОГО ПОЛЯ В  
ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ С ПРОТОННООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ<sup>1</sup>****Панкин А.С.<sup>1,2</sup>, Герасимова Е.В.<sup>1</sup>, Левченко А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Россия 142432, Московская обл., г.о. Черноголовка,  
г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д.1;

<sup>2</sup>МФТИ, Россия 141701, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9  
e-mail: [pankin.as@phystech.edu](mailto:pankin.as@phystech.edu)

В работе исследовано влияние конфигурации анодных каналов на работу электролизера с протоннообменной мембраной методом компьютерного моделирования в программе COMSOL Multiphysics®. Построена 3D-модель анодных каналов, учитывающая двухфазный транспорт в проточном поле. Изучено влияние геометрии проточного поля, скорости потока воды, гравитации на долю кислорода в каналах.

In this work we studied the influence of the configuration of anode channels on the operation of an electrolyzer with a proton exchange membrane by computer simulation in the COMSOL Multiphysics program. 3D model of the anode channels was constructed, taking into account two-phase transport in the flow field. The influence of the flow field geometry, water flow velocity, gravity on the oxygen fraction in the channels has been studied.

Водород является перспективным энергоносителем и значительно улучшает КПД энергетических систем. Его можно получить в эффективных системах взаимодействия возобновляемых источников энергии и твёрдополимерных электролизёров. Твёрдополимерный электролизер - электрохимическое устройство с протонообменной мембраной, разделяющей анодное и катодное полупространство, использующее электричество для получения водорода и кислорода путем электролиза воды. Чаще всего в устройствах такого типа вода подается на анод – электрод, на котором происходит выделение кислорода. Так как вода является исходным веществом в электрохимической реакции, от ее концентрации на поверхности катализатора зависят характеристики всего устройства. Плохой отвод кислорода, образующегося в результате реакции, может сильно затруднить подвод воды к каталитическому слою. Для изучения влияния конструкции электролизной ячейки на работу электролизера целесообразно проводить программное моделирование. Данный подход может помочь оценить влияние конструкции каналов, сравнить их между собой и выбрать оптимальные модели для практических опытов, что и являлось целью настоящей работы.

В данной работе в программном обеспечении COMSOL Multiphysics® построены 3D-модели анодной проточной зоны электролизной ячейки различной геометрии, учитывающие двухфазный

---

<sup>1</sup> Работа выполнена по теме Государственного задания (№ АААА-А19-119061890019-5).

транспорт. Подвод кислорода в анодные каналы обеспечивался путем преобразования воды в результате электрохимической реакции пропорционально заданной плотности тока  $1 \text{ A/cm}^2$ . В работе исследовалось влияние геометрии проточного поля (колончатые каналы с круглыми и шестиугольными колоннами и просечно-вытяжная сетка), геометрии активной области мембранно-электродного блока, гравитации, потока воды (через стехиометрический коэффициент пропорционально плотности тока) на долю кислорода в анодных каналах.

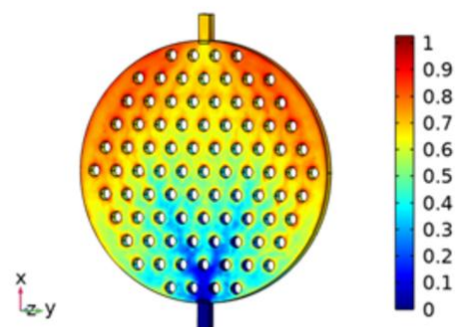


Рис. 1. Распределение доли кислорода по объему анодного проточного поля.

На рисунке 1 изображено распределение доли кислорода в трехмерной модели с анодными каналами колончатого типа. Показана плоскость контакта анодных каналов пористого титанового слоя для обнаружения зон, в которых кислород плохо отводится или застаивается, снижая эффективность электролизера. Круглая геометрия активной зоны показала лучшее распределение потоков воды в

объеме модели и отсутствие мест скопления газообразного кислорода в углах активной области. Данная геометрия активной области увеличивает равномерность подвода воды к зоне электрохимической реакции. Варьируя скорость потока воды на входе в активную зону, была составлена зависимость доли кислорода для моделей с различными конфигурациями анодных каналов. Показано, что низкие скорости потока воды не обеспечивают достаточный отвод кислорода из каналов, в то время как высокие скорости потока позволяют достичь значений усредненной по объему доли кислорода  $0.4 - 0.2$ . При сравнении результатов моделирования каналов колончатого типа и просечно-вытяжной сетки следует, что при больших потоках воды просечно-вытяжная сетка обеспечивает меньшую долю кислорода в каналах, что положительно влияет на работу электролизера. Положение в пространстве мембранно-электродных блоков моделировалось варьированием направления гравитации. В работе показано, что при горизонтальном расположении мембранно-электродных блоков приемлемый отвод кислорода достигается только с высокими скоростями потока. В то время как при низких скоростях потока эффективно электролизер может работать лишь при вертикальном положении мембранно-электродного блока с нижним подводом воды и расположением выхода из анодной области сверху.

УДК 577.352.335

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГИХ ПАРАМЕТРОВ ЛИПИДНЫХ  
МЕМБРАН ПУТЕМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ  
СИМУЛЯЦИЙ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ВНЕШНЕМ ДАВЛЕНИИ<sup>1</sup>****Пинигин К.В.**

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

Разработан молекулярно-динамический метод определения упругих параметров липидных мембран. Метод основан на измерении профилей латерального давления при различных внешних давлениях, прикладываемых к плоской мембране, и позволяет определять собственные упругие параметры многокомпонентных мембран.

An *in silico* method for determining the elastic parameters of lipid membranes has been developed. The method is based on the measurement of lateral pressure profiles at various external pressures and enables the determination of intrinsic elastic parameters of multicomponent lipid membranes.

Липидные мембраны являются неотъемлемой частью живых клеток, представляя собой тонкие бислоенные плёнки из липидных молекул, формирующие замкнутые оболочки, которые служат границей для клеток и их органелл. Множество клеточных процессов сопряжены с деформациями липидных мембран: слияние и деление, мембранно-опосредованное взаимодействие мембранных включений, липид-белковое взаимодействие, образование пор и прочие. Во всех этих случаях упругие параметры липидного бислоя играют ключевую роль в описании деформаций, так как упругие параметры определяют энергетические барьеры и характерные времена протекания данных процессов.

Биологические мембраны являются многокомпонентными системами, что позволяет клеткам, варьируя концентрацию тех или иных липидов, изменять упругие характеристики мембран и таким образом регулировать протекание процессов, сопряжённых с деформациями мембран. По этой причине, особый интерес представляют упругие параметры многокомпонентных липидных мембран.

С развитием молекулярной динамики, было предложено множество вычислительных методов для определения упругих параметров липидных мембран. Тем не менее, существуют сложности с применением имеющихся методов к многокомпонентным мембранам из-за эффекта сопряжения липидного состава и кривизны. При использовании методов, в которых задействованы искривлённые липидные мембраны, данный

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-24-00661).

эффект приводит к перераспределению липидов в области с предпочтительной кривизной, что затрудняет определение собственных упругих параметров, соответствующих отсутствию перераспределения липидных молекул.

В данной работе, обобщён и усовершенствован молекулярно-динамический метод определения упругих параметров липидных мембран, разработанный в работе [1] и основанный на измерении профиля латерального давления в липидном бислое при различных латеральных натяжениях, прикладываемых к плоским бислойным мембранам. Так как в данном методе рассматривается плоская конфигурация липидных мембран, в системе отсутствует перераспределение липидов. По сравнению с работой [1], вместо локальной несжимаемости рассмотрен более общий случай глобальной несжимаемости липидных мембран, что позволило впервые определить локальный коэффициент Пуассона из функциональной зависимости профиля латерального давления от изотропного давления внешней среды. С помощью локального коэффициента Пуассона определена функция соответствия между точками профилей латерального давления, отвечающих различным латеральным натяжениям. Кроме того, найдена значительная поправка к теоретическому результату работы [1] для локального модуля растяжения-сжатия, без учета которой возникает существенная систематическая ошибка в определяемых упругих параметрах. Показано, что возможно существенное упрощение метода работы [1] путем вычисления производных от моментов локального натяжения по растяжению вместо расчета локального модуля растяжения-сжатия. Также получена аналитическая зависимость между модулем гауссовой кривизны и модулем изгиба. Предложенный метод применён к однокомпонентным мембранам из дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ) и диолеоилфосфатидилхолина (ДОФХ), а также двухкомпонентным мембранам из смеси ДОФХ и ДПФХ. Получены следующие упругие параметры данных мембран: монослойные модули изгиба и растяжения-сжатия, спонтанная кривизна, положение нейтральной поверхности и локальный коэффициент Пуассона. Показано, что зависимость модуля изгиба двухкомпонентной мембраны из ДОФХ и ДПФХ от концентрации ДОФХ и ДПФХ не описывается классическими соотношениями для многокомпонентных мембран.

### Литература

1. *Campelo, F., Arnarez, C., Marrink, S.J., Kozlov, M.M.* // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2014. 208. С. 25–33.

УДК 544.653.3

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА МАТЕРИАЛАХ СО СТРУКТУРОЙ РУДДЕСДЕНА-ПОППЕРА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ <sup>1</sup>****Синицын П.А., Кузнецов В.В., Левченко С.В.**

*Сколковский институт науки и технологий,  
Россия 121205, г. Москва, Большой бульвар, д.30, стр. 1;  
Центр энергетических наук и технологий  
e-mail: [Pavel.Sinitsyn@skoltech.ru](mailto:Pavel.Sinitsyn@skoltech.ru)*

В данной работе была изучена электрокаталитическая активность соединений со структурой Руддлесдена-Поппера  $\text{LaSrM}^{1-x}\text{M}^2_x\text{O}_4$  ( $\text{M}^1, \text{M}^2 - \text{Fe, Co, Ni}$ ), полученных с помощью ультразвукового спрей-пиролиза, в реакции выделения кислорода. Обнаружено, что образец состава  $\text{LaSrNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$  является наиболее активным среди изученных материалов.

In this work, the electrocatalytic activity of compounds with the structure of Ruddesden-Popper  $\text{LaSrM}^{1-x}\text{M}^2_x\text{O}_4$  ( $\text{M}^1, \text{M}^2 - \text{Fe, Co, Ni}$ ) obtained by ultrasonic spray pyrolysis in oxygen evolution reaction was studied. It was found that the  $\text{LaSrNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$  composition is the most active among the studied materials.

Фазы оксида переходных металлов Руддлесдена-Поппера (РП) с общей формулой  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  являются универсальными функциональными материалами, которые могут включать в себя большое разнообразие составов без ущерба для структурной стабильности. Замещения в А и В позициях позволяют точно контролировать функциональные свойства этих материалов. Это открывает широкие возможности для рационального кристаллографического дизайна. В частности, было продемонстрировано, что некоторые из этих материалов являются эффективными и стабильными катализаторами электрохимической реакции выделения кислорода (РВК) - одного из ключевых процессов в электролизерах.

Целью этой работы было получение ряда фаз Руддлесдена-Поппера  $\text{LaSrM}^{1-x}\text{M}^2_x\text{O}_4$  ( $\text{M}^1, \text{M}^2 - \text{Fe, Co, Ni}$ ) из водных растворов нитратов металлов с помощью метода ультразвукового спрей-пиролиза (УСП) и характеристика их электрокаталитической активности в РВК.

Было обнаружено, что фазовая чистота образцов, синтезированных методом УСП, выше по сравнению с образцами, полученными твердофазным синтезом или осаждением из водных растворов с последующим прокаливанием, которые использовались в предыдущих исследованиях перовскитных систем [1]. Получение оксидов непосредственно из жидкой фазы повышает равномерность распределения

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-13-00419.

катионов металлов и позволяет избежать дальнейшего прессования на стадии отжига.

На дифрактограммах полученных материалов отсутствуют пики примесных фаз (рис. 1а). Рефлексы синтезированных РП-фаз хорошо совпадают с рентгенограммой из базы данных JCPDS (#01-075-5726) и отвечают слоистой структуре с пространственной группой  $I_{4/mmm}$  после замещения различными переходными металлами в В-позиции. Однако точные положения наиболее интенсивных пиков ( $31,7\text{--}33,1^\circ$  угла  $2\theta$ ) немного отличаются для  $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ ,  $\text{LaSrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  и  $\text{LaSrCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ , вероятно, из-за разницы в ионных радиусах  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0,645 \text{ \AA}$ ),  $\text{Co}^{3+}$  ( $0,615 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Ni}^{3+}$  ( $0,60 \text{ \AA}$ ).

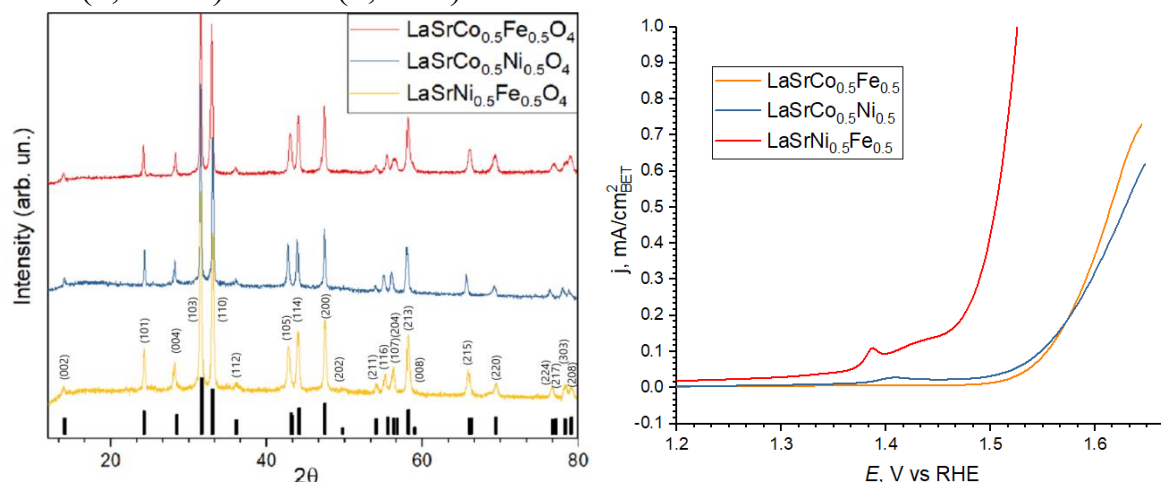


Рис.1. А – Рентгенограммы соединений, полученных методом УСЦ, после отжига при  $850^\circ\text{C}$  в течение 12 часов. Б – линейные вольтамперограммы (анодные сканы) полученных катализаторов на ВДЭ в области потенциалов начала выделения кислорода. Скорость вращения - 1600 об/мин, раствор – 5 М КОН, скорость развертки потенциала 10 мВ/с

Обнаружено, что оксиды  $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  (LSNF) достаточно активны в РВК в 5 М растворе КОН: плотность тока при перенапряжении 0,27 В составляет  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  истинной поверхности, что сопоставимо с активностью благородных металлов [2].

Более того, установлено, что при потенциале 1.55 В (ОВЭ) плотность тока значимо не изменяется в течение 2 ч в условиях потенциостатического эксперимента. Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать предварительные выводы о перспективности полученных катализаторов для применения в щелочных электролизерах.

### Литература

1. Bhowmick S., Dhankhar A., Sahu T.K., Jena R., Gogoi D., Peela N.R., Ardo Sh. Qureshi M., Low Overpotential and Stable Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction Utilizing Doped Perovskite Oxide,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , Modified by Cobalt Phosphate // ACS Appl. Energy Mater. 2020, 1279–1285.
- Zagalskaya A., Alexandrov V. Role of Defects in the Interplay between Adsorbate Evolving and Lattice Oxygen Mechanisms of the Oxygen Evolution Reaction in  $\text{RuO}_2$  and  $\text{IrO}_2$  // ACS Catal. 2020, 10, 3650–3657.



УДК 544.653.3

**ВЛИЯНИЕ pH ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ И ГЛЮКОНОВОЙ КИСЛОТЫ****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)

Исследован процесс электроокисления глюкозы и глюконовой кислоты на дисперсном катализаторе, включающем наночастицы золота и углеродные нанотрубки, в растворах с разными значениями pH. Определены оптимальные значения pH раствора и концентрации реагентов для эффективного их окисления.

The electrooxidation of glucose and gluconic acid on a disperse catalyst containing gold nanoparticles and carbon nanotubes in solutions with different pH values has been studied. The optimum pH values of the solution and concentrations of reagents for their efficient oxidation were determined.

Актуальность данной работы заключается в том, что в процессе электроокисления глюкозы можно получить не только электрическую энергию, но и глюконовую кислоту, которая широко применяется в пищевой и фармацевтической промышленности. Глюконовая кислота также может быть окислена до глюкаровой кислоты. Анализ большого количества исследований электроокисления глюкозы на электрокатализаторах, включающих металлические наночастицы: Au, Pt, Pd, оксиды Ni, Co, Mn и Ru в щелочных средах представлен в работе [1]. Среди всех указанных металлов золото обладает наибольшей активностью в реакции электроокисления глюкозы в щелочных средах [1]. Это связано со свойствами глюкозы. В щелочных средах большая часть глюкозы (64 %) находится в наиболее активной форме [2], способной к окислению [3].

Целью работы является определение влияния pH раствора на процессы электроокисления глюкозы и глюконовой кислоты, а также оптимальных концентраций компонентов. В качестве катализатора использовали нанодисперсную систему (Au/УНТ<sub>NaOH+N</sub>), синтезированную боргидридным методом на углеродных нанотрубках (УНТ), допированных азотом. Элементный состав поверхности катализатора исследовали методом РФЭС, на поверхности находится 3 ат. % Au при его массовом содержании 19.9 %, определённом спектрофотометрическим методом. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали в трёхэлектродной электрохимической ячейке (Ag, 25 °C) на стационарном дисковом электроде из изотропного пироуглерода с нанесённым дисперсным катализатором в растворах с разными значениями pH, в которых содержалась глюкоза (рис. 1а, в, д, кр. 2) или глюконовая кислота (рис. 1б, г, е, кр. 2), соответственно.

На фоновых кривых (рис.1 кр. 1) в отсутствии реагентов при потенциалах 1.05 ÷ 1.1 В наблюдается область десорбции кислорода, по которой определяли величину электрохимически активной поверхности золота ( $20.43 \text{ м}^2 \cdot \Gamma_{\text{Au}}^{-1}$ ).

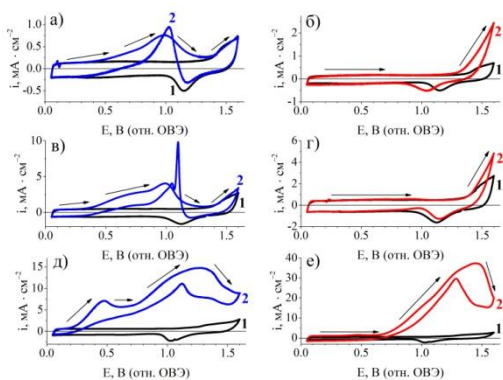


Рис. 1. ЦВА,  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  в растворах с различными значениями pH: б – а, г; 8 – в, г; 13 – д, е. Без реагентов (кр. 1); при концентрации глюкозы –  $0.075 \text{ М}$  (а, в, д, кр. 2) и глюконовой кислоты –  $0.02 \text{ М}$  (б, г, е, кр. 2).

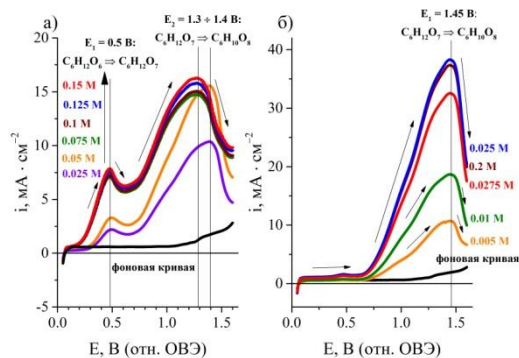


Рис. 2. Концентрационные зависимости для глюкозы (а) и глюконовой кислоты (б), pH 13,  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

электроны), который затем окисляется до глюкаровой кислоты (переносится 4 электрона) [2, 3].

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости для глюкозы (а) и глюконовой кислоты (б) при pH 13. Видно, что оптимальной концентрацией для окисления глюкозы является  $0.075 \text{ М}$  и для окисления глюконовой кислоты –  $0.02 \text{ М}$ . Это может быть связано с изменением физико-химических характеристик реагентов при изменении pH раствора.

### Литература

1. Ermete Antolini. External abiotic glucose fuel cells // Sustainable Energy Fuels. – 2021. – V5. – N 20. – P. 5038–5060. doi:10.1039/D1SE00727K.
2. Keiichi Kaneto, Sadahito Uto. Discharge capacity and energy density in gluconic acid and saccharides fuel cells // Chemical Letters. – 2022. – V. 51. – N 7. – P. 693–696. doi:10.1246/cl.220173.
3. Giulia Moggia, Jonathan Schalck, Nick Daems, Tom Breugelmans. Two-steps synthesis of D-glucaric acid via D-gluconic acid by electrocatalytic oxidation of D-glucose on gold electrode: Influence of operational parameters // Electrochimica Acta. – 2021. – V. 347. – P. 137852. doi:10.1016/j.electacta.2021.137852.

Показано (рис.1), что глюкоза окисляется при выбранных значениях pH: при pH 6 и 8 (рис. 1 а, в) при потенциале  $0.9 \text{ В}$  наблюдаются максимумы тока ( $0.76$  и  $4.05 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ), соответствующие окислению глюкозы до глюконовой кислоты. При pH 13 потенциал окисления глюкозы смещается в катодную сторону до  $0.5 \text{ В}$  и имеет более высокую плотность тока –  $7.07 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ . Увеличение плотности тока окисления глюкозы с ростом pH свидетельствует об ускорении реакции окисления в щелочных растворах. Глюконовая кислота окисляется только при pH 13 (рис. 1 е). Ток в максимуме составляет  $37.33 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  при потенциале  $1.45 \text{ В}$ . Вероятно, в щелочном электролите глюкоза окисляется до глюконовой кислоты с образованием глюконолактона (переносится 2

УДК 544.653

**СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ В АККУМУЛЯТОРАХ  
С ЖИДКИМ И ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ****Чиркова Е.В., Кулова Т.Л.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [kate.chirckova@yandex.ru](mailto:kate.chirckova@yandex.ru)*

Исследовано электрохимическое поведение слоистого оксида кобальта, никеля, алюминия ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , NCA) в литиевых аккумуляторах с жидким или полимерным электролитом. Установлено, что дополнительной причиной сильной деградации аккумулятора с полимерным электролитом является увеличение поляризации литиевого анода при циклировании.

The electrochemical behavior of layered oxide of cobalt, nickel, aluminum ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , NCA) in lithium batteries with liquid or polymer electrolyte has been studied. It has been established that an additional reason for the severe degradation of the battery with the polymer electrolyte is an increase in the polarization of the lithium anode during cycling.

С целью разработки пожаробезопасных литиевых аккумуляторов проведено сравнение циклирования литиевых аккумуляторов с катодами на основе с жидким и полимерным электролитами. В качестве положительного электрода (анода) использовали слоистый оксид кобальта, никеля, алюминия ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , NCA). В качестве жидкого электролита использовали 1М  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбонат (ПК)– диметоксиэтан (ДМЭ) (7:3). Полимерный электролит готовили по следующей методике: образцы мембраны Нафион-117 предварительно обрабатывали в 3% растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  при 60–80°C в течение 2 ч, промывали водой, затем выдерживали в 0.1 М  $\text{HCl}$  при 60–80°C в течение 1 ч и тщательно промывают водой. Для замещения подвижных протонов ионами лития образцы выдерживали в водно-спиртовом (1:1, по объему) 2 М растворе  $\text{LiOH}$  при 60–80°C в течение 2 ч, а затем тщательно промывали водой. Для удаления воды образцы сушили сначала при 60°C в течение 1 ч, а затем над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в эксикаторе в течение недели. Далее мембрану замачивали в безводной смеси ПК-ДМЭ (7:3). Таким образом, получали мембрану Нафион-117 в  $\text{Li}^+$  форме, интеркалированную смесью ПК-ДМЭ.

Циклирование литиевых аккумуляторов проводили при плотности тока 20 мА/г. В обоих случаях регистрировали падение емкости NCA при циклировании, которое в случае аккумулятора с полимерным электролитом существенно превышало деградацию при циклировании в аккумуляторе с жидким электролитом. Так деградация аккумулятора с жидким электролитом составила 0.2 % за цикл, в то время как деградация аккумулятора с полимерным электролитом превысила 0.8% за цикл. Эксперименты по циклированию литиевых анодов в контакте с полимерным электролитом и в жидком электролите показали, что дополнительной причиной сильной деградации NCA в аккумуляторе с полимерным электролитом является увеличение поляризации литиевого анода при циклировании.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### «ОБЪЕДИНЕННАЯ СЕКЦИЯ КАНДИДАТОВ НАУК»

ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА Pd-Mo,  
ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ

*Жуликов В.В., Кузнецов В.В., Подловченко Б.И.* ..... 8

СБОРКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ ОКТАЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНА И  
ЕГО ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА НА ПОВЕРХНОСТИ  
ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖЕК

*Ермакова Е.В., Арсланов В.В., Бессмертных-Лемен А.Г.* ..... 10

ТИТАНАТ ЛИТИЯ ДОПИРОВАННЫЙ НЕОДИМОМ КАК  
АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

*Кузьмина А.А., Кулова Т.Л., Корнев П.В., Кошель Е.С.* ..... 12

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМИЧЕСКАЯ  
УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ U(VI) И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ  
ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

*Неволин Ю.М., Крот А.Д., Гербер Е.А., Аверин А.А., Тригуб А.Л.,  
Бессонов А.А., Григорьев М.С., Федосеев А.М.* ..... 13

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ И СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ:  
НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

*Семилетов А.М.* ..... 15

СТРУКТУРНАЯ И РЕЛАКСАЦИОННАЯ  
МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

*Шатохина С.А., Ломовской В.А.* ..... 17

### СЕКЦИЯ

#### «ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОБЛАСТИ ЛОКАЛЬНОЙ НЕУПРУГОСТИ  
В ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНЕ

*Ломовской В.А., Шатохина С.А., Алехина Р.А., Славкина В.Э.* ..... 22

РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТА САМАРИЯ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЁНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

*Аракчеев А.В., Куцыбала Д.С., Мартынов А.Г., Селектор С.Л.* ..... 24

НОВЫЕ ЛИТИЙ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ И РАЗРАБОТКА СПОСОБА ВЫДЕЛЕНИЯ ЛИТИЯ

*Бездомников А.А., Баулин В.Е., Демина Л.И., Костикова Г.В.,*

*Баулин Д.В., Цивадзе А.Ю.*

26

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИКАТИОННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ-ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

*Бунин Д.А., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.* ..... 28

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ПРЕДСКАЗАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ В СИСТЕМЕ С-N-H И НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ИХ ХИМИЧЕСКОЕ РАЗНООБРАЗИЕ

*Ванеева Е.Е., Лепёшкин С.В., Оганов А.Р.*..... 30

КОМБИНАТОРНЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Гусарова Е.А., Звягина А.И., Александров А.Е., Аверин А.А., Тамеев А.Р., Калнина М.А.* ..... 33

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЕВ ФОСФАТИДИЛХОЛИНА И СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Дегтярева В.А., Зайченко Н.Л., Любимов А.В., Райтман О.А.* ..... 35

НОВЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТА ФОСФОРА (V)

*Ефимова И.А., Сафонова Е.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.* ..... 37

ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНОЙ ЛОКАЛЬНОЙ НЕУПРУГОСТИ КОМПОЗИЦИОННОЙ СИСТЕМЫ "хПФС-(100-х) SiO<sub>2</sub>" В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ МИНУС 150°С ДО ПЛЮС 270°С

*Жуков В.А., Ломовской В.А.* ..... 39

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В ПЛАНАРНЫХ СИСТЕМАХ

*Землянский Н.Д., Селектор С.Л.*..... 41

МЕЗОПОРИСТЫЕ ЧАСТИЦЫ ИЗ КРЕМНЕЗЕМА КАК  
КОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ КАПСУЛИРОВАНИЯ И ДОСТАВКИ  
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Ивченко А.В., Шишмакова Е.М.* ..... 43

ОПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА АММИАК НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА  
ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА С ФТАЛОЦИАНИНАТОМ  
ЦИНКА

*Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Некрасов А.А.* ..... 45

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ ВЕЗИКУЛЯРНЫХ  
НОСИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ИХ СБОРКИ

*Крылов Д.И., Ермакова Е.В., Арсланов В.В.* ..... 47

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ И МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ  
МЕДИ НОНИЛМАЛОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЁ НАТРИЕВОЙ  
СОЛЮ

*Кузнецов И.А.* ..... 49

ПЛАЗМОННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СО СТРУКТУРОЙ  
ЯДРО/ОБОЛОЧКА: СИНТЕЗ И ХЕМОСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

*Кравчинский Д.М., Карцева М.Е.* ..... 50

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ НА  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОСЛОЯ БОР-  
ФТОРИДНОГО КОМПЛЕКСА ДИПИРРИНА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА  
ФАЗ ВОДА – ВОЗДУХ

*Макшанова А.О., Усольцев С.Д., Райтман О.А.* ..... 52

РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ВИДИМОГО СВЕТА В  
УЛЬТРАТОНКИХ ГИБРИДНЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ  
ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

*Наумова А.Д., Звягина А.И., Енакиева Ю.Ю., Калинина М.А.* ..... 56

ГИБРИДНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ  
ПОРФИРИНОВЫХ ПОВМОК И ОКСИДА ГРАФЕНА

*Нугманова А.Г., Сафонова Е.А., Баранчиков А.Е., Тамеев А.Р.,  
Школин А.В., Митрофанов А.А., Елисеев А.А., Калинина М.А.* ..... 58

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СБОРКА ЭПОКСИДНЫХ НАНОКАПСУЛ  
НА ВЕЗИКУЛЯРНЫХ ТЕМПЛАТАХ

*Попова О.О., Ермакова Е.В., Демина Л.И., Арсланов В.В.* ..... 60

ЭКСТРАКЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ САЛИЦИЛАТОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С БЕНЗО-15-КРАУН-5 ЭФИРОМ

*Скребцов М.И., Бездомников А.А., Демина Л.И., Григорьев М.С.,  
Цивадзе А.Ю.* ..... 62

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 1,3-БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)-2-ОКСАПРОПАНОМ	ЛАНТАНИДОВ	С
<i>Слободская С.С., Цебрикова Г.С., Соловьев В.П., Илюхин А.Б., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Степанов С.И., Цивадзе А.Ю. ....</i>		
64		
САМОСБОРКА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ В ДИСПЕРСНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ		
<i>Соколов М.Р., Енакиева Ю.Ю., Япрынцев А.Д., Ширяев А.А., Звягина А.И., Тумбинский К.А., Калинина М.А. ....</i>		
66		
ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ N-РЕАЦЕТИЛИРОВАННЫМ ОЛИГОХИТОЗАНОМ		
<i>Уродкова Е.К., Урютина О.Я., Высоцкий В.В., Жаворонок Е.С., Большакова А.В., Тихонов В.Е., Сенчихин И.Н. ....</i>		
68		
СИНТЕЗ, ЭКСФОЛИАЦИЯ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ СЛОИСТОГО ГИДРОКСОХЛОРИДА ТЕРБИЯ		
<i>Ширяева О.А., Соколов М.Р., Калинина М.А. ....</i>		
70		

### СЕКЦИЯ

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ ПОКРЫТИЯ ИЗ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ		
<i>Абдуллина М.И., Мотякин М.В., Муранов К.О., Лопухова М.В., Бычкова А.В. ....</i>		
74		
РАЗРАБОТКА ФОТОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТАМИ		
<i>Бажанов Д.А., Потеряев А.А., Шапагин А.В., Щербина А.А. ....</i>		
77		
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ «Ti-2B» СФЕРОИДАЛЬНОЙ ФОРМЫ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ В ЭМУЛЬСИОННОЙ СРЕДЕ		
<i>Булатников Д.А., Ягудин Л.Д., Пономарчук А.А., Ишутин А.В. ....</i>		
79		

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, СКООРДИНИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛАМИ ТОЛУОЛА, ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА <i>Гайдамавичюте В.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. ....</i>	81
ИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОМ ПЕРОКСИДЕ ВОДОРОДА <i>Глушко А.Н., Гогуев Н.С., Гусейнов Ш.Л., Буряк А.К.....</i>	83
ИЗОМЕРНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ <i>Гриневич О.И... ..</i>	86
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКАЯ КАРКАСНАЯ СТРУКТУРА $\gamma$ -ВТС И ЕЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА <i>Гринченко А.Е., Князева М. К., Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л.....</i>	88
СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ В КАЧЕСТВЕ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ КОНСТРУКЦИИ САМОЛЕТА ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВРЕДНЫХ СРЕД И АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЙ, ОЖИДАЕМЫХ В ЭКСПЛУАТАЦИИ <i>Жигулин И.Е.....</i>	90
АДСОРБЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАЗОВ НА MOF ZrVDC <i>Коровина О.Е., Князева М.К., Школин А.В., Гринченко А.Е., Фомкин А.А. ....</i>	92
РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО МОДУЛЯ ДЛЯ СТРУКТУРИРОВАННОГО ХРАНЕНИЯ МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ <i>Лебедев В.В. ....</i>	94
СИНТЕЗ $Al-Fe_2O_3$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО АКТИВНОСТИ В ФЕНТОН-ПОДОБНОМ ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА С <i>Магомедова А.Г., Исаев А.Б. ....</i>	96
КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ НАМОТОЧНОГО ФЕНОЛЬНОГО УГЛЕПЛАСТИКА <i>Мельников В.В., Ненашева Т.А., Далинкевич А.А. ....</i>	98
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В КОНСТРУКЦИОННЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТЕРИАЛАХ <i>Плюснина И.О., Будылин Н.Ю., Шапагин А.В. ....</i>	99



РЕГУЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
ЭПОКСИПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ МАТРИЦ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ

*Пономаренко А.Д., Шапагин А.В., Потеряев А.А. .... 101*

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ Mo(VI) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ  
РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ  
ШЛИФОТХОДОВ РЕНИЙ-НИКЕЛЕВОГО СУПЕРСПЛАВА, НА  
РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ

*Солодовников М.А., Трошкина И.Д. .... 103*

ЛОКАЛЬНЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ  
ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР  
ОТ -150°C ДО +150°C

*Фомичева И.И., Ломовской В.А. .... 105*

СРАВНЕНИЕ ПОДХОДОВ К ФИЛЬТРАЦИИ БОЛЬШИХ НАБОРОВ  
ДАННЫХ НА ПРИМЕРЕ БАЗЫ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ

*Хрисанфов М.Д., Матюшин Д.Д.1, Самохин А.С. .... 107*

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ АДГЕЗИИ В  
ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

*Черевинский А.П., Пономаренко А.Д., Шапагин А.В. .... 109*

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ  
НАНОАЛМАЗА

*Ярыкин Д.И. .... 111*

**СЕКЦИЯ**

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

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni-V  
ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ГЛУБОКО ЭВТЕКТИЧЕСКИХ  
РАСТВОРИТЕЛЕЙ

*Адилова С.С., Дровосеков А.Б., Малкин А.И., Поляков Н.А. .... 114*

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ХЛОРИДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЫ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CoCrFeNiMo	
<i>Воркель В.А., Богданов Р.И., Игнатенко В.Э., Гаврюшина М.А., Маршаков А.И.</i> .....	116
ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К ФОРМИРОВАНИЮ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	
<i>Глухов В.Г., Едигарян К.А., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А.</i> .....	118
КОРРОЗИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В СРЕДЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ И ЗАЩИТА ОТ НЕЕ ОРГАНИЧЕСКИМ ИНГИБИТОРОМ	
<i>Горностаева Г.Е., Редькина Г.В., Кузнецов Ю.И.</i> .....	120
ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОЛНОЙ ВЫРАБОТКИ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШИХ ЗАКРЫТЫХ РАДИОНУКЛИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ	
<i>Ершова Н.А., Поляков Н.А.</i> .....	122
ФОРМИРОВАНИЕ ИНГИБИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА МЕДИ С ПОМОЩЬЮ КАТАФОРЕЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ	
<i>Казеко А.А., Шапагина Н.А., Поляков Н.А.</i> .....	124
МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРАТОНКИХ БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМГЗ	
<i>Коновалов А.С., Кузенков Ю.А.</i> .....	125
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДГЕЗИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ	
<i>Коровкин А.В., Дроздова Ю.В., Цупак Т.Е., Поляков Н.А.</i> .....	127
ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ Д16 ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ	
<i>Куделина А.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И.</i> .....	129
ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ И МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ НОНИЛМАЛОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЁ НАТРИЕВОЙ СОЛЮ	
<i>Кузнецов И.А.</i> .....	131
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИНИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА ДЛЯ КАМЕРНОЙ ПАССИВАЦИИ ЦИНКА	
<i>Макарова О.С.</i> .....	132

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОКРЫТИЯ ДЛЯ АЛМАЗНОГО  
РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА С ДВУХСЛОЙНОЙ  
ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ НИКЕЛЬ/ХРОМ

*Малий И.В., Поляков Н.А.* ..... 135

ПОСЛОЙНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ  
ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИ  
ЧИСТОГО МАГНИЯ

*Минькин М.С., Лучкина В.А., Кузнецов Ю.И.* ..... 137

СРАВНЕНИЕ СПЛАВОВ Ni-P и WC В КАЧЕСТВЕ ПОКРЫТИЯ  
ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА

*Мяжкова И.Н., Поляков Н.А., Евсеев А.К., Дровосеков А.Б.,  
Горнчаровская И.В., Шабанов А.К.* ..... 142

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА В  
МОЛЕКУЛЕ АЛКИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЗАЩИТНЫЕ  
СВОЙСТВА ФОСФОНАТ-СИЛОКСАНОВЫХ ПЛЁНОК НА  
ПОВЕРХНОСТИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

*Рожков А.С., Редькина Г.В., Сергиенко А.С., Графов О.Ю.* ..... 144

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ CVD ПОКРЫТИЕ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ  
ЭЛЕКТРОДОВ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

*Рубан Е.А., Карташова Н.В., Душик В.В., Конев Д.В.* ..... 146

ОСОБЕННОСТИ ПАССИВАЦИИ ЦИНКА  
АЛКИЛФОСФОНАТНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ С  
ОКТИЛТРИЭТОКСИСИЛАНОМ

*Сергиенко А.С., Редькина Г.В., Графов О.Ю., Кузнецов Ю.И.* ..... 148

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ГЛУБОКИХ  
ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*Филиппов В.Л., Руднев А.В.* ..... 150

ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВОВ Ni-Co-P В КАЧЕСТВЕ ОПОРНЫХ  
СЛОЕВ ДЛЯ CVD КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

*Шапоренков А.А.* ..... 152

**СЕКЦИЯ**

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

МОДИФИКАЦИЯ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ  
ДЛЯ ВКЛЮЧЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ И ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ  
В УСЛОВИЯХ ХРАНИЛИЩ РАО

*Абрамова Е.С., Сафонов А.В., Куликова С.А., Винокуров С.Е.* ..... 156

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПЛАСТИКОВ НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ <i>Власов С.И., Пономарев А.В.</i> .....	158
ПРЕДСКАЗАНИЕ НОВЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПОЛИГИДРИДОВ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЯ И ИТТРИЯ <i>Волгин М.И.</i> .....	160
ГАЗОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ТОЛЕРАНТНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ СИЛИЦИДА УРАНА И СПЛАВОВ УРАНА С МОЛИБДЕНОМ И ЦИРКОНИЕМ <i>Гребенюк М.А., Шутов Г.М., Полетаев Д.О., Оганов А.Р.</i> .....	162
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ СЕРЕБРА В НАНОЧАСТИЦАХ ГИДРОЗОЛЯ <i>Ершов В.А.</i> .....	164
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГЕКСАГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕХНЕЦИЯ <i>Загидуллин К.А.</i> .....	165
ИММОБИЛИЗАЦИЯ CS, SR, U, PU АЛЬГОПЛАНКТОНОМ Р.УПА, НАХОДЯЩЕЙСЯ В ЗОНЕ ПОРАЖЕНИЯ ЧАЭС <i>Зеленина Д.А.</i> .....	166
СИНТЕЗ И АНАЛИЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ag (I) С ПРОИЗВОДНЫМИ 5-АНИЛИНО-1,2,4-ТИАДИАЗОЛА <i>Ильиных Е.И., Федосеев А.М.</i> .....	168
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ РАДИОЛИТИЧЕСКИ ДЕГРАДИРОВАННЫХ АНИОНИТОВ НА ПРИМЕРЕ ВП-1АП И АВ-17×8 <i>Калистратова В.В., Милютин В.В., Белова Е.В., Родин А.В.</i> .....	170
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРТЕХНЕТАТ-ИОНА С ПРИРОДНЫМИ УГЛЯМИ <i>Макаров А.В., Сафонов А.В.</i> .....	172
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕХНЕЦИЯ И РЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, АНАЛИЗ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ <i>Новиков А.П., Волков М.А., Герман К.Э., Григорьев М.С.</i> .....	174

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ КАРБЭКС-ПРОЦЕССА НА ОСНОВЕ КАРБОНАТА МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ	СТОЙКОСТЬ
<i>Объедков А.С., Белова Е.В.</i> .....	176
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОФЕИНА С ПЕРРЕНАТОМ МАГНИЯ И ПЕРХЛОРАТОМ ЛИТИЯ	
<i>Омельянович С.В., Новиков А.П., Белова Е.В.</i> .....	178
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В СПИРТОВЫХ СРЕДАХ ФОТОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	
<i>Орличеня В.В., Соловов Р.Д.</i> .....	180
ВОЗДЕЙСТВИЕ <sup>241</sup> АМ НА БАКТЕРИЮ <i>SHEWANELLA XIAMENENSIS</i> DCSV 2-1	
<i>Попова Н.М., Сафонов А.В., Бессонов А.А., Федосеев А.М.</i> .....	182
СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ БЕНТОНИТА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ФИКСАЦИИ ИОДИД-ИОНОВ В ХРАНИЛИЩАХ РАО	
<i>Прядко А.В., Тюпина Е.А.</i> .....	184
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АКТИНИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ ЗАМЕЩЁННЫХ ФОСФИНОКСИДОВ	
<i>Сиволап А.А. Федосеев А.М.</i> .....	186
РАЗРАБОТКА И ПРОВЕРКА МАТРИЦ ДЛЯ ФРАКЦИИ ТЕХНЕЦИЯ (общая программа и аналитическое сопровождение)	
<i>Ситанская А.В., Волков М.А., Герман К.Э., Федосеев А.М., Бессонов А.А., Григорьев М.С.</i> .....	187
КОНТРАСТЫ В ПРОДУКТАХ РАДИОЛИЗА $\beta$ -ДИКЕТОНОВ	
<i>Учкина Д.А., Пономарев А.В.</i> .....	189
ЭКСТРАКЦИЯ Eu(III) И ТПЭ N,N,N',N'- ТЕТРАБУТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ ИЗ РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	
<i>Шаров В.Э., Костикова Г.В.</i> .....	183

## СЕКЦИЯ

## «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРОВАНИЯ  
ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА ( $\text{MoS}_2$ ) АТОМАМИ АЗОТА И НИОБИЯ  
НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Алексеев В.А., Коцун А.А.*..... 196

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАРБОГИДРАЗИДА  
И ДИФОРМИЛГИДРАЗИНА В ПРИСУТСТВИИ АЗОТНОЙ  
КИСЛОТЫ

*Архипова М.А., Двоеглазов К.Н., Теплов И.А., Неволин Ю.М.* ..... 198

ВЫСОКОАКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ С ПОНИЖЕННЫМ  
СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАТИНЫ: РОЛЬ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА В  
РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
КИСЛОРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

*Вернигор И.Е., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.*..... 200

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ  
ИСКРИВЛЕННЫХ УЧАСТКОВ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН  
ПОЛИПРОТЕИНОМ GAG ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА  
ЧЕЛОВЕКА (ВИЧ)

*Дениева З.Г., Кузьмин П.И., Батищев О.В.* ..... 202

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Ni-ОБОГАЩЕННЫХ  
СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»  
ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

*Должикова Е.А., Ситникова Л.А., Савина А.А., Абакумов А.М.*..... 203

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРАТ-  
АНИОНА ВНУТРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

*Задёр П.А., Конев Д.В., Воротынцев М.А.*..... 205

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКТА-  
КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА С ИОНОМ  
МАГНИЯ ИЛИ ЦИНКА НА БИСЛОЙНОЙ ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЕ

*Зыкова Д.Д., Константинова А.Н., Соколов В.С.*..... 207

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КИСЛОРОДЗАМЕЩЕННЫХ ФТОРИДОФОСФАТОВ НА ОСНОВЕ  
ВАНАДИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ  
НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

*Киселев И.О., Шраер С.Д., Федотов С.С.*..... 209

КОМПОЗИТ Ge-Co-P – НОВЫЙ АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ <i>Ковтушенко Е.В., Ли С.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М.</i> .....	211
ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЕРМАНИЕВЫХ АНОДОВ В НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ <i>Кудряшова Ю.О., Гаврилин И.М., Кулова Т.Л., Скундин А.М.</i> .....	213
ПЕРФТОРСУЛЬФОКИСЛОТНАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С КАТОДАМИ S/C <i>Ли С.А., Ковтушенко Е.В., Кулова Т.Л., Скундин А.М.</i> .....	215
СИСТЕМЫ ДЛЯ ЗАПАСАНИЯ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ОЛИГОСУЛЬФИДНЫХ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ <i>Мурадян С.А., Кривобородов Е.Г., Тарасова Н.П.</i> .....	216
МОДЕЛИРОВАНИЕ АНОДНОГО ПРОТОЧНОГО ПОЛЯ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ С ПРОТОННООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ <i>Панкин А.С., Герасимова Е.В., Левченко А.В.</i> .....	219
ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГИХ ПАРАМЕТРОВ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН ПУТЕМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ СИМУЛЯЦИЙ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ВНЕШНЕМ ДАВЛЕНИИ <i>Пинигин К.В.</i> .....	221
ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА МАТЕРИАЛАХ СО СТРУКТУРОЙ РУДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ <i>Синицын П.А., Кузнецов В.В., Левченко С.В.</i> .....	223
ВЛИЯНИЕ pH ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ И ГЛЮКОНОВОЙ КИСЛОТЫ <i>Сударев Г.М., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.</i> .....	225
СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ В АККУМУЛЯТОРАХ С ЖИДКИМ И ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ <i>Чиркова Е.В., Кулова Т.Л.</i> .....	227

*Научное издание*

**XVII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ И  
СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2022»**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

*Издано в авторской редакции и корректуре.  
Подготовка материалов: Т.А. Кулькова  
Дизайн обложки: Н.А. Поляков  
Печать: Д.Н. Тюрин*

Формат 60x84/16. Бумага офсетная.  
Подписано в печать 27.12.2022  
Тираж 30 экз. Заказ № 27

Отпечатано в Федеральном  
государственном бюджетном учреждении науки  
Институте физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
<https://conf.phyche.ac.ru>