

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

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

ФИЗИКОХИМИЯ – 2023

4-8 декабря 2023



Тезисы докладов



Москва



Минобрнауки России

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

**XVIII КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН
«ФИЗИКОХИМИЯ – 2023»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

**4 – 8 ДЕКАБРЯ 2023
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 – 2023: XVIII Конференция молодых ученых,
аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 4 – 8 декабря, 2023. *Сборник тезисов
докладов.* — М.: ИФХЭ РАН, 2023. – 193 с.

ISBN 978-5-00202-527-5

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 978-5-00202-527-5

© Авторы научных статей, 2023

© 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 546.718.2

ПОВЕДЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ТЕХНЕЦИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОКСИЛАТОВ**Волков М.А., Новиков А.П.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: Mendeleev93@Yandex.ru*

В работе доказано существование новых химических форм Tc(VII), Tc(IV) и Tc(II,III). Показано, что в растворах присутствуют неустойчивые формы Tc(VI) и Tc(V). Из малоустойчивых хлоркарбоксилатов выделены побочные Tc-содержащие продукты. Полученные карбоксилаты технеция были использованы для синтеза первого известного Tc-MOF.

The existence of new chemical forms of Tc(VII), Tc(IV) and Tc(II,III) has been proven. It has been shown that unstable forms of Tc(VI) and Tc(V) are present in solutions. Tc-containing by-products were isolated from low-stable chlorocarboxylates. The resulting technetium carboxylates were used to synthesize the first known Tc-MOF.

Технеций обладает весьма яркой и многогранной химией за счет большого количества возможных степеней окисления. К сожалению, как уже отмечают зарубежные коллеги, технецию уделяется мало внимания. В частности, автокаталитические реакции для Tc-содержащих систем не известны, несмотря на то что у всех соседей технеция по таблице Д.И. Менделеева таковые присутствуют.

При изучении поведения пертехнетатов в растворах карбоновых кислот и других карбоксилатов было обнаружено протекание неизвестных окислительно-восстановительных процессов с участием соединений технеция в двух и более химических формах. Подробный анализ позволил выделить в кристаллической форме соединения: Tc(VII) в виде TcO_3Ac ; Tc(IV) в виде $[TcOAc_2]_8$; Tc(II,III) в виде $[Tc_2Ac_5]_n$. Аналитическими и физико-химическими методами удалось выявить наличие в растворах соединений Tc(VI) и Tc(V), которые выделить в кристаллической форме пока не удалось.

Реакциями обмена лигандов из $[TcOAc_2]_8$ удалось синтезировать первый известный Tc-MOF, параметры которого в настоящий момент устанавливаются. Также из $[TcOAc_2]_8$ методом возгонки в восстановительной атмосфере удалось провести металлизацию не токопроводящих поверхностей.

Исследование реакций в средах с малоустойчивыми хлоркарбоксилатами привело к обнаружению побочных Tc-содержащих продуктов. Обнаруженные соединения Tc(III) и Tc(IV) представляют ранее известные классы соединений, но являются новыми структурными единицами.

544-58, 546.791.6**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ
ПОЛИУРАНАТОВ АММОНИЯ****Гербер Е.А.¹, Крот А.Д.¹, Неволин Ю.М.^{1,2}**¹ ИФХЭ РАН, Россия 117342, г. Москва, Улица Обручева, 40, строение А;² МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1
e-mail: chem.gerber@gmail.com

Фазовый состав и структура полиуратов аммония были исследованы набором физико-химических методов. Установлено, что синтезированные поли- и монофазные образцы представляют собой слоистые соединения с различной топологией слоёв, у которых в межслоевом пространстве расположены молекулы воды и катионы аммония.

Phase composition and structure of ammonium polyuranates have been investigated with a bunch of physicochemical methods. It has been found that the synthesized poly- and monophase samples are layered compounds, with water molecules and ammonium cations located in the interlayer space.

Полиураты аммония играют важную роль в атомной энергетике, так как активно используется в ходе операций по получению ядерного топлива и являются важной частью радиохимической промышленности. Тем не менее, ни химический состав, ни структура таких соединений не установлены однозначно. Несмотря на то, что свойства полиуратов аммония активно исследовались еще в прошлом столетии [1–3], вопрос о их природе по-прежнему остается открытым. До сих пор ведутся споры о том, являются ли полиураты аммония соединениями отдельных фаз с определенной стехиометрией или системой твердых растворов, в которой соотношение $\text{NH}_3:\text{U}$ (и $\text{H}_2\text{O}:\text{U}$) непрерывно изменяется. Развитие физико-химических методов характеристики веществ, в том числе рентгеновской дифракции (XRD) и спектроскопии протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS), использующие источник синхротронного излучения, сделало возможным получение структурной информации об уранатах аммония, несмотря на то, что данные соединения удается получить только в виде поликристаллических образцов. Неудивительно, что усовершенствование методов исследования привело к возобновлению научного интереса к этой теме[4,5].

В данной работе будут представлены результаты структурного исследования уранатов аммония. Все образцы были синтезированы путем добавления водного раствора аммиака к твердому UO_3 с различным соотношением UO_3/NH_3 . Смесь перемешивали при температуре 40°C в течение 28 и 166 дней. Осадки промыли и исследовали набором физико-

химических методов, включая порошковую рентгеновскую дифракцию, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), элементный анализ, инфракрасную спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния, а также EXAFS-спектроскопию.

Было обнаружено, что свойства продуктов реакции зависят как от соотношения UO_3/NH_3 , так и от времени синтеза, при этом продуктами реакции являются моно- и полифазные образцы. Был установлен химический состав двух монофазных образцов: $3\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Все образцы обладают слоистой структурой, аналогичной скупиту – оксогидроксиду U(VI), в которой межслоевые молекулы воды частично замещены катионом аммония NH_4^+ . Данные порошковой рентгеновской дифракции были использованы для уточнения структуры, при этом была получена дополнительная кристаллографическая информация (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты уточнения структуры полиуранатов аммония.

	$3\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Сингония	Орторомбическая	Орторомбическая
Пространственная группа	Pnnn	$\text{I}2_12_1$
Число формульных единиц	6	6
a, Å	12.229(1)	12.175(1)
b, Å	15.012(1)	14.421(1)
c, Å	7.1327(8)	7.0691(7)
V, Å ³	1309.43	1241.16
Rp	0.0280	0.0441
Rwp	0.0366	0.0498

Следует отметить, что, несмотря на сходство локальной структуры полиуранатов аммония и скупита, топология слоя для каждого соединения отличается и имеет свои особенности.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 21-73-00138.

Литература

1. Cordfunke E.H.P. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. 24. 303–307.
2. Stuart W.I., Whateley T.L. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. 31. 1639-1647
3. Lloyd M.H., Bischoff K., Peng K., Nissen H.-U., Wessicken R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. 38. 1141-1147.
4. Schreinemachers C, Leinders G., Modolo G., Verwerft M., Binnemans K., Cardinaels T. // Nucl. Eng. Technol. 2020. 52. 1013-1021.
5. Leinders G., Acevedo B., Jutier F., Colak G., Verwerft M. // Inorg. Chem. 2023. 62. 9807-9817.

УДК 546.96

СИНТЕЗ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ РУТЕНИЯ С АКСИАЛЬНО-КООРДИНИРОВАННЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ¹

Кройтор А.П. ¹, **Дмитриенко АА.** ^{1,2}, **Аракчеев А.В.** ¹,
Мартынов А.Г. ¹, **Горбунова Ю.Г.** ^{1,3},
Селектор С.Л. ¹, **Цивадзе А.Ю.** ^{1,3}

¹ ИФХЭ РАН, Москва, Россия;

² МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия;

³ ИОНХ РАН, Москва, Россия;

e-mail: das200261@gmail.com

В данной работе синтезированы тетра-*tert*-бутил замещённые фталоцианинаты рутения с аксиальными N-донорными лигандами различной природы, и изучены их оптические и электрохимические свойства, а также способность к генерации синглетного кислорода.

In this work, tetra-*tert*-butyl substituted ruthenium phthalocyaninates with various axial N-donor ligands have been synthesized and their optical and electrochemical properties as well as their ability to generate singlet oxygen have been studied.

Фталоцианинаты рутения (PcRu) перспективные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии [1] и элементов фотовольтаических устройств [2]. В частности, наиболее исследуемыми соединениями являются *бис*-(пиридин)-замещённые комплексы PcRuL₂.

Для получения фталоцианинатов рутения с N-донорными лигандами нами предложен новый двухстадийный подход (Рис. 1), включающий (i) окислительное декарбонилирование комплекса (1) триметиламин-N-оксидом в присутствии избытка Me₃N с образованием комплекса (2) и (ii- iii) взаимодействие комплекса (2) с избытками N-донорных лигандов L (pyz, bipy) в кипящих хлор- или *o*-дихлорбензоле с образованием комплексов (3) и (4) [3]. Также при синтезе комплекса (4) наблюдалось образование димерного комплекса (5) с мостиковым бипиридиновым лигандом, выход которого заметно повышается при уменьшении избытка 4,4'-бипиридина с 50 экв. до 7.5 экв. Комплекс (4) удалось кватернизовать под действием CH₃I в N-метилпирролидоне (NMP) с образованием катионного производного (6).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам на 2021-2023 годы, проект № СП-4189.2021.1 и Российского научного фонда (Грант № 23-73-00037).

В ЭСП комплексов **(3)**-**(5)** содержатся дополнительные полосы поглощения при 449, 456 и 480 нм. Эти нетипичные для фталоцианинов полосы соответствуют переносу заряда с Ru на аксиальные лиганды, о чем свидетельствуют результаты квантово-химических расчетов с применением упрощенного метода TD-DFT. Все синтезированные комплексы рутения фотостабильны в растворе в ДМСО при облучении в максимум Q-полосы, и у них отсутствует флуоресценция.

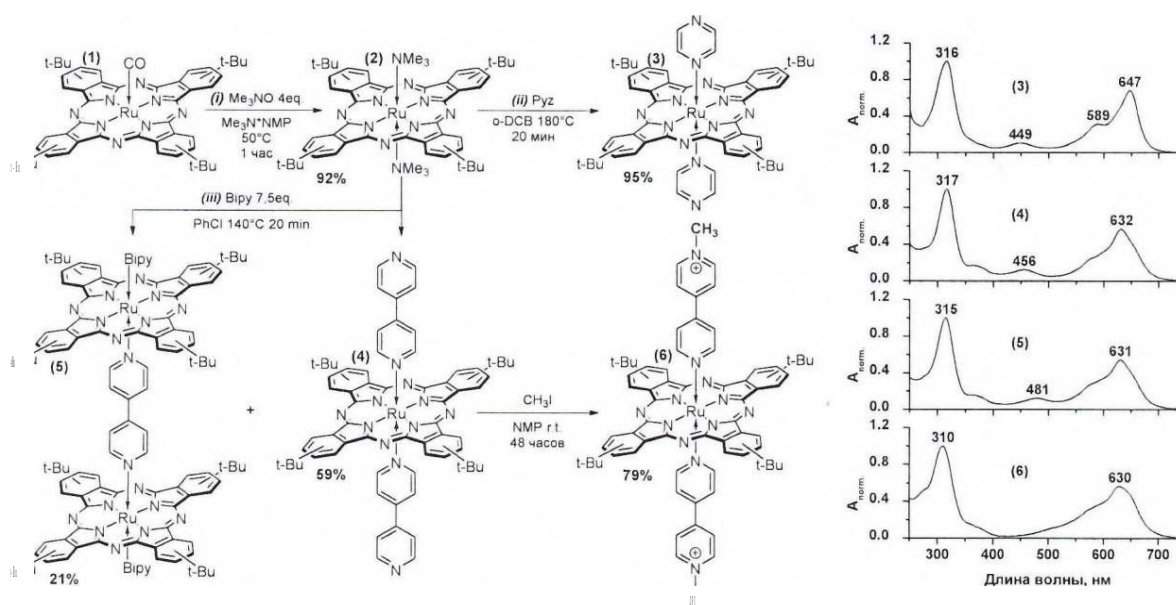


Рис. 1. Схема получения фталоцианинов рутения с координированными N-донорными лигандами и их электронные спектры поглощения в хлороформе.

Методом ЦВА показано, что природа аксиальных N-донорных лигандов оказывает некоторое влияние на потенциалы окисления и восстановления синтезированных комплексов (Таблица 1).

Таблица 1.
Потенциалы окисления и восстановления фталоцианинов рутения с N-донорными лигандами и квантовые выходы генерации синглетного кислорода в ДМСО (Φ_{Δ})

Комплекс	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$E_{1/2}^{OxI}$, mV	610	670	590	600	590
$E_{1/2}^{RedI}$, mV	-1450	-1650	-1700	-1430	-1670
Φ_{Δ}	0.06	0.88	0.25	0.30	0.10

В то же время установлена значительная разница в способности фталоцианинатов рутения к генерации синглетного кислорода в зависимости от природы N-донорного лигандов: так, комплекс **(3)** с аксиально координированными молекулами пиразина демонстрирует высокий квантовый выход генерации $^1\text{O}_2$ (Φ_{Δ} 88 %), тогда как комплекс **(2)**, с аксиально координированными молекулами триметиламина является существенно менее эффективным фотосенсибилизатором (Φ_{Δ} 6 %). Кватернизация приводит к снижению квантового выхода с Φ_{Δ} 25 % у комплекса **(4)** до 8 % у комплекса **(6)** (Таблица 1).

Литература

1. Ferreira, J.T. et al. Chem. – A Eur. J. **2020**, 26, 1789-1799.
2. Fischer, M.K.R. et al. J. Am. Chem. Soc. **2009**, 220, 115821.
3. Dmitrienko, A.A. et al. Polyhedron **2022**, 220, 115821.

УДК 544.478-03**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВЫХ
ПОВМОК И ОКСИДА ГРАФЕНА****Нугманова А.Г.¹, Князева М.А.², Наумов А.В.², Калинина М.А.¹**

¹ *Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*
² *Отдел спектроскопии конденсированных сред ИСАН,
108840 г. Москва, г.Троицк, ул. Физическая, 5;
e-mail: nugmanovaalsy@gmail.com*

Работа посвящена исследованию влияния наложения внешнего электрического поля на фотокаталитическую активность гибридных систем на основе оксида графена и порфириновых металлорганических каркасов в реакциях окислительной и восстановительной фотодеструкции 1,5-дигидроксонафталина. Исследовано влияние внешнего электрического поля на фотохимические свойства гибридного фотокатализатора.

This work is devoted to the study of the influence of imposition of an external electric field on the photocatalytic activity of hybrid systems based on graphene oxide and porphyrin metal-organic frameworks in the reactions of the oxidation and reduction photodegradation of 1,5-dihydroxonaphthalene. The influence of an external electric field on the photochemical properties of the hybrid photocatalyst has been investigated.

В настоящее время гетерогенный фотокатализ является одним из наиболее активно развивающихся направлений в вопросе решения энергетического кризиса современности. Использование солнечного света вместо традиционных источников энергии в химических процессах позволяет, с одной стороны снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду, а с другой стороны открывает возможности для активного внедрения в промышленность ранее недоступных по экономическим причинам процессов, таких как конверсия CO₂, разложение H₂O, очистка сточных вод от органических загрязнителей. Одним из недостатков гетерогенного фотокатализа является его низкая эффективность. Для решения этой проблемы в качестве фотокатализаторов применяются различные гибридные материалы, которые могут в значительной степени, за счет синергии свойств, увеличить эффективность фотокатализа. Еще одним способом увеличения эффективности может быть использование внешнего поля, в частности, электрического. Наиболее активно, в настоящий момент, используется системы с нанесением фотокатализаторов непосредственно на электроды, которые затем вводятся в реакционную среду. Такой

подход позволяет достичь более высокой скорости реакций, однако это приводит к отравлению самих электродов, что значительно увеличивает ресурсозатратность процесса.

В данной работе предложен принципиально новый подход к повышению эффективности гибридного фотокатализатора на основе оксида графена (ОГ) и поверхностно-прикрепленного металл-органического каркаса (ПОВМОК) на основе 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирина цинка (II) (ZnTPyP) за счет наложения внешнего электрического поля без введения электродов в реакционную среду.

Фотокаталитическая активность гибридных материалов была исследована в реакциях фотокаталитической деградации 1,5-дигидроксиафталина (ДГН) в различных средах. При наложении электрического поля с напряжением до 2 кВ наблюдается увеличение скорости реакций фотодеструкции ДГН почти в два раза как в присутствии кислорода (2.75×10^{-2} мин против 4.7×10^{-2} мин при наложении ЭП), так и в инертной среде (0.8×10^{-2} мин против 1.6×10^{-2} мин при наложении ЭП).

Для определения механизма влияния внешнего электрического поля на фотокаталитическую активность гибридного фотокатализатора с помощью различных физико-химических методов было исследовано его влияние на фотохимические свойства фотокатализатора и образование активных форм кислорода (УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии, флуоресцентной микроскопии, время-разрешённой фотолюминесцентной спектроскопии).

Полученные результаты создают рациональную основу для создания новых систем для более эффективного гетерогенного фотокатализа за счет использования внешнего электрического поля без отравления электродов в реакционной среде, что обеспечит более экологичное и экономичное использование природных ресурсов.

СЕКЦИЯ
«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

*Председатель секции –
академик А.Ю. Цивадзе*

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

УДК 541.183.022

**УФ-ИНДУЦИРУЕМЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В
МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ БИС-
ФТАЛОЦИАНИНАТА САМАРИЯ¹****Аракчеев А.В.^{1,2}, Мартынов А.Г.², Селектор С.Л.²**¹ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, 125047, Миусская пл., д. 9*² *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия, 119071, Ленинский пр-т д. 31, корп. 4
e-mail: pcss_lab@mail.ru*

В работе продемонстрирована реализация фотоуправляемого редокс-изомерного переключения краун-замещённого бис-фталоцианината самария в организованных ультратонких плёнках на поверхностях раздела воздух/вода и воздух/твёрдое тело. Показано, что переключение в монослое на поверхности воды сопровождается фотомеханическим эффектом.

In this work the realization of photocontrolled redox-isomeric switching of crown-substituted samarium bis-phthalocyaninate in organized ultrathin films at air/water and air/solid interfaces was demonstrated. It is shown that switching in a monolayer on the water surface is followed by a photomechanical effect.

Фотопереключаемые супрамолекулярные системы привлекают внимание научного сообщества уже несколько десятилетий в силу своего фундаментального значения и перспективности практического применения.

В данной работе впервые обнаружена фотоиндуцируемая редокс-изомеризация бис-[тетра-(15-краун-5)-фталоцианината] самария $\text{Sm}(\text{Cr}_4\text{Pc})_2$ в монослоях Ленгмюра и плёнках Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ). На основании анализа электронных спектров поглощения монослоя установлено, что при облучении монослоя Ленгмюра $\text{Sm}(\text{Cr}_4\text{Pc})_2$ на поверхности водной субфазы в полосу Core (365 нм) происходит редокс-изомеризация комплекса. При этом меняется степень окисления металлоцентра и электронное состояние лиганда: $[\text{Sm}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})_2]^0 \rightarrow [\text{Sm}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})]^0$. Необходимо отметить, что после выключения УФ-лампы происходит темновая релаксация, в результате которой комплекс возвращается в исходное состояние $[\text{Sm}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})]^0 \rightarrow [\text{Sm}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})_2]^0$. Факт фотоиндуцированной редокс-изомеризации исследуемого комплекса в монослое Ленгмюра на поверхности воды подтверждается обратимыми изменениями поверхностного давления которые коррелируют с изменением линейных размеров молекулы при редокс-изомеризации. В работе также продемонстрированы обратимые редокс-изомерные фотопереключения в ПЛБ $\text{Sm}(\text{Cr}_4\text{Pc})_2$ под действием облучения – показано, что облучение светом в Q-полосу (680 нм) позволяет провести обратное фотоуправляемое превращение.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-73-00037.

УДК 546.05

НЕОЖИДАННО ВЫСОКАЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АГРЕГИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ¹**Бунин Д.А.¹, Акасов Р.А.^{2,3}, Мартынов А.Г.¹,
Горбунова Ю.Г.^{1,4}, Цивадзе А.Ю.^{1,4}**¹*ИФХЭ РАН, Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4.*²*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, 59.*³*ФГАОУ ВО Первый МГМУ имени И.М. Сеченова, Москва, ул. Трубецкая, 8 стр. 2.*⁴*ИОНХ РАН, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.**bunin_dm@mail.ru*

Для катионных фталоцианинов, агрегированных в водном растворе, показана высокая фотодинамическая активность на клетках MCF-7. Выявлено, что в культуральной клеточной среде происходит разрушение агрегатов и выделение мономерных фотоактивных фталоцианинов, способных к генерации активных форм кислорода.

High photodynamic activity on MCF-7 cells was shown for cationic phthalocyanines aggregated in aqueous solution. It was revealed that the aggregates dissociate in the cell culture medium and monomeric photoactive phthalocyanines capable of generation of reactive oxygen species are released.

Фотодинамическая терапия онкологических заболеваний и бактериальных инфекций основана на способности фотосенсибилизаторов к накоплению в клетках и фотогенерации цитотоксичных активных форм кислорода (АФК). Фталоцианины являются одним из наиболее перспективных классов фотосенсибилизаторов благодаря оптимальным фотофизическим свойствам [1], однако эти гидрофобные соединения в водных растворах склонны к агрегации за счет π -стекинга, что ухудшает их фотодинамическую активность.

В этой работе мы исследовали фотофизические свойства и фотодинамическую активность синтезированных ранее водорастворимых катионных фталоцианинов, с различным количеством и расположением четвертичных аммонийных групп [2].

Методом электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) показано, что в зависимости от строения комплексов они могут быть либо агрегированными, либо находиться в мономерном состоянии в фосфатном буфере (ФБ, Рис. 1). При этом, не обнаружено значимых различий в световой цитотоксичности комплексов в зависимости от их агрегационного состояния в ФБ. Величины фотоцитотоксичности IC_{50} для всех изученных фталоцианинов для клеток MCF-7 находились в диапазоне 27-186 нМ при световой дозе 3.5 Дж/см² (660 нм), что превосходит

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 19-13-00410-П.

фотоцитотоксичность клинически одобренного фотосенсибилизатора Фотосенс ($IC_{50} = 2.04 \text{ мкМ}$, 11.2 Дж/см^2).

Мы проанализировали поведение агрегированных катионных фталоцианинов **4bZnPc**, **4abZnPc** и **8bZnPc** в имитации культуральной среды (КС), в которой совместно инкубируются клетки и фталоцианины перед сеансом ФДТ. Оказалось, что в спектрах поглощения этих фталоцианинов в КС возрастают полосы поглощения, соответствующие мономерным фталоцианинам (Рис. 1). Наиболее вероятно, разрушение агрегатов происходит за счет взаимодействия с альбумином, основным компонентом культуральной среды [3]. Способность фталоцианинов, мономеризированных альбумином, к генерации АФК продемонстрирована в экспериментах с 2',7'-дихлордигидрофлуоресцеином (H_2DCF , Рис. 2).

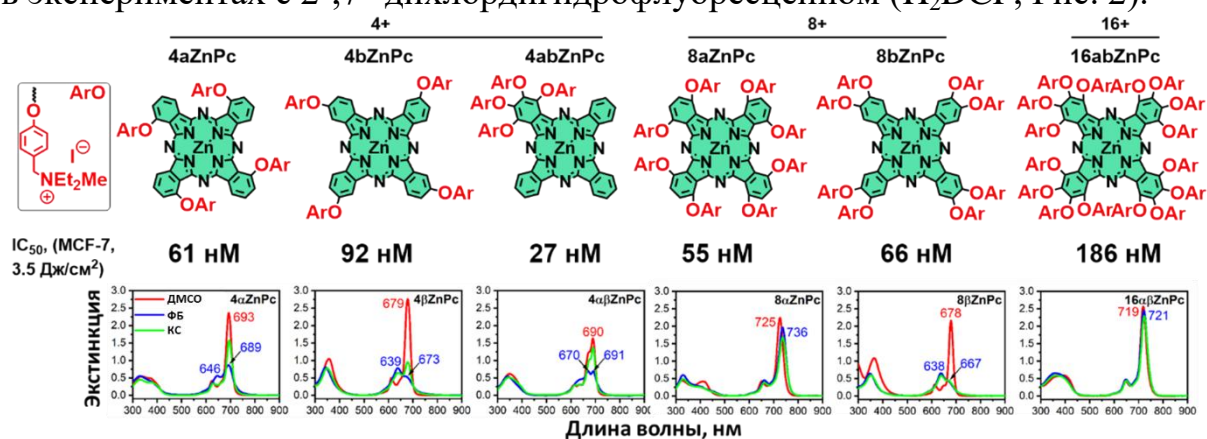


Рис. 1. Серия катионных фталоцианинов, исследованных в данной работе, величины IC_{50} для клеток MCF-7 и ЭСП их растворов в ДМСО, ФБ и в культуральной среде (КС).

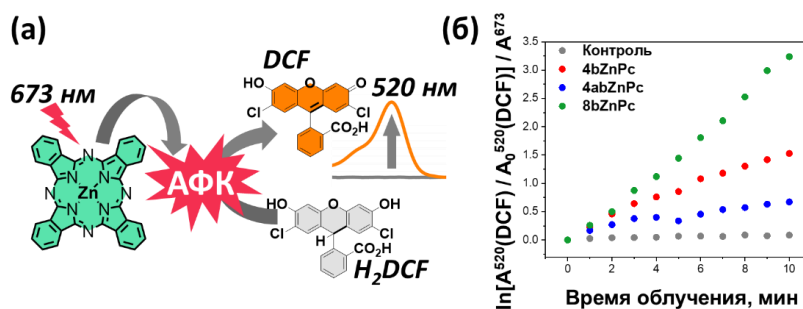


Рис. 2. (а) принципиальная схема эксперимента по фотогенерации активных форм кислорода с использованием 2',7'-дихлордигидрофлуоресцеина (H_2DCF) как химической ловушки, окисляющейся до 2',7'-дихлорфлуоресцеина (DCF), поглощающего свет при 520 нм, (б) уровень фотогенерации АФК в экспериментах с растворами катионных фталоцианинов в КС и в контрольном эксперименте без фталоцианина.

Таким образом, агрегаты фталоцианинов способны разрушаться в присутствии белков и выделять мономерные фталоцианины, обладающие фотодинамической активностью.

Литература

1. Xingshu Li et al. // Coord Chem Rev. 2019. 379, p. 147–160.
2. Bunin D. et al. // Dyes and Pigm. 2022. 207, p. 110768.
3. Bunin D. et al. // Biophys Rev. 2023. 15(5), p. 983-998.

УДК 544.487-03

**ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА
ГРАФЕНА И ФТАЛОЦИАНИНАТА ЦИНКА¹****Горшкова А.И.¹, Нугманова А.Г.², Калинина М.А.²**¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ФФФХИ, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 51;² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;e-mail: anhen.gor@mail.ru

В данной работе была изучена возможность самосборки гибридной системы на основе 2,3,9,10,16,17,23,24-окта[(3,5-бискарбоксилат натрия)фенокси]фталоцианината цинка(II) (ZnPc₁₆) и оксида графена (ОГ) за счет дисперсионных или координационных взаимодействий с фрагментами углеродного каркаса в объеме гидрозоль ОГ.

In this work, the possibility of self-assembly of a hybrid system based on 2,3,3,9,10,16,17,23,24-octa[(3,5-sodium biscalboxylate)phenoxy]zinc(II) phthalocyaninate (ZnPc₁₆) and graphene oxide (GO) through dispersion or coordination interactions with carbon framework fragments in the volume of GO hydrosols was studied.

В данной работе исследовался новый метод получения гибридных систем, которые могут быть использованы в качестве фотокатализаторов, на основе оксида графена (ОГ) и 2,3,9,10,16,17,23,24-окта[(3,5-бискарбоксилат натрия)фенокси]фталоцианината цинка(II) (ZnPc₁₆) за счет формирования дисперсионных или координационных взаимодействий между компонентами гибридной системы. Ранее было показано, что метод нековалентной интеграции порфиринов цинка(II), с поверхностью оксида графена позволяет добиться одновременно стабильности и высокой каталитической активности гибридных систем [1].

С помощью различных физико-химических методов анализа (СЭМ, флуоресцентная микроскопия, ПРД и др.) была подтверждена успешная интеграция ZnPc₁₆ с нанолитами ОГ и изучены морфология и структура полученных гибридных материалов. С помощью УФ-видимой спектрофотометрии установлено, что, независимо от метода гибридизации, связывание макроцикла с неорганической частицей приводит к увеличению устойчивости ZnPc₁₆ в водной среде при облучении видимым светом. На основе анализа данных спектральных кинетических исследований показано, что, в отличие от системы, полученной путем прямой интеграции ZnPc₁₆ и ОГ, гибридный материал, сформированный за счет координационных связей между компонентами с использованием ацетата цинка (Zn(OAc)₂), в качестве связующего металлокластера, способен проявлять фотокаталитические свойства в окислительной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-00095.

фотодеструкции ряда модельных органических субстратов (родамина 6G, 1,5-дигидроксинафталина, 1,4-нитрофенола).

Полученные результаты подтверждают эффективность и универсальность предложенного подхода для получения более стабильных фотокатализаторов.

Литература

1. *Nugmanova A.G., Safonova E.A., Baranchikov A.E., et al.* Interfacial self-assembly of porphyrin-based SURMOF/graphene oxide hybrids with tunable pore size: An approach toward size-selective ambivalent heterogeneous photocatalysts // *Applied Surface Science*. 2022. V. 579. P. 152080.

УДК 544

**НОВАЯ ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКА ДЛЯ СРАВНЕНИЯ
ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ
ХЛОРИНА Е6 В МОДЕЛЬНЫХ МЕМБРАНАХ¹****Данилова Д.К.¹, Островерхов П.В.², Грин М.А.², Селектор С.Л.¹**

¹ *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

² *Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова МИРЭА - РТУ,
119571, г. Москва, проспект Вернадского, 86*

В данной работе предложена новая методика экспресс-оценки эффективности фотосенсибилизаторов (ФС) для ФДТ, основанная на использовании в качестве модельной системы монослоя липида на поверхности водной субфазы. Оценка достоверности полученных результатов проведена с помощью метода краевого угла смачивания.

This work proposes a new method for rapid assessment of the effectiveness of photosensitizers (PS) for PDT, based on the use of a lipid monolayer on the surface of the aqueous subphase as a model system. The reliability of the obtained results was assessed using the contact angle method.

Исследование изменений структуры липидных монослоёв в процессе их фотосенсибилизированной деградации представляет большой интерес и ведется в рамках разработки методов испытаний новых агентов для фотодинамической терапии (ФДТ). Метод ФДТ основан на введении в организм ФС, облучение которого светом с длиной волны, соответствующей одной из полос поглощения ФС, приводит к генерации активных форм кислорода, разрушающих злокачественные новообразования.

В качестве объектов исследования в работе выбраны два ряда ФС на основе производных хлорина е6. В первый ряд вошли катионные производные: аминобутиламид феофорбида *a* (FB4), гуанидиновое (Gua) и бигуанидиновое (biGua) производные хлорина е6 (рис.1).

Второй ряд составлен из нейтральных соединений: хлорин е6 (Cle6), метилфеофорбид *a* (MeFB) и триметиловый эфир хлорина е6 (3MeCle6) (рис. 2). Для получения модельной мембраны использовали хорошо изученный липид 1-пальмитоил-2-олеоил-sn-глицеро-3-фосфохолина (POPC).

На первом этапе проведены сравнительные испытания новых модельных систем общепринятым методом краевого угла смачивания. Для этого методом Ленгмюра-Блоджетт из смешанных монослоёв POPC и исследуемых ФС получены плёнки на твёрдых подложках (слюда), и при

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 23-73-01276.

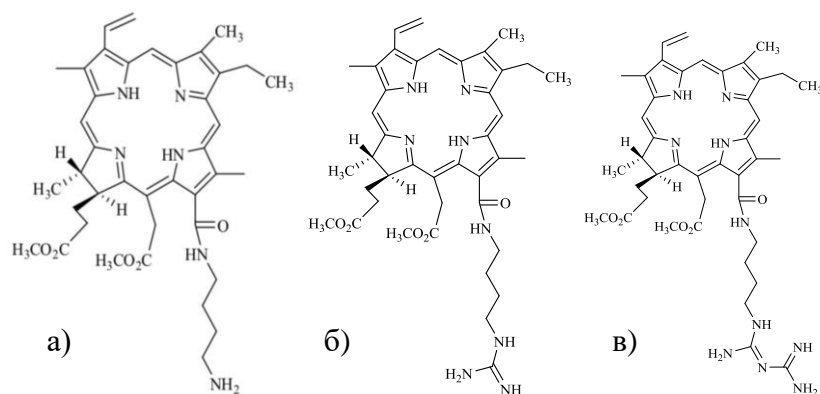


Рис. 1. Структурные формулы (а) FB4, (б) Gua, (в) biGua

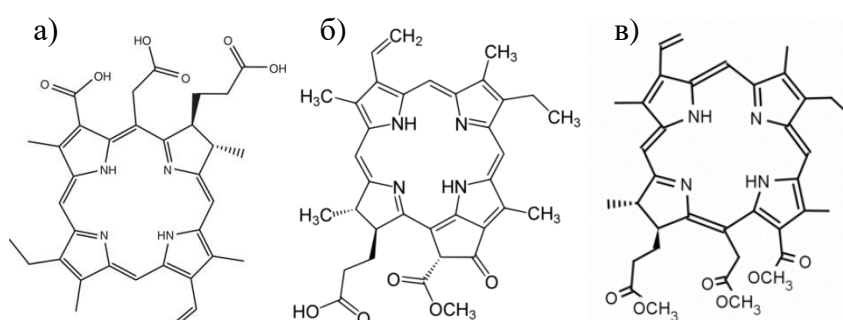


Рис. 2. Структурные формулы (а) Cle6, (б) MeFB, (в) 3MeCle6

облучении их светом с длиной волны $\lambda=665$ нм проведена оценка целостности липидного слоя для различных времён экспозиции.

Показано, что плёнки из индивидуального монослоя липида не разрушаются даже при длительном облучении. А облучение плёнок, содержащих ФС, приводит к падению значения контактного угла уже при 10 минутах экспозиции. Причём в случае biGua и 3MeCle6 процесс разрушения идёт значительно быстрее, чем с другими ФС в соответствующих рядах. Однако сравнить эффективность biGua и 3MeCle6 методом краевого угла смачивания не удаётся.

В данной работе для сравнения эффективности ФС предложена новая экспресс-методика, основанная на регистрации изменений поверхностного давления лэнгмюровского монослоя липида, содержащего ФС, при облучении на водной субфазе. При облучении монослоёв РОРС, содержащих все исследуемые ФС, зарегистрировано падение поверхностного давления, что говорит о разрушении монослоёв. В то же время для тех же монослоёв без облучения, как и для индивидуальных монослоёв РОРС при облучении, поверхностное давление падает незначительно. Измерения показали, что фотосенсибилизирующее действие biGua наиболее эффективно среди всех исследуемых ФС. Описанные результаты хорошо коррелируют с данными, полученными при изучении влияния облучения на вязкоупругие свойства модельных монослоёв. Механические свойства модельной системы, содержащей

biGua, при облучении снижаются значительно сильнее, чем для других смешанных монослоёв, что служит дополнительным подтверждением высокой эффективности этого нового ФС в процессах фотодеструкции липидных мембран.

Кроме того, полученные результаты подтверждают применимость метода регистрации изменения механических характеристик (поверхностного давления и дилатометрического модуля упругости) модельных монослоёв Ленгмюра при облучении для экспресс-сравнения эффективности новых ФС.

УДК 544

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ
ГИПЕРТЕРМОФИЛЬНОЙ И МЕЗОФИЛЬНЫХ L-АСПАРАГИНАЗ
В СОСТАВЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ С
ПОЛИКАТИОНАМИ¹****Добрякова Н.В.¹, Думина М.В.¹, Генин А.К.², Кудряшова Е.В.^{1,2}**¹ ФИЦ Фундаментальные основы биотехнологии РАН, Москва² МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Россия 119234, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3;e-mail: natdobryak@gmail.com

Проведена сравнительная оценка термостабильности L-аспарагиназ, проявляющих активность в различных диапазонах температур, и изучено влияние полимеров на механизм термоинактивации ферментов и предотвращение их агрегации при повышенных температурах.

The comparative estimation of thermostability of L-asparaginases active in different temperature ranges was carried out, and the effect of polymers on the mechanism of thermoinactivation of enzymes and prevention of their aggregation at elevated temperatures was studied.

Изучение и поиск новых L-аспарагиназ (L-АСПаз; Е.С. 3.5.1.1) способствует расширению знаний о физико-химических свойствах этих важнейших для биотехнологии ферментов и способах их улучшения. L-АСПазы на протяжении более 50 лет остаются препаратами первой линии при лечении острого лимфобластного лейкоза (ОЛЛ) [1]. Также L-АСПазы используют в промышленности для снижения образования канцерогенного акриламида в процессе приготовления пищи, богатой крахмалом [2]. Основными недостатками применяемых на данный момент L-АСПаз являются низкая субстратная специфичность и недостаточная стабильность. Свойства L-АСПаз можно улучшить путем их ковалентного и нековалентного взаимодействия с различными полимерами.

В данной работе было проведено сравнительное исследование термостабильности L-АСПазы из гипертермофильной археи *Thermococcus sibiricus* (TsA) и бактериальных мезофильных L-АСПаз *Erwinia carotovora* (EwA) и *Rhodospirillum rubrum* (RrA). Для изучаемых L-АСПаз было оценено влияние полимеров на основе хитозана (хит), полиэтиленгликоля

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-74-10100, <https://rscf.ru/project/22-74-10100/>) в Федеральном исследовательском центре «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук. Работа выполнена с использованием оборудования (АСМ микроскоп NTEGRA II, ИК-Фурье-спектрометр Bruker Tensor 27 (Германия) и Jasco J-815 CD Spectrometer) по программе развития МГУ.

(ПЭГ), полиэтиленimina (ПЭИ) и спермина (Спм) на термостабильность и механизм термоинактивации.

В рамках изучения структурно-функциональных характеристик препаратов EwA, RrA и TsA в данной работе исследовали их термостабильность и особенности вторичных и третичных структур. За изменением вторичной структуры ферментов следили методом КД-спектрометрии. Для изучаемых L-АСПаз были получены кривые плавления в диапазоне температур 25-100 °С и определены температуры плавления (T_m). T_m для бактериальных RrA и EwA составили 50 и 45 °С соответственно. Для L-АСПазы из гипертермофильной археи (TsA) T_m составила 89 °С.

Показано, что в данных экспериментальных условиях для TsA и EwA наблюдалась агрегация и выпадение осадка. Для RrA денатурация была обратима: фермент полностью восстанавливал свою вторичную структуру в результате охлаждения раствора до 20 °С.

С помощью программы CDNN было рассчитано процентное содержание вторичных структур ферментов при термоденатурации. У всех ферментов наблюдалось снижение содержания α спиралей и повышение β структур. В частности, у TsA снижалось количество α спиралей от 34 до 8 %, повышался процент параллельных и антипараллельных β листов – от 8 до 15 %.

Был исследован механизм термоинактивации нативных L-АСПаз и их конъюгированных форм. Выявлено, что при температуре, близкой к T_m (53 °С), кривая зависимости остаточной активности от времени для RrA полностью спрямляется в координатах первого порядка. Её константа инактивации (k_{in}) составила 0.026 мин⁻¹. Кривые инактивации для EwA и TsA не спрямлялись полностью в полулогарифмических координатах и имели излом. Данный излом свидетельствует об изменении механизма термоинактивации и подтверждает наличие агрегации для этих двух L-АСПаз. Установлено, что конъюгирование ферментов с ПЭГ, ПЭИ, хит-ПЭГ и Спм оказывает влияние на термостабильность L-АСПаз и в некоторых случаях на механизм термоинактивации. Так, для конъюгата TsA-ПЭГ наблюдалось отсутствие агрегации, которая была у нативного фермента. Это было подтверждено при изучении термоинактивации при 88 °С (пропал излом в полулогарифмических координатах), а также визуально (не наблюдалось выпадение белого осадка после нагрева).

Литература

1. Van Trimpont M., Peeters E., De Visser Y., Schalk A.M., Mondelaers V., De Moerloose B., Lavie A., Lammens T., Goossens S., Van Vlierberghe P. // *Cancers* (Basel). 2022. № 14.
2. Pieters R., Hunger S.P., Boos J., Rizzari C., Silverman L., Baruchel A., Goekbuget N., Schrappe M., Pui C.H. // *Cancer*. 2011. № 117. С 238–249.

УДК 543.42

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕТИЛТИО- И
МЕТОКСИПРОИЗВОДНЫХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С
КУКУРБИТ[6]УРИЛОМ****Иванов Д.А.¹, Колесникова О.П.², Крюков И.В.¹, Петров Н.Х.^{1,2}**¹ *Центр фотохимии РАН Федерального научно-исследовательского центра
“Кристаллография и фотоника” РАН, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7А-1*² *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский
университет) 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.*Kolesnikova.op@phystech.edu

Методами оптической и времяразрешенной спектроскопии рассмотрено взаимодействие стироловых красителей перхлората 1-этил-4-{(E)-2-[4-(метилтио)фенил]винил}пиридиния, перхлората 1-этил-4-{(E)-2-[4-(метилокси)фенил]винил}пиридиния, с кукурбит[6]урилом в водном растворе.

In this paper, the interaction of styryl dyes (1-ethyl-4-{(E)-2-[4-(methylthio)phenyl]vinyl}pyridinium perchlorate and 1-ethyl-4-{(E)-2-[4-(methoxy)phenyl]vinyl}pyridinium perchlorate) with cucurbit[6]uril in an aqueous solution is considered by optical and time-resolved spectroscopy.

Методами оптической спектроскопии рассмотрено взаимодействие стироловых красителей перхлората 1-этил-4-{(E)-2-[4-(метилтио)фенил]винил}пиридиния (краситель **1**), перхлората 1-этил-4-{(E)-2-[4-(метилокси)фенил]винил}пиридиния (краситель **2**) с кукурбит[6]урилом в водном растворе (см. рис.1). Кукурбит[6]урилы являются кавитандами, которые состоят из n гликолурильных звеньев (n от 5 до 8), связанных парами метиленовых групп [1]. Благодаря их отрицательно заряженным порталам, катионы стироловых красителей могут образовывать комплексы включения с кукурбитурилами подходящих размеров. Это приводит к изменению фотофизических свойств красителей, например, увеличению интенсивности флуоресценции [2].

Методом флуоресцентного титрования были определены константы связывания для исследуемых стироловых красителей с кукурбит[6]урилом в водном растворе. В случае красителя **1** для комплекса стехиометрии 1:1 $\lg K = 6,28$, интенсивность флуоресценции возрастает в 3 раза; для комплекса 1:1 красителя **2** $\lg K = 5,04$, интенсивность флуоресценции увеличивается в 4 раза.

Отличия между спектрами флуоресцентного титрования объясняются полученными в результате квантовохимических расчетов равновесными структурами в возбужденном состоянии комплексов включения красителей **1** и **2** с СВ[6]. Они существенно различаются:

1, образуя комплекс включения, внедряется в его полость стироловым фрагментом, а **2** располагается в полости остатком пиридиния аналогично DASPI [3]. Образование комплекса включения зависит от внутримолекулярного переноса положительного заряда.

Методом счета одиночных фотонов были измерены времена спада флуоресценции в воде, для свободного красителя **1** это 0,77 нс и 0,09 нс, в присутствии СВ[6] — 1,52 нс и 0,16 нс. Для красителя **2** — 0,03 нс, в присутствии СВ[6] — 0,17 нс и 0,06 нс. Методом ап конверсии были измерены времена спада интенсивности флуоресценции свежеприготовленных водных растворов стироловых красителей и их комплексов с СВ[6] в диапазоне до 100 пс (рис. 2) и обработаны подгонкой экспериментальных данных суммой двух экспонент. Важно отметить, что полученные методом ап конверсии длинные времена с высокой точностью совпадают с короткими временами, полученными методом счета одиночных фотонов.

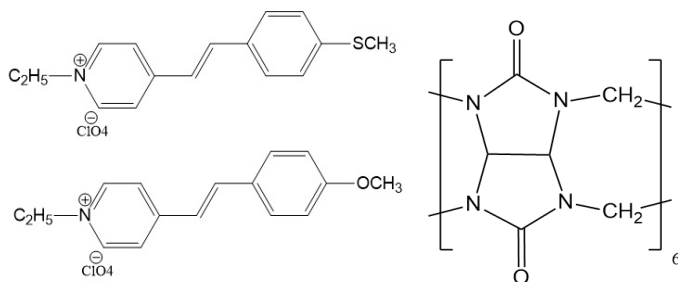


Рис. 1. Структурные формулы красителей **1**, **2** и кукурбит[6]урила.

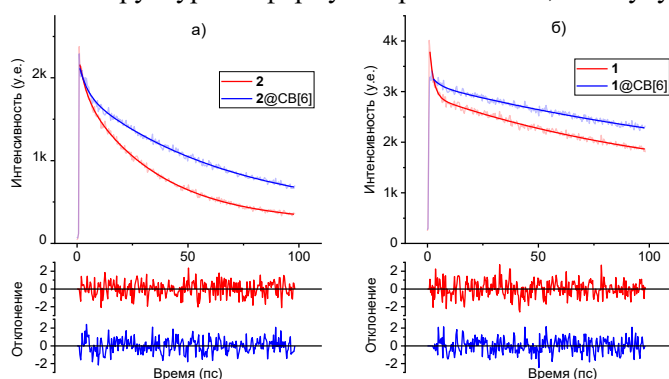


Рис. 2. Затухание флуоресценции водных растворов красителей **1**, **2** и их комплексов включения с СВ[6] (возбуждение флуоресценции 3-й гармоникой 420 нм, регистрация на 545 нм и 495 нм для **1** и **2** соответственно).

Литература

1. Kim K., Murray J., Selvapalam N., Ho Ko Y., Hwang J. // Cucurbiturils: chemistry, supramolecular chemistry and applications. New Jersey, World Scientific, 2018
2. Li Z., Sun S., Liu F., Pang Y., Fan J., Song F., Peng X. // Dyes and Pigments. 2012. V. 93. № 1–3. P. 1401.
3. А. Д. Свирида, Д. А. Иванов, И. В. Крюков, Н. Х. Петров, Н. А. Александрова, В. Г. Авакян, С. П. Громов // Фотопроцессы в комплексах «Гость- хозяин» тиопроизводного стиролового красителя с кукурбитурилами. Химия Высоких Энергий, том 57, № 2, с. 100–107, 2023.

УДК 544

**АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ЧАСТИЦ-КОНТЕЙНЕРОВ ИЗ КРЕМНЕЗЕМА****Ивченко А.В.^{1,2}, Шишмакова Е.М.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9e-mail: anastasia.ivchenko22@gmail.com

В работе продемонстрирован новый подход к синтезу мезопористых частиц-контейнеров из кремнезема (МЧК), загруженных двумя биологически активными соединениями. Показана возможность использования таких МЧК для создания наноконкомпозитов на основе альгината натрия. Изучена антибактериальная активность полученных наноконкомпозитов.

We demonstrate the prospects of one-pot approach to the synthesis of mesoporous silica nanocarriers (MSNs) loaded with two biologically active compounds. The possibility of creation of nanocomposites based on sodium alginate and bifunctional MSNs has been shown. The antibacterial activity of such nanocomposites has been studied.

Изучение особенностей капсулирования различных гидрофобных лекарственных соединений с целью их направленной доставки является одной из наиболее актуальных задач современной медицины. Это позволяет значительно повысить растворимость таких соединений в воде и увеличить их терапевтическую эффективность за счет локального высвобождения. В результате общее токсическое действие этих препаратов также снижается. В настоящее время в качестве носителей гидрофобных препаратов активно применяются мезопористые частицы кремнезема (МЧК), обладающие упорядоченной системой пор. Размером и удельной поверхностью таких частиц можно управлять, варьируя условия их синтеза. Кроме того, МЧК могут быть использованы при создании композитных материалов, например, биомедицинского назначения.

Золь-гель синтез на темплатах из мицелл инертных поверхностно-активных веществ является классическим методом синтеза МЧК. По окончании реакции темплат удаляют, после чего загружают в полученные частицы целевой препарат. Недостатком такого метода синтеза является то, что из-за низкого сродства кремнеземной матрицы к загружаемым соединениям, они достаточно быстро выходят в окружающую среду из частиц.

В докладе представлен новый подход, позволяющий совместить стадии синтеза и загрузки МЧК. Он основан на использовании в качестве темплатирующего агента мицелл загружаемых в МЧК целевых соединений. Это позволяет значительно увеличить содержание вводимого

препарата (до 1 г и более в расчете на 1 г SiO_2). При этом скоростью выхода капсулированного вещества можно управлять за счет изменения рН среды. Более того, существует возможность создания бифункциональных МЧК, основанная на солюбилизации гидрофобного препарата в мицеллах темплата.

Мы демонстрируем преимущество этого подхода путем использования при синтезе МЧК гибридного темплата, состоящего из мицелл дифильного антисептика мирамистина с предварительно солюбилизированным биологически активным соединением кверцетина.

Основные результаты работы заключаются в следующем.

Построена изотерма солюбилизации, и определены термодинамические параметры солюбилизации гидрофобного кверцетина в мицеллах мирамистина.

Обнаружено, что размеры и емкость МЧК зависят от условий синтеза, а именно от соотношения вводимых в систему реагентов.

Получены предварительные данные о кинетике перехода капсулированных соединений в дисперсионную среду с разным значением рН.



Рис. 1. Ингибирование *Staphylococcus aureus* пленками композитов альгинат/мчк, содержащих мирамистин в комбинации с кверцетином: 1,3,5 – исходные образцы, 2,4,6 – образцы, сшитые ионами Ca^{2+} .

Продемонстрирована принципиальная возможность введения синтезированных МЧК в пленки альгината натрия. Получены предварительные данные о физико-химических свойствах таких композитов и проанализирована их биологическая активность по отношению к нескольким типам бактериальных культур.

Показано, что созданные композиты проявляют выраженную активность к *Staphylococcus aureus* при минимальном времени преддиффузии (рис. 1).

УДК 544.032.65

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПВС**Казберов Р.Я., Шатохина С.А.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: verbinao@mail.ru*

Исследовано влияние воздействия ускоренными электронами на свойства и релаксационные явления ПВС. Определено значение прочности на разрыв для образцов ПВС различных марок при дозах облучения 0, 7 и 9,5 МРад. Проведено исследование релаксационных явления в образцах ПВС.

The influence of accelerated electron exposure on the properties and relaxation phenomena of PVA has been studied. The value of tensile strength for PVA samples of different grades at irradiation doses of 0, 7 and 9.5 MPaD has been determined. The study of relaxation phenomena in PVA samples has been carried out.

Современные тенденции, направленные на разработку различных материалов безопасных для человека и биосферы в целом, приводят к интенсификации развития нетоксичного класса полимерных материалов. К их числу можно отнести полиолефины и сополимеры стирола (с малым количеством несвязанного мономера), аминопласты и др. Поливиниловый спирт (ПВС) занимает в этом ряду особое место, так как благодаря своим свойствам получил широкое применение в различных областях медицины, а также среди материалов упаковки как один из наиболее безопасных материалов.

В качестве объектов исследования в работе использовали следующие марки ПВС: ВС-05, ВР-24, ВР-17 и 17-99. Паспортные данные марок перечислены в таблице 1.

Таблица 1. Марки ПВС и их паспортные данные.

№	Марка	Степень полимеризации	Молекулярный вес	Вязкость, мПа*с	Степень гидролиза, %	Зольность, %	pH
1	ВС-05	600-700	33 000-38 000	5,0 - 6,0	72 - 76	<0,5	6,00
2	ВР-24	2 400 - 2 500	118 000 - 124 000	44 - 50	86 - 89	<0,5	6,00
3	ВР-17	1 700 - 1 800	84 000 - 89 000	21 - 26	86 - 89	<0,5	6,00
4	17-99	1 700 - 1 800	-*	29,3	99,76	<0,5	6,00

*- паспортные данные отсутствуют

Установлено, что воздействие ускоренными электронными частицами на образцы ПВС марок ВС-05, ВР-24 и 17-98 приводит к незначительному, но снижению прочностных показателей. Образцы ПВС

марки ВР-17 показали увеличению прочности с ростом дозы облучения, что вызвано, предположительно, высокой степенью гидролиза и низкой вязкостью относительно других марок.

Проведено сравнение ИК-спектров образцов марок ПВС до и после их облучения. Исследованы релаксационные явления в образцах ПВС различных марок до и после воздействия ускоренными электронными частицами.

УДК 620.3**АБЛЯЦИОННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ НАНОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ВЫСОКОЙ ЭНЕРГИИ****Катаев В.С., Федотов М.А.**

*ИМЕТ РАН, Россия 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д.49;
e-mail: kat.vld22@gmail.com*

Исследованы процессы абляции поверхности металлических мишеней железа, меди, цинка и полупроводниковых мишеней на основе кремния и гранул селена. Были изучены свойства наночастиц соответствующих материалов при облучении пучком импульсного твердотельного лазера с длиной волны $\lambda = 1064$ нм при энергии в лазерном импульсе 2,5 Дж.

The processes of laser ablation of the surface of metallic samples of iron, copper, zinc and semiconductor samples based on silicon and selenium granules have been studied. The properties of nanoparticles obtained as a result of ablation of the corresponding targets under irradiation with a beam of a pulsed solid-state laser with a wavelength $\lambda = 1064$ nm at a laser pulse energy of 2.5 J were studied.

С развитием современной науки появляются новые физические методы, характерной особенностью которых является возможность получения разнообразных наночастиц и наноструктур. Особый интерес представляет лазерная абляция металлических и полупроводниковых мишеней в жидких средах, которая обладает несколькими ключевыми преимуществами по сравнению с другими физическими и химическими методами получения наноструктурированных материалов. Во-первых, данный метод позволяет получать химически чистые наночастицы и агломераты, состав которых идентичен материалу аблируемого прекурсора. Во-вторых, метод обеспечивает контроль размеров и формы получаемых наночастиц. В-третьих, процесс лазерной абляции имеет относительно простую техническую реализацию.

В качестве прекурсоров были подготовлены мишени на основе особо чистых веществ таких, как железо, цинк, медь, селен и кремний, наночастицы которых могут использоваться в медицине при разработке антибактериальных средств, противомикробных покрытий и БАДов, в сельском хозяйстве в качестве источника микроэлементов и микроэлектронике при разработке рабочих элементов химических и газовых датчиков.

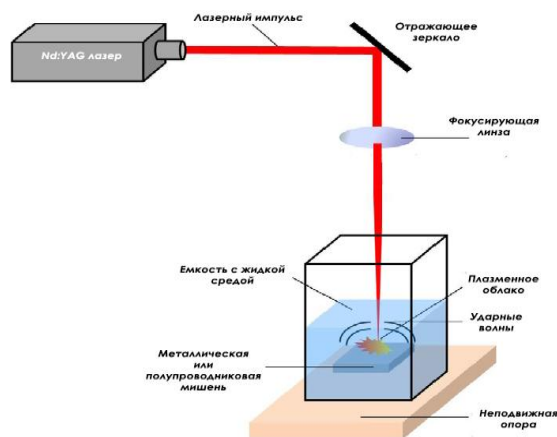


Рис. 1. Схема лазерной абляции твердой мишени железа в жидкой среде.

зеркальца, позволяющая фокусировать и направлять лазерный пучок.

При исследовании полученных коллоидных наночастиц железа, цинка, меди, селена и кремния с использованием электронной микроскопии и рентгенофазового анализа были идентифицированы фазы, образующиеся при конденсации испаренных веществ в водной среде с последующим изучением морфологии наноструктур. Было установлено, что в зависимости от химического состава и дисперсионной среды возможно образование как кристаллических, так и аморфных полидисперсных наночастиц кубической или сферической формы.

Для оценки склонности к коагуляции и седиментации наночастиц в водной среде проводилось измерение величины дзета-потенциала (ζ), характеризующей электростатическое взаимодействие частиц. Наиболее высокую разницу потенциалов между дисперсионной средой и дисперсной фазой имели наночастицы железа, кремния и селена, обеспечивая высокостабильное состояние дисперсной фазы. Наночастицы меди, цинка были наиболее склонны к образованию крупных агломератов и флокул с последующей седиментацией в растворе.

Таким образом, было исследовано влияние лазерных импульсов высокой энергии на поверхности металлических и полупроводниковых мишеней, находящихся в водной среде, с последующим образованием коллоидных наночастиц. Исследована морфология, размерность, фазовый состав, стабильность наноразмерных структур и оценена дальнейшая возможность их применения в качестве биологически активных элементов в медицине и микроэлементов в сельском хозяйстве.

Для реализации метода лазерной абляции в водной среде используют экспериментальную установку, представленную на рисунке 1, основными элементами которой являются твердотельный наносекундный импульсный лазер ND:YAG с длиной волны излучения 1064 нм и энергией в импульсе 2.5 Дж в качестве источника излучения и оптическая система, состоящая из фокусирующей линзы и диэлектрического отражающего

УДК 544.032.73

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ
ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ЛЕВОФЛОКСАЦИНА С ЧЕЛОВЕЧЕСКИМ СЫВОРОТОЧНЫМ
АЛЬБУМИНОМ ¹**

Копнова Т.Ю., Якупова Л.Р., Копнов А.Ю., Кудряшова Е.В.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: kopnovataty@gmail.com*

Изучены термодинамические параметры комплексообразования левофлоксацина (ЛФ) с человеческим сывороточным альбумином (ЧСА), графтированным гидроксипропил- β -циклодекстрином (ГП- β -ЦД) или полимером на его основе, а также влияние комплексообразования ЛФ с ГП- β -ЦД на взаимодействие с ЧСА.

The thermodynamic parameters of the complex formation between levofloxacin (LF) and human serum albumin (HSA) grafted with hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD) or its polymer, as well as the influence of LF complexation with HP- β -CD on the interaction with HSA, have been studied.

Левофлоксацин (ЛФ), антибактериальный препарат из группы фторхинолонов, обладает широким спектром активности и применяется для лечения различных бактериальных заболеваний [1]. Однако длительное применение ЛФ может вызвать нежелательные побочные эффекты, что подчеркивает необходимость разработки систем доставки для оптимизации терапии. Формирование нековалентных комплексов ЛФ с циклодекстринами (ЦД), циклическими олигосахаридами, а также полимерными частицами на их основе (ПолЦД) способствует увеличению растворимости и биодоступности препарата [2]. Исследование воздействия ЦД на взаимодействие с человеческим сывороточным альбумином (ЧСА) является крайне важным, учитывая, что связывание с белками плазмы крови считается ключевой физико-химической характеристикой лекарственных средств. Это влияет на их распределение и терапевтическую эффективность. ЧСА, являющийся наиболее распространенным белком плазмы крови человека, играет важную роль в связывании и переносе различных веществ, включая лекарственные молекулы. Кроме того, ЧСА может использоваться в качестве носителя лекарственных молекул, что подтверждается появлением препаратов, таких как Амбраксан, где противоопухолевый препарат стабилизируется

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №22-24-00604, с использованием оборудования (FTIR-спектрометр Bruker Tensor 27, CD-спектрометр Jasco J-815, АСМ-микроскоп NTEGRA II) программы развития МГУ.

ЧСА [3]. Исследование влияния данных взаимодействий имеет значимость для дальнейшего совершенствования терапевтических стратегий.

В ходе данного исследования были проанализированы термодинамические параметры взаимодействия комплекса (ЛФ+ГП-β-ЦД) с ЧСА, а также ЛФ с конъюгатами ЧСА–ГП-β-ЦД и ЧСА–ПолГП-β-ЦД (Таблица 1). Полученные результаты свидетельствуют о заметных изменениях в характере взаимодействия ЛФ с ЧСА в присутствии ГП-β-ЦД и его полимерных производных. Инкапсулирование ЛФ в полости ГП-β-ЦД приводит к значительному снижению константы связывания примерно в 3 раза, а также к сильному уменьшению энтальпии (ΔH) в ~5 раз и энтропии (ΔS) взаимодействия в ~8 раз по сравнению со свободным ЛФ. Эти изменения могут указывать на существенное изменение механизма взаимодействия ЛФ с ЧСА. Вероятно, значительный размер комплекса ЛФ+ГПЦД препятствует его попаданию в гидрофобные карманы альбумина, что приводит к преимущественному взаимодействию с его поверхностью за счет сил Ван-дер-Ваальса и образования водородных связей. Графтирование альбумина ЦД дополнительно усиливает снижение константы связывания. Например, взаимодействие ЛФ с ЧСА–ГП-β-ЦД характеризуется константой связывания, которая в 10 раз меньше по сравнению с немодифицированным ЧСА.

Таблица 1. Термодинамические параметры взаимодействия сывороточного альбумина человека с левофлоксацином, рН 7.4, 37°C ($P = 0.95$, $n = 4$, $r = 0.999$)

	n	$K_a, 10^5 \text{ M}^{-1}$	$\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/моль/К
ЧСА+ЛФ	1.33 ± 0.05	9.9 ± 0.2	-35.6 ± 0.1	-57.7 ± 0.8	-71 ± 2
ЧСА+(ЛФ+ГПЦД)	1.24 ± 0.03	3.5 ± 0.5	-32.9 ± 0.3	-217.6 ± 1.4	-596 ± 4
(ЧСА–ГП-β- ЦД)+ЛФ	1.12 ± 0.01	0.9 ± 0.1	-29.4 ± 0.1	-187 ± 7	-510 ± 20
(ЧСА–ПолГП-β- ЦД)+ЛФ	1.01 ± 0.04	0.31 ± 0.13	-26.68 ± 0.2	-149 ± 8	-400 ± 20

Эти выводы подчеркивают важность изучения влияния носителей, таких как ЦД, на взаимодействие лекарственных веществ с белками, что может иметь важное значение для дальнейшего совершенствования систем доставки лекарств.

Литература

1. Davis R., Bryson H.M. // *Drugs*. 1994. Vol. 47, № 4. P. 677–700. doi:10.2165/00003495-199447040-00008.
2. Skuredina A.A. et al. // *Pharmaceutics*. 2023. Vol. 15, № 6. P. 1598. doi:10.3390/pharmaceutics15061598.
3. Fanali G. et al. // *Mol. Aspects Med.* Elsevier Ltd, 2012. Vol. 33, № 3. P. 209–290. doi:10.1016/j.mam.2011.12.002.

УДК 544.476.2

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАЦИОНАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ $^1\text{O}_2$ –
НОВЫЙ ПОДХОД К СОПОСТАВЛЕНИЮ ФОТОАКТИВНОСТИ
ПОРФИРИНОВ ¹****Коробков С.М. ¹, Бирин К.П. ¹, Цивадзе А.Ю. ¹**

¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: skor42@inbox.ru

В работе изучено влияние структуры порфирина, а также природы растворителя на его фотоактивность и фотостабильность. Эксперименты с 9,10-дифенилантраценом в качестве селективной ловушки на $^1\text{O}_2$ позволили определить $[^1\text{O}_2]$ в системе и количественно оценить влияние различных факторов на его концентрацию.

The influence of porphyrin substituents on their photoactivity and photostability along with the solvent effect was studied. Experiments with 9,10-diphenylanthracene as a selective $^1\text{O}_2$ trap allowed direct measurement of $[^1\text{O}_2]$ and quantitative evaluation of the influence of various factors onto it.

Генерация активных форм кислорода порфиринами успешно используется для осуществления широкого ряда каталитических трансформаций [1], при этом большинство из этих процессов происходят с участием синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$). На сегодняшний день величина квантового выхода генерации $^1\text{O}_2$ часто используется для сравнения эффективности сенсibilизаторов, тем не менее, эти значения далеко не всегда адекватно объясняют реальные закономерности, наблюдаемые при сопоставлении фотоактивности тетрапиррольных молекул [2].

В связи с этим нами предложен способ оценки эффективности генерации $^1\text{O}_2$, основанный на изучении кинетики фотодеградации селективной ловушки в присутствии порфирина [3], что позволило определить концентрацию $^1\text{O}_2$ в растворе, используя литературное значение константы скорости реакции ловушки и $^1\text{O}_2$. Эксперименты с использованием серии растворителей, а также набора порфириновых фотосенсibilизаторов продемонстрировали значительное влияние растворителя на концентрацию $^1\text{O}_2$, а также нелинейную зависимость между концентрацией $^1\text{O}_2$ и сенсibilизатора в CCl_4 (Рисунок 1).

На основе кинетической схемы генерации $^1\text{O}_2$ в растворе с использованием квазистационарного приближения формальной кинетики было получено уравнение для оценки концентрации $^1\text{O}_2$, хорошо описывающее экспериментальные данные. С использованием выведенного уравнения были рассчитаны константы физического и химического тушения $^1\text{O}_2$ порфиринами в CCl_4 .

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-23-00542.

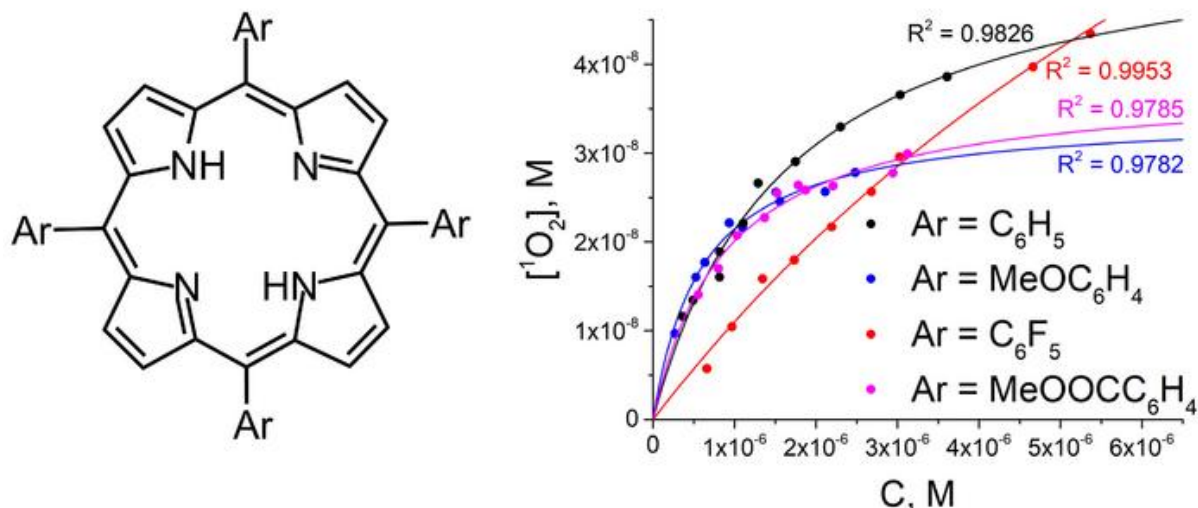


Рисунок 1. Структуры порфиринов, использованные в исследовании (слева); Зависимость концентрации $^1\text{O}_2$ от концентрации сенсibilизатора в CCl_4 (справа).

Для тетрафенилпорфирина (**TPP**) была изучена кинетика генерации $^1\text{O}_2$ в серии растворителей различной природы (Рисунок 2). Полученные результаты находятся в согласии с теоретическими выкладками, при этом абсолютные значения концентраций $^1\text{O}_2$ при переходе от одного растворителя к другому хорошо коррелируют со значениями среднего времени жизни $^1\text{O}_2$ в соответствующем растворителе, что объясняется механизмом физического тушения $^1\text{O}_2$.

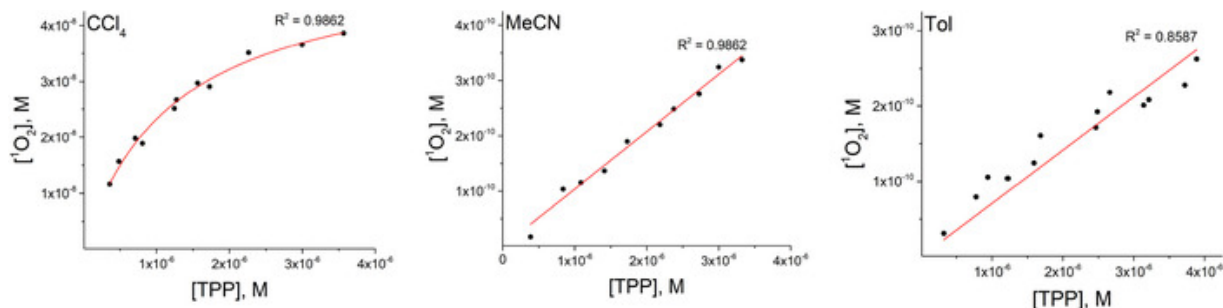


Рисунок 2. Зависимость $[^1\text{O}_2]$ от концентрации **TPP** в различных растворителях.

Данная работа подчёркивает важность комплексного анализа набора физико-химических факторов, влияющих на концентрацию $^1\text{O}_2$ в растворе для анализа фотоактивности порфиринов. Предложенный подход может использоваться как альтернатива определению значений квантового выхода $^1\text{O}_2$ для наглядного сравнения фотоактивности порфиринов в условиях реального фотокатализа. В дальнейшем планируется сопоставить полученные и новые данные по кинетике генерации $^1\text{O}_2$ с каталитической активностью соответствующих порфиринов в реакции окисления сульфидов.

Литература

1. R. Silva *et al.* *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 917-955.
2. D.A. Polivanovskaia *et al.* *J. Catal.* **2022**, *413*, 342-352.
3. S.M. Korobkov *et al.* *Dye. Pigment.* **2023**, *220*, 111749.

УДК 544.77

**УПРАВЛЕНИЕ ЭМИССИЕЙ ФЛУОРОФОРОВ,
ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМОННЫХ
ЧАСТИЦ ЯДРО/ОБОЛОЧКА****Кравчинский Д.М.^{1,2}, Карцева М.Е.²**¹ РХТУ имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9;² Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4.e-mail: d.kravchinskiytron@gmail.com

Исследованы особенности хемосорбции и оптические свойства флуорофора Sulfo-Cyanine3 на композитных наночастицах со сферическим золотым ядром и органокремнеземной оболочкой. Установлена зависимость эффективности флуоресценции от плотности прививки красителя и толщины оболочки.

The chemisorption features and optical properties of the Sulfo-Cyanine3 fluorophore on composite nanoparticles with a spherical gold core and an organosilica shell are investigated. The dependence of the fluorescence efficiency on dye grafting density and thickness of the shell has been established.

На сегодняшний день плазмонные композитные наночастицы (КНЧ) со структурой ядро-оболочка, функционализированные молекулами флуорофоров, являются весьма перспективными для решения различных практических задач нанопотоники и медицины.

Данная работа посвящена изучению оптических свойств хемосорбированного малеимидного производного красителя Sulfo-Cyanine3 (SuCy3) на поверхность КНЧ со сферическим золотым ядром и органокремнеземной оболочкой разной толщины (4, 14 и 22 нм).

Установлена зависимость эффективности эмиссии привитого SuCy3 от толщины оболочки КНЧ. Для КНЧ с тонкой оболочкой (4.2 ± 0.3 нм) выявлено тушение флуоресценции, вызванное, очевидно, переносом энергии с возбужденной молекулы на плазмонную частицу. В то же время для частиц с большей толщиной оболочки характерно усиление эмиссии выбранного красителя, максимальное значение которого наблюдается при толщине 14.0 ± 1.9 нм. Этот эффект обусловлен увеличением квантового выхода SuCy3 в ближнем поле плазмонной частицы.

Обнаружено также, что эффективность эмиссии красителя зависит от плотности прививки его молекул. Наибольшее усиление наблюдается для систем, у которых площадь, приходящаяся на молекулу флуорофора, составляет 50 нм^2 (менее 1500 молекул SuCy3 на частицу).

УДК 544.77. 022

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НИОСОМАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ¹**Крылов Д.И., Арсланов В.В., Ермакова Е.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: da.krylov228@yandex.ru*

В рамках данного исследования получены экспериментальные доказательства разрушения ниосом в поле центробежных сил, с последующей их пересборкой при редиспергировании осадка центрифугирования. Предложен подход, позволивший существенно снизить потери гидрофильного груза из водного ядра везикул в результате механических нагрузок. Путем инкапсуляции гидрофильной молекулы порфирина в мембрану везикулы созданы аналитические инженерные ниосомы, способные селективно определять катионы ртути в водной среде.

In this study, experimental evidence was obtained for the disruption of niosomes by centrifugal forces and their subsequent reassembly during redispersion of centrifugation slurry. An approach was proposed to significantly reduce the loss of hydrophilic cargo from the aqueous core of vesicles due to mechanical stress. By encapsulating a hydrophilic porphyrin molecule in the vesicle membrane, analytical niosomes capable of selective determination of mercury cations in aqueous media were created.

В настоящее время синтетические везикулы, такие как липосомы и ниосомы, нашли широкое применение в различных научных и прикладных областях. Например, в фармакологии они выступают в качестве систем адресной доставки лекарств. Они также могут быть использованы в качестве основы для создания различных супрамолекулярных ансамблей. Ниосомы представляют собой сферические наночастицы везикулярного типа, собранные из неионогенных поверхностно-активных веществ. В более широком смысле ниосомы следует рассматривать как наиболее универсальные наноустройства, аналогичные липосомам, но обладающие повышенной химической и физической стабильностью.

Несмотря на значительный интерес, связанный с разработкой систем адресной доставки лекарств, изучению стабильности везикулярных структур уделяется мало внимания. В частности, это относится к поведению везикул в поле центрифуги, когда в результате их частичной фрагментации теряется гидрофильный целевой агент, инкапсулированный в водный компартмент везикул. В связи с этим, в рамках настоящего исследования установлено влияние состава ниосом и поверхностного заряда на закономерности процессов разрушения и последующей пересборки везикул при механическом воздействии. Показано, что в

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

результате пересборки образуются частицы, характеристики которых отличаются от характеристик исходных ниосом. Для решения проблемы потери водорастворимого компонента нами синтезированы эластичные ниосомы - этосомы, которые за счет высокой деформируемости оболочек менее подвержены разрушению в центробежном поле.

Компартментная архитектура ниосом, позволила развить концепцию инженерных везикул, как наноустройств способных выполнять самые разнообразные фундаментальные и прикладные задачи. Близкая аналогия между монослоем Ленгмюра и бислоистой структурой мембраны везикулы обеспечивает идентичное проявление функциональных свойств этих систем. В работе это продемонстрировано на примере иммобилизованной в ниосомы дифильной молекулы порфирина, аналитические свойства которой по отношению к токсичным катионам ртути реализуются исключительно в супрамолекулярных ансамблях на границе воздух/вода. [1,2]. Полученные таким образом инженерные ниосомы способны селективно определять катионы ртути в водных средах и могут быть использованы в качестве колориметрических и/или флуоресцентных датчиков (Рисунок 1).

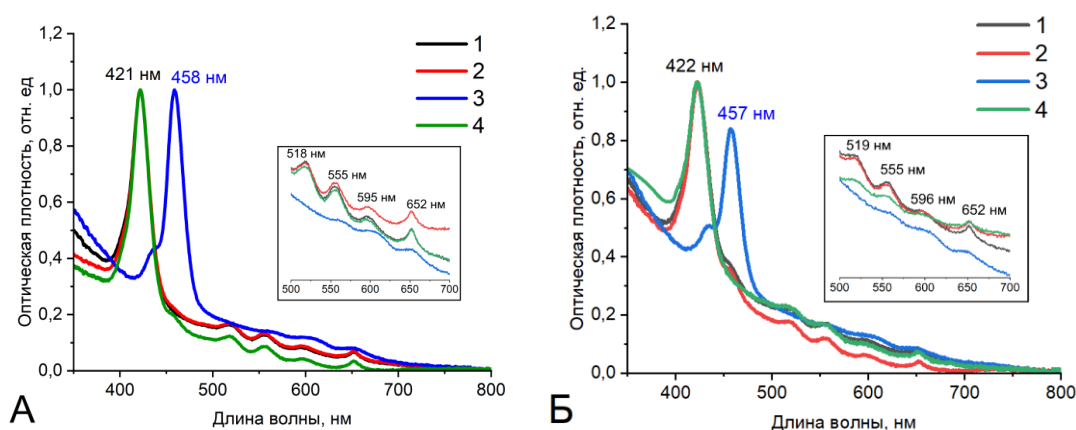


Рис. 1. Спектры поглощения diethyl (10,20-dimesityl-15-(octylthio)porphyrin-5-yl)phosphonate (DMCS8) инкапсулированного в ниосомы (1), после добавления катионов Cu^{2+} (2), Hg^{2+} (3) и смеси катионов Fe^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} (4) для составов Span 80/Tween 60/Chol (А) и Span 60/Tween 80/Chol (Б), соответственно. Концентрация катионов в конечной смеси 0,2 мМ. Нормализовано [0;1]

Литература

1. Arslanov V. V. et al. On the relationship between the properties of planar structures of non-ionic surfactants and their vesicular analogues–Niosomes //Journal of Colloid and Interface Science. – 2023. – Т. 640. – С. 281-295.
2. Ermakova E. V. et al. Ultra-thin film sensors based on porphyrin-5-ylphosphonate diesters for selective and sensitive dual-channel optical detection of mercury (II) ions //Dyes and Pigments. – 2021. – Т. 186. – С. 108967.

УДК 541.183.022

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СБОРКА КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА В СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЯХ ПОРФИРИНАТА НИКЕЛЯ И ФТАЛОЦИАНИНАТА РУТЕНИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ¹**Мамонов М.Д.^{1,2}, Аракчеев А.В.², Куцыбала Д.С.², Кройтор А.П.², Дмитриенко А.А.², Мартынов А.Г.², Селектор С.Л.²**

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

² *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, 119071, Ленинский пр-т д. 31, корп. 4
e-mail: pcss_lab@mail.ru*

В работе продемонстрирована реализация спектрального переключения в смешанных монослоях порфирина никеля и фталоцианината рутения с аксиальными лигандами, интерпретируемого как спин-кроссовер никеля, индуцированный аксиальной координацией. Показано, что подобное переключение приводит к образованию 2D структуры в монослое.

In this work the implementation of spectral switching in mixed monolayers of nickel porphyrinate and ruthenium phthalocyaninate with axial ligands, interpreted as spin-crossover of nickel induced by axial coordination, is demonstrated. It is shown that such switching leads to the formation of a 2D structure in the monolayer.

В данной работе были изучены смешанные монослои тетрафенилпорфирина никеля(II) и тетра-(15-краун-5)-фталоцианината рутения(II) аксиально замещенного двумя парами лигандов: пиразином – L_1 и 1,4-дiazобикакло[2.2.2]октаном (ДАВСО) – L_2 .

При формировании и сжатии монослоя проводились *in situ* спектрофотометрические исследования, которые показали bathochromный сдвиг полосы Core порфирина никеля с 433 нм в 455 нм при сжатии, который можно интерпретировать как спин-кроссовер никеля. Различие в степени сжатия, необходимой для реализации спектрального переключения в разных системах, согласуется с различием нуклеофильности аксиальных лигандов L_1 и L_2 в фталоцианинате рутения.

С помощью изучения поверхностной дилатационной реологии методом осцилляции барьеров были показаны различия в поведении систем с разными лигандами: для монослоя с L_1 изменения дилатационного модуля упругости носят обратимый характер, в то время как для системы с L_2 данные по дилатационной реологии свидетельствуют о необратимом структурообразовании в двумерной системе.

Эти данные дают основания утверждать о факте образования координационного полимера в монослое за счет аксиальной координации атома никеля лигандами фталоцианината рутения L_1 и L_2 .

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 23-73-00037.

УДК 667.6, 543.424.2, 616-073.584

ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ АНТИОБРАСТАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ¹

Мутовкин П.А.

*СевГУ, Республика Крым 299053, г. Севастополь, ул. Университетская, 31
e-mail: pasha.mutovkin2001@mail.ru*

Корабли, суда и гидротехнические сооружения подвергаются различным факторам окружающей среды, поэтому их покрытия должны обладать рядом свойств, таких как адгезия к основанию, упругость, прочность, износостойкость и защита от обрастания. В данной работе спектроскопическими методами исследовали изменения, происходящие в структуре органического связующего покрытия в зависимости от времени экспозиции в море. Получены данные позволяющие сделать выводы о деструкции составов под воздействием окружающей среды и биологических обрастателей.

Ships, vessels and hydraulic structures are exposed to various environmental factors, so their coatings must have a number of properties, such as adhesion to the base, elasticity, strength, wear resistance and anti-fouling. In this work, spectroscopic methods were used to study the changes occurring in the structure of the organic binder coating depending on the time of exposure to the sea. Data were obtained that allow us to draw conclusions about the destruction of compositions under the influence of the environment and biological fouling.

В процессе использования гидротехнических сооружений, кораблей и судов их поверхности подвергаются воздействию различных факторов окружающей среды: механическому и химическому воздействию воды, ветра, взаимодействию между собой при стоянке и швартовке. Поэтому покрытия должны обладать рядом требований по части его адгезии к окрашенной поверхности, упругости, прочности к внешнему воздействию, износостойкости, эффективности против процессов обрастания [1].

Исследования процессов, происходящих в покрытии, проводились с использованием методов оптической спектроскопии (инфракрасная и спектроскопия комбинационного рассеяния). Для изучения изменений структурного состава органических соединений, входящих в состав матрицы противообрастающих покрытий, подготавливались образцы исследуемых поверхностей после различных сроков экспозиции в море. Анализируя соскобы с поверхностного слоя покрытия на глубину выщелоченного слоя и биопленку микрообрастания, можно определить особенности разрушения органической матрицы исследуемого покрытия и природу накопленных соединений [2].

Изучались покрытия, экспонированные в прибрежной акватории г. Севастополь (Чёрное море) начиная с 2021 года. При этом необходимо отметить, что в качестве органических матриц использовались различные

¹ Работа выполнена за счет гранта РФФИ 21-13-00498, <https://rscf.ru/project/21-13-00498>.

составы, изготовленные на основе акрилатной и эпоксидной смол, канифоли, полиуретановых связующих и др. Такой широкий ассортимент органических связующих создал определенные сложности при проведении экспериментов и анализе полученных результатов. В качестве противообрастающих агентов использовались следующие наночастицы (НЧ): ZnO-FeZnO, CuO-FeCuO, ZnTi₂O₄-ZnO, ZnTi₂O₄-TiO₂ и Ag-TiO₂. с процентным содержанием антиобрастающего агента 15-20%. Синтез наночастиц проводился нашими коллегами из г. Томск, Института физики прочности и материаловедения СО РАН, в рамках гранта РФФ 21-13-00498. Покрытия были нанесены кистью в два слоя на пластины из полиметилакрилата. Для сравнения противообрастающих свойств составов с НЧ параллельно были экспонированы пластины с противообрастающей эмалью Биопласт-52 (БП) (Эмаль “Биопласт-52”. 2017. Технические условия. ТУ 20.30.12.130-002-03218320-2017. Дата введения 05.09.2017 г.). Размер пластин 10,0x15,0x0,3 см. Пластины закрепляли в металлических рамах на расстоянии 3 см друг от друга, конструкцию помещали на глубину от 2 м перпендикулярно поверхности воды. В течение эксперимента проводили замеры параметров морской воды (температура, рН, соленость, проводимость).

Сопоставление спектров, полученных при анализе покрытий, экспонированных в воде различное время, и имеющих разные органические связующие материалы, позволяет сделать выводы о процессах деструкции составов под действием физико-химических условий окружающей среды и биологического обрастания.

Литература

1. *Maan A.M.C., Hofman A.H., de Vos W.M., Kamperman M.* Recent Developments and Practical Feasibility of Polymer-Based Antifouling Coatings. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, vol. 30, 2000936 DOI: 10.1002/adfm.202000936.
2. *Л.Л. Смирнова* Методология изучения обрастания в прибрежных акваториях Черного моря и экспедиционных исследованиях в Индийском и Атлантическом океанах, г. Севастополь: ИПТС. 2021. 155 с.

УДК 004.942

**ОПТИМИЗАЦИЯ МИКРОМЕХАНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ
ТИТАНОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО МУЛЬТИГРАФЕНОМ¹****Прилипко Е.А., Ерёмин С.А., Аникин В.Н.**

*ФГБУ «ВНИИТС», Россия 117638, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 56;
e-mail: prilipko1998@yandex.ru*

В данном исследовании проведена оптимизация микромеханической модели титаноматричного композиционного материала, модифицированного мультиграфеном, с применением пакетов программирования, основанных на языке Python. Модель учитывает физические и механические свойства титанового сплава, а также влияние мультиграфена на его свойства.

In this paper the micromechanical model of a titanium matrix composite material modified with multigraphene was optimized using programming packages based on the Python. The model takes into account the physical and mechanical properties of the titanium alloy, as well as the influence of multigraphene on its properties.

Титан и сплавы на его основе активно применяются в авиационной промышленности ввиду их высоких физико-механических характеристик [1]. В частности, сплав Ti-6Al-4V является термически стабильным, коррозионностойким материалом, обладающим высокими характеристиками прочности (до 1058 МПа) [2]. Несмотря на это для данных сплавов ведутся разработки по повышению их физико-механических свойств, что вызвано увеличением требований к условиям эксплуатации силовых элементов конструкции воздушных судов и их надежности, что может быть осуществлено за счет введения в сплав графена (мультиграфена) [3]. Мультиграфен уникальным образом взаимодействует с титаном на гетерогенной поверхности и после процессов спекания образует жесткий упрочняющий карбидный каркас [3] без организации скоплений свободного углерода, что приводит к значительному повышению характеристик.

Данные по получению композиционных титаноматричных материалов модифицированных графеном (мультиграфеном) методом газоиостатического прессования (ГИП) практически отсутствуют. Метод ГИП подразумевает создание изотропных условий, в которых давление на спекаемый материал оказывается со всех сторон с одинаковым усилием. Стоит отметить, что давление в случае ГИП достигает 2000 атм., а температуры спекания доходят до 1500 °С. Закономерности

¹ Работа выполнена в рамках программы RNF-2023-004 «Исследование фазо- и структурообразования в системе Ti-6Al-4V-C (мультиграфен) в различных термодинамических условиях».

взаимодействия графена (мультиграфена) с титановым сплавом в условиях ГИП требуют детального рассмотрения с привлечением цифровых технологий моделирования [4].

Важно рассмотреть граничные процессы, происходящие при воздействии высокого давления, низкого давления и температуры на закономерности взаимодействия мультиграфена с титановым сплавом, понимание которых позволит прогнозировать ожидаемые свойства материала. Главными составляющими исследования являются физико-математическое моделирование, анализ экспериментальных результатов и изучение механизмов, закономерностей взаимодействия модифицирующих добавок с титановым сплавом.

В данном исследовании были проведены расчетные исследования композиционных материалов на основе титанового сплава с добавлением мультиграфена для определения механических свойств. Основываясь на диаграмме деформирования и визуализации модели, сделан вывод о корреляции включения добавок мультиграфена и влияния на общее пластическое механическое поведение. В процессе оптимизации были внесены усовершенствования в микромеханическую модель, которая учитывает физические и механические свойства титаноматричного композиционного материала, а также влияние мультиграфена на его свойства.

Автор работы выражает глубокую благодарность доценту, к.т.н. Аникину В. Н., к.т.н. Ерёмину С. А. и всем сотрудникам лаборатории ФГБУ «ВНИИТС».

Литература

1. Zhou H. et al. Tribological properties and self-repairing functionality of Ti6Al4V-multilayer graphene-ag composites //Journal of Materials Engineering and Performance. – 2019. – Vol. 28. – P. 3381-3392.
2. Cao Z. et al. Reinforcement with graphene nanoflakes in titanium matrix composites //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 696. – P. 498-502.
3. Zhang F. et al. Enhanced mechanical properties of few-layer graphene reinforced titanium alloy matrix nanocomposites with a network architecture //Materials & Design. – 2020. – Vol. 186. – P. 108.
4. Larker H. T., Lundberg R. Near net shape production of monolithic and composite high temperature ceramics by hot isostatic pressing (HIP) //Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – Vol. 19. – №. 13-14. – P. 2367-2373.

УДК 544.77.03

ЯВЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО РЕЗОНАНСНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ (FRET) В РАМКАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОГЕЛЕЙ¹**Савченко И.В., Злотников И.Д., Кудряшова Е.В.**

*Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова,
Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3;
e-mail: ivan.savchenko@chemistry.msu.ru*

Флуоресцентный резонансный перенос энергии (FRET) использован нами как индикатор мицеллообразования (прямых и обращённых из поверхностно-активных веществ, полимерных мицелл и белков) и гелеобразования. При образовании мицелл различных типов наблюдается сближение флуорофоров с результирующим усилением FRET.

Fluorescent resonance energy transfer (FRET) was used by us as an indicator of micelle formation (direct and reversed from surfactants, polymeric micelles and proteins) and gelation. During the formation of micelles of various types, there is a convergence of fluorophores with the resulting increase in FRET.

Будучи материалами с уникальными физико-химическими свойствами, варьруемыми в широких пределах за счет состава и условий получения, наногели сейчас востребованы во многих сферах: пищевые производства, агротехнологии, лекарственная терапия, фундаментальные и прикладные исследования. Важнейшим применением наногелей является доставка лекарств в клетки и ткани, что достижимо благодаря их способности выступать в качестве носителей терапевтических частиц.

В отличие от макрогелей, формирование которых сопровождается легко детектируемым изменением физико-химических параметров, таких как вязкость, мутность, наногели требуют специфических аналитических методов детектирования их образования и исследования. Часто применяемые подходы к изучению нано- и микроструктур, такие как электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, методы рассеяния света и др., сильно ограничены, поскольку требуют уже сформированных и относительно стабильных частиц.

В рамках изучения процессов гелеобразования можно применять флуоресцентные пробы с целью регистрации влияния микроокружения на спектр флуоресценции выбранного зонда. Однако специфичность аналитического сигнала при таком подходе может оказаться низкой, так как микроокружение определяется множеством факторов. Нами был предложен подход к изучению формирования наногелей посредством

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного Фонда, проект № 22-24-00604.

явления флуоресцентного резонансного переноса энергии, поскольку этот метод широко известен своей воспроизводимостью, высокой чувствительностью и преимуществом режима реального времени [1-3].

В работе были осуществлены две стратегии применения флуоресцентных зондов как инструментов слежения за образованием наногелей: использование нековалентных меток в качестве маркеров гелеобразования (малахитовый зеленый, конго красный) и использование ковалентных меток с функцией FRET (пирен).

В качестве объекта исследования был выбран биополимер хитозан, имеющий широкий спектр приложений благодаря своим свойствам, в том числе - способности образовывать наногели [4-6]. Так, в ходе работы было изучено формирование нано- и макрогелей полимера Chit5 и его производного Chit5-PEG, индуцированного различными факторами: повышением температуры, изменением pH, повышением концентрации полимера, введением сшивающего агента генипина.

Кроме того, FRET представлен как способ оптимизации изучения каталитической активности ферментов непосредственно не по продукту, а по акцептору его флуоресценции, что предоставляет ценную информацию о механизмах катализа.

По итогам работы сделаны следующие выводы: 1) представлено 2 вида флуоресцентных зондов, позволяющих следить за образованием наногелей: нековалентные метки и метки с функцией FRET; 2) образование наногелей хитозана сопровождалось увеличением интенсивности флуоресценции зондов и наблюдался FRET в паре пирен-триптофан; 3) впервые FRET использован для изучения ферментативной активности.

Литература

1. Sanchez-Gaytan, B.L.; Fay, F.; Hak, S.; Alaarg, A.; Fayad, Z.A.; Pérez-Medina, C.; Zhao, Y. // Real-time monitoring of nanoparticle formation by FRET imaging. *Angew. Chem.* 2017, 129, 2969–2972
2. Zlotnikov, I.D.; Savchenko, I.V.; Kudryashova, E.V. // Fluorescent Probes with Förster Resonance Energy Transfer Function for Monitoring the Gelation and Formation of Nanoparticles Based on Chitosan Copolymers. *J. Funct. Biomater.* 2023, 14, 401. <https://doi.org/10.3390/jfb14080401>
3. Fuenzalida, J.P.; Weikert, T.; Hoffmann, S.; Vila-Sanjurjo, C.; Moerschbacher, B.M.; Goycoolea, F.M.; Kolkenbrock, S. // Affinity protein-based FRET tools for cellular tracking of chitosan nanoparticles and determination of the polymer degree of acetylation. *Biomacromolecules* 2014, 15, 2532–2539
4. Lundin, M.; Blomberg, E.; Tilton, R.D. // Polymer dynamics in layer-by-layer assemblies of chitosan and heparin. *Langmuir* 2010, 26, 3242–3251
5. Zhao, J.; Wu, J. // Preparation and Characterization of the Fluorescent Chitosan Nanoparticle Probe. *Chin. J. Anal. Chem.* 2006, 34, 1555–1559
6. Liu, J.; Zhang, L.; Wang, C.; Xu, H.; Zhao, X. // Preparation and characterization of lectin-conjugated chitosan fluorescent nanoparticles. *Mol. Biosyst.* 2010, 6, 954–957

УДК 53.097

**ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ
С НАНОЧАСТИЦАМИ КРЕМНИЯ****Саяров И.Р., Тамеев А.Р.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: i_nl@mail.ru*

В работе созданы электропроводящие композиты PEDOT:PSS и ПАНИ-ПАМПСК с наночастицами кремния и показана возможность их практического применения в качестве дырочного транспортного слоя в гибридных органо-неорганических перовскитных (MAPbI_3) фотоэлементах.

In this work, electrically conductive composites PEDOT:PSS and PANI-PAMPSK with silicon nanoparticles were created and the possibility of their practical application as a hole transfer layer in hybrid organic-inorganic perovskite (MAPbI_3) solar cells was shown.

Основными функциональными слоями в пленочных фотоэлементах являются зарядо-транспортный и фотоактивный слои. Таким образом, при разработке данных устройств, одним из важных функциональных слоев служит дырочный транспортный слой (ДТС). Его роль заключается в эффективном переносе дырок между анодом и фотоактивным слоем. Добавление ДТС позволяет значительно понизить барьер между фотоактивным слоем и анодом, который вызывает уменьшение фототока и эффективности устройства. В этой связи актуальной задачей является подбор материала для ДТС.

Цель работы состояла в приготовлении ДТС на основе электропроводящих полимерных систем, включающих наночастицы кремния (НЧ Si), исследовании влияния НЧ Si (1) на электропроводность и подвижность носителей заряда в ДТС и (2) на характеристики гибридных органо-неорганических перовскитных (MAPbI_3) фотоэлементов

В работе НЧ Si были приготовлены методом лазерной абляции пластин *n*- и *p*-типа кремния, помещенных в кювету с водой. Средний размер НЧ был определен с помощью атомно-силового микроскопа и составлял 60 нм. Были приготовлены растворы PEDOT:PSS и ПАНИ-ПАМПСК с концентрацией НЧ Si 10 вес.%. Твердый слой смеси на стеклянной подложке готовили методом ее центрифугирования. Для сравнения были изготовлены образцы, не содержащие НЧ Si. С помощью 4-х зондового метода и с использованием эффекта Холла были измерены электропроводность и подвижность носителей заряда в слоях ПАНИ-ПАМПСК и ПАНИ-ПАМПСК + НЧ Si, а также в слоях PEDOT:PSS и PEDOT:PSS + НЧ Si.

Показано, что добавление НЧ Si *n*-типа в ДТС на основе PEDOT:PSS и ПАНИ-ПАМПСК не изменяет подвижность носителей заряда. При этом

электропроводность слоев PEDOT:PSS + НЧ *n*-Si на порядок величины выше, чем электропроводность слоев PEDOT:PSS, в случае ПАНИ-ПАМПСК изменение электропроводности при добавлении НЧ незначительное.

Экспериментально изучено влияние типа НЧ кремния в ДТС на фотоэлектрические характеристики гибридных органо-неорганических перовскитных солнечных элементов. Установлено, что ДТС с НЧ Si *p*-типа уменьшают, а с НЧ Si *n*-типа - повышают коэффициент полезного действия (КПД) фотоэлемента по сравнению с ДТС без НЧ.

Показана возможность применения разработанного ДТС для электрографической записи. В работе была измерена квантовая эффективность фотогенерации (КЭФ) методом электрографического разряда. Установлено, что добавление дырочного транспортного слоя PEDOT:PSS между фотоактивным слоем и электродом улучшило перенос дырок. Введение наночастиц кремния в PEDOT:PSS, в свою очередь, дополнительно повысило темп переноса дырок на электрод и, тем самым, приблизило измеренное значение КЭФ к значению квантового выхода фотогенерации носителей заряда.

Наблюдаемое увеличение КПД гибридных органо-неорганических перовскитных солнечных элементов и КЭФ композита поли-*N*-винилкарбазола с карбоцианиновым красителем мы объясняем повышением эффективности извлечения и переноса дырок из активного слоя на ДТС и анод благодаря новому уровню энергии, расположенного между НОМО полимера и краем валентной зоны MAPbI₃. Предложенный подход в повышении КПД органических пленочных фотоэлементов имеет большое практическое значение.

УДК 546.185;546.65;548.315

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА 1,3-БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)-2-ОКСАПРОПАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ¹

Слободская С.С.^{1,2}, **Цебрикова Г.С.**¹, **Соловьев В.П.**¹, **Илюхин А.Б.**³,
Иванова И.С.³, **Пятова Е.Н.**³, **Баулин В.Е.**⁴, **Сафиулина А.М.**²,
Степанов С.И.², **Цивадзе А.Ю.**¹

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

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

³ ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

⁴ ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка,
Северный проезд, д.1

e-mail: slobodskayasi@yandex.ru

Изучено комплексообразование фосфорилподанда (L^0) с $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$. Определены константы устойчивости и строение комплексов. Протестированы ионоселективные свойства L^0 по отношению к РЗЭ, а также изучена его экстракционная способность. Исследована термическая стабильность комплексов.

The complexation of phosphorylpodand (L^0) with $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ was studied. The stability constants and structure of the complexes were determined. The ion-selective properties of L^0 towards REE were tested, and its extraction ability was also studied. The thermal stability of the complexes was studied.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) интересны благодаря многообразию их специфичных свойств, что позволяет применять их в различных областях науки и техники. Было обнаружено, что фосфорилподанды L^0 - L^5 (рис.1) обладают высокой экстракционной способностью по отношению к РЗЭ [1-3]: иттриевая подгруппа извлекается значительно лучше, чем

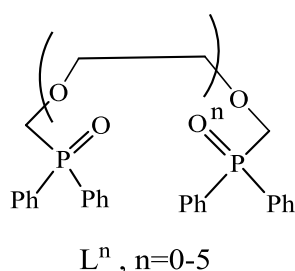


Рис. 1. Структурная формула фосфорилподандов L^0 - L^5

цериевая. Для объяснения причин данного явления нами был изучен процесс комплексообразования L^0 с РЗЭ. Методом спектрофотометрического титрования были определены константы устойчивости образующихся комплексов фосфорилподанда с нитратами лантанидов начала, середины и конца ряда (Ce, Tb, Lu) в ацетонитриле. Оценка констант проведена с помощью программы CHEMQUI. Лантаниды Ce, Tb и Lu образуют в растворе два комплекса $\text{Ln}^{3+}L$ и $\text{Ln}^{3+}L_2$. Константы устойчивости

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проекты № 21-43-00020 (синтез комплексов, экстракция) и № 22-13-00051 (определение констант устойчивости).

комплексов $M^{3+}L$ и $M^{3+}L_2$ возрастают в ряду Se^{3+} , Tb^{3+} и Lu^{3+} .

Также были протестированы ионоселективные свойства L^0 по отношению к РЗЭ. Установлено, что L^0 проявляет потенциометрическую селективность к катионам лютеция.

Была изучена экстракция индивидуальных РЗЭ с помощью поданда L^0 в хлороформе в присутствии таких ионных жидкостей, как триоктилметиламмоний нитрата (ТОМАН) и бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия (ImTf). Экстракция проводилась изомолярными смесями L^0 -ImTf и L^0 -ТОМАН. Для смеси L^0 :ImTf наблюдается максимум синергетного эффекта при соотношении 3:1. Также, как и при экстракции L^0 без добавления ионной жидкости, РЗЭ иттриевой подгруппы извлекаются лучше, чем цериевой, что согласуется с данными об увеличении устойчивости образующихся комплексных соединений по ряду РЗЭ.

Были синтезированы 20 комплексов L^0 со всеми элементами ряда лантанидов. Состав и строение соединений охарактеризованы методами РСА, РФА, ТГА и элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии. Установлено, что полученные комплексы являются металл-органическими координационными полимерами, которые могут обладать как 2D-, так и 3D-структурой.

Методом ТГА установлено, что температура удаления молекул растворителей из полостей координационных полимеров находится в интервале от 120 до 180 °С. Таким образом, нагревание способствует процессу активации пор данных соединений, что будет давать возможность использования таких веществ в качестве сорбентов различных газов.

Литература

1. Криворотько Е.С., Полякова И.Н., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Демин С.В., Жиров В.И., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Журн. неорганической 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., Жиров В.И., Баулин В.Е., Илюхин А.Б., Цивадзе А.Ю. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1353-1361.

УДК 544.77

**САМОСБОРКА ГИБРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
НИЗКОРАЗМЕРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ И
ОРГАНИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ¹****Соколов М.Р.¹, Тумбинский К.А.¹, Енакиева Ю.Ю.¹,
Япрынцев А.Д.², Ширяев А.А.¹, Звягина А.И.¹, Калинина М.А.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² ИОНХ РАН, 19991, Москва, Ленинский просп., 31e-mail: sokolmax495@gmail.com

Работа посвящена получению гибридных катализаторов на основе двумерных неорганических наночастиц и порфириновых металлорганических каркасов путем нековалентной самосборки компонентов. Были исследованы каталитические свойства материалов в модельных реакциях каталитического гидролиза и фотодеструкции.

This work is devoted to the synthesis of hybrid catalysts based on 2D inorganic nanoparticles and porphyrin metal-organic frameworks formed by noncovalent self-assembly. The catalytic properties of the materials in model reactions of catalytic hydrolysis and photodegradation were investigated.

Структурная и химическая стабилизация порфириновых металлорганических каркасов (МОК) – координационных полимеров с уникальной комбинацией высокой пористости с координационными и оптическими свойствами порфирина, одна из важных задач в области создания новых функциональных материалов. Самосборка МОК на твердой поверхности планарных неорганических частиц, таких как дисульфид молибдена MoS₂ и слоистый гидроксид европия (СГ Eu) в виде ультратонких пленок (ПОВМОК) за счет множественных нековалентных взаимодействий является возможной стратегией для решения данной задачи, позволяя получать на основе таких компонентов функциональные гибридные материалы с синергией свойств, не прибегая к существенным ресурсным и энергетическим затратам в процессе синтеза.

Для реализации данной стратегии был разработан новый метод синтеза химически чистых наноллистов неорганических матриц с оптимальной геометрией для роста ПОВМОК, основанный на жидкофазной эксфолиации в насыщенном растворе 2-метилимидазола. С использованием полученных наноллистов СГ Eu и MoS₂ были синтезированы гибридные материалы на основе 5,10,15,20-тетраakis(4-карбокисфенил)порфирилат цинка (ZnTCPP). Были продемонстрированы каталитическая активность ПОВМОК/СГ Eu - искусственного аналога фосфодиэстеразы, проявляющего симбиотические свойства за счет синергии взаимной стабилизации компонентов, а также

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-73-00095)

фотокаталитическая активность ПОВМОК/ MoS_2 , способного к контролируемому переключению режима фотокатализа при облучении светом различных длин волн [1].

Представленный подход нековалентной самосборки показывает свою эффективность при использовании двух неорганических матриц различной химической природы, что демонстрирует его универсальность и открывает перспективы его широкого применения для синтеза целого класса гибридных функциональных материалов на основе порфириновых ПОВМОК и различных двумерных неорганических наночастиц.

Литература

1. Sokolov, M. R., Tumbinskiy, K. A., Varlamova, E. A., Averin, A. A., Shkolin, A. V., Kalinina, M. A.//ACS Applied Materials & Interfaces. 2023. Т. 15. № 42. С. 49299-49311.

УДК 544.032.7,615.076.7

**УМНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МИЦЕЛЛЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ
ЦИТОСТАТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В ОПУХОЛИ****Стрельцов Д.А., Злотников И.Д., Кудряшова Е.В.**

*Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова,
Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3;
e-mail: hatetheme1@gmail.com*

Были синтезированы рН чувствительные мицеллы, обладающие химической селективностью, на основе хитозана и липоевой кислоты. Исследована возможность и эффективность загрузки лекарств в полученные мицеллы. Проанализирована зависимость высвобождения доксорубина из мицелл от рН среды.

pH sensitive micelles with chemical selectivity based on chitosan and lipoic acid were synthesized. The possibility and effectiveness of loading drugs into the obtained micelles is investigated. The dependence of the release of doxorubicin from micelles on the pH of the medium is analyzed.

Одной из проблем современной медицины являются онкологические заболевания, особенностью которых является трудное и зачастую неэффективное лечение. Химиотерапия – один из самых популярных методов лечения рака, но, к сожалению, этот подход обладает рядом недостатков, например, помимо воспалённых участков организма лекарство может поразить и здоровые клетки – это происходит из-за химической «неспецифичности» химиотерапевтических препаратов [1].

В последние десятилетия интенсивно разрабатывались системы доставки специфичных для опухоли лекарственных средств для повышения противоопухолевой эффективности и одновременного сведения к минимуму токсических побочных эффектов – такой системой могут послужить рН зависимые мицеллы. Мицеллы обладают рядом полезных свойств: у них небольшой гидродинамический диаметр, они способны растворять гидрофобные лекарственные вещества, а также они достаточно просты в синтезе [2].

В литературе упоминаются мицеллы на основе хитозана, которые обладают биосовместимостью с человеческим организмом, большим потенциалом загрузки лекарства и высокой степенью высвобождения [2,3]. Мы модифицировали ранее известные мицеллы на основе хитозана с помощью кросс-сшивки с липоевой кислотой, тем самым получив в нашей системе S-S связь, устойчивость которой и зависит от рН. Новоприобретённые S-S связи открывают целый спектр возможностей для изобретения специфических лекарств: контроль над высвобождением активного вещества из мицелл обеспечивает биологическую селективность, которая позволяет «таргетно» поразить воспалённые клетки

человеческого организма, тем самым в разы уменьшив осложнения после лечения [3].

Для получения мицелл на первом этапе необходимо получить амфифильные молекулы, в нашем случае состоящие из хитозана и остатков липоевой кислоты. Схема синтеза представлена на рис.1.

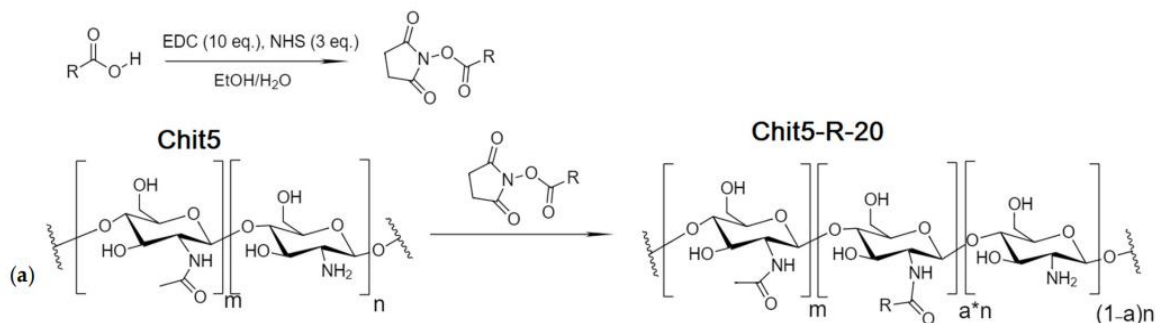


Рис.1 Схема синтеза амфифильных молекул, Chit5—хитозан с ММ (молекулярной массой) 5кДа, R – лиганд липоевой кислоты (LA).

После синтеза мы изучили способность полученных полимеров образовывать мицелл (ККМ).

Последним этапом исследования стало высвобождение доксорубина в буферном растворе с избытком глутатионов, который бы инициировал разрыв S-S связи. Данные, полученные в ходе эксперимента, отлично коррелируют с литературой: мицеллы, которые не обладают S-S связью, высвобождают доксорубин медленнее, чем умные мицеллы.

Таким образом, мы подтвердили эффективность мицеллярных систем для использования их в качестве доставщиков лекарств и доказали возможность контролировать степень высвобождения препаратов из мицелл, основываясь на их внутренних ковалентных связях.

Литература

1. Xie, P., & Liu, P. (2020). pH-responsive surface charge reversal carboxymethyl chitosan-based drug delivery system for pH and reduction dual-responsive triggered DOX release. *Carbohydrate Polymers*, 116093.
2. Zlotnikov I.D., Streltsov D.A., Kudryashova E.V., Belogurova N.G.; Chitosan or Cyclodextrin Grafted with Oleic Acid Self-Assemble into Stabilized Polymeric Micells with Potential of Drug Carriers// *Life* 2023, 13, 446.
3. Zlotnikov I.D., Streltsov D.A., Kudryashova E.V., Belogurova N.G., Ezhov A.A.; Smart pH- and Temperature-Sensitive Micelles Based on Chitosan Grafted with Fatty Acids to Increase the Efficiency and Selectivity of Doxorubicin and Its Adjuvant Regarding the Tumor Cells. *Pharmaceutics* 2023, 15, 1135.

УДК 544.723

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРОВ НАНОСТЕРЖНЕЙ ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДОМ СОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

Сухорученков К.В.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Россия 197022, г. Санкт-Петербург,
ул. Профессора Попова, д.5, литера Ф;
e-mail: sky1999@yandex.ru

Гидроксиапатит кальция (ГАП) представляет собой мезопористый материал, широко применяемый в области костной инженерии и стоматологии. Способы изготовления керамики на основе ГАП постоянно совершенствуются. Помимо требований к порошкам для биокерамики, критической является воспроизводимость параметров пористой структуры в процессе синтеза. Развитие эффективных методов анализа этих характеристик необходимо. В контексте стоматологии ключевым фактором является соответствие размеров частиц синтетического гидроксиапатита и дентина.

Calcium hydroxyapatite (GAP) is a mesoporous material widely used in bone engineering and dentistry. Methods of manufacturing ceramics based on GAP are constantly improving. In addition to requirements for bioceramic powders, the reproducibility of porous structure parameters in the synthesis process is critical. The development of effective methods for analysing these characteristics is necessary. In the context of dentistry, consistency between the particle sizes of synthetic hydroxyapatite and dentin is a key factor.

Цель исследования заключалась в определении размеров наностержней гидроксиапатита с различным аспектным отношением с использованием метода сорбционного анализа. В рамках работы была рассмотрена серия порошков гидроксиапатита, полученных методом химического осаждения с применением микроволнового излучения. Исходные данные для анализа и определения размеров наностержней были получены из исследований процессов адсорбции и десорбции инертных газов на пористых адсорбентах, проведенных с использованием прибора Сорби от ЗАО "МЕТА" (Новосибирск, Россия) [1–3].

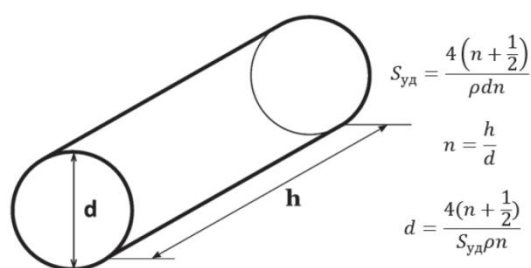


Рис. 1. Оценка диаметров и высоты наностержня при заданной плотности гидроксиапатита.

Размеры наностержней гидроксиапатита определялись на основе данных о плотности и удельной поверхности (рис. 1), а соотношение "длина/диаметр" анализировалось на основе изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии.

Для синтеза порошков гидроксиапатита использовались

нитрат кальция и ортофосфорная кислота в рамках метода гидрокимического осаждения с применением микроволнового излучения [4, 5]. Растворы прекурсоров перемешивались на магнитной мешалке со скоростью 500 оборотов в минуту. Для поддержания pH на уровне 10 добавляли 0,75 мл аммиачной воды, что вызывало выпадение белого осадка в виде хлопьев. Затем растворы подвергались термообработке в микроволновой печи мощностью 700 Вт до удаления жидкости. Воздействие микроволн с частотой 2,45 ГГц производилось в нормальной атмосфере, а полученные порошки отжигались в муфельной печи.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что сорбционный анализ размеров наночастиц при исследовании наностержней гидроксипатита позволяет приблизительно оценить диаметр формирующихся частиц на различных этапах синтеза. Преимущества этого метода включают возможность оценки для большого количества материала в одном эксперименте и высокую скорость исследования. Учитывая возможную неоднородность размеров наностержней даже в пределах одного образца, для более точного определения размеров может быть рекомендовано использование стандартных методов локального исследования поверхности, таких как сканирующая электронная или зондовая микроскопия.

Литература

1. Мошников В.А., Александрова О.А. Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование: Лабораторный практикум. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. 248 с.
2. Gracheva I.E. et al. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. V. 358, №2. P. 433–439.
3. Леньшин А.С., Мараева Е.В. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2011. Т. 6. С. 9–16.
4. Radha G., Balakumar S., Venkatesan B., Vellaichamy E. Evaluation of hemocompatibility and in vitro immersion on microwave-assisted hydroxyapatite–alumina nanocomposites // Materials Science and Engineering: C. 2015. V. 50. P. 143–150.
5. Khalugarova K.N., Maraeva E.V., Zaikina A.V., Matveev V.A., Moshnikov V.A. Influence of heating time and microwave radiation power on the microstructure and phase composition of calcium-phosphorus compounds during formation // Journal of Physics Conference Series. 2020. V. 1697 №1. P. 012050

УДК 541.18

**ВЛИЯНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ ОЛИГОХИТОЗАНОВ
НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ИХ СВОЙСТВА****Уродкова Е.К.¹, Урюпина О.Я.¹, Жаворонок Е.С.²,
Грамматикова Н.Э.³, Сенчихин И.Н.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² РТУ МИРЭА, ИТХТ имени М.В. Ломоносова, Россия 119571, г. Москва, просп. Вернадского, д. 86;³ НИИНА им. Г.Ф. Гаузе, Россия 119021, г. Москва, ул. Большая Пироговская, 11;e-mail: urodkovakatja@mail.ru

Исследована кинетика формирования наночастиц серебра в водном растворе гидрохлорида реацетилированного олигохитозана. Наночастицы формируют агрегаты, покрытые оболочкой хитозана. В составе дисперсий помимо нанокристаллического серебра присутствует фаза AgCl. Нанодисперсии проявляют выраженную антибактериальную активность.

The kinetics of formation of silver nanoparticles in the aqueous solution of reacylated oligochitosan hydrochloride has been studied. Nanoparticles form aggregates covered with chitosan shell. In addition to nanocrystalline silver, AgCl phase is present in the composition of the dispersions. Nanodispersions show pronounced antibacterial activity.

Огромной проблемой современного здравоохранения является развитие резистентности патогенной микрофлоры ко многим бактерицидным соединениям, в связи с чем, актуальной остается разработка новых препаратов на основе альтернативных действующих веществ. Наночастицы благородных металлов являются одним из примеров таких материалов, поскольку они проявляют выраженный противомикробный эффект, а микроорганизмы, в свою очередь, не развивают к ним устойчивость. Наночастицы серебра (AgNPs) являются известным противомикробным агентом, однако могут проявлять цитотоксичность. Одним из способов снижения негативного влияния AgNPs на живые клетки может быть формирование вокруг них защитной полимерной пленки. Подходящими свойствами для этого обладает хитозан: он биосовместим, нетоксичен, способен к биодеградации, а при синтезе серебряных наночастиц является стабилизатором и может выполнять роль восстановителя ионов серебра из прекурсора. Однако ограниченная растворимость этого полисахарида в воде затрудняет разработку материалов на его основе. Способами улучшения растворимости хитозана являются уменьшение его молекулярной массы вплоть до олигомеров (олигохитозанов), получение реацетилированных форм, а также перевод полимера в солевую форму, например, в гидрохлорид. Ранее [1] нами было показано, что применение олигохитозанов, в том числе реацетилированных, действительно позволяет оптимизировать синтез наночастиц и облегчает контроль этого процесса. Однако применение солевых форм хитозана в данном процессе исследовано недостаточно. По этой причине

целью настоящей работы была оценка влияния хлорид-ионов на формирование AgNPs в водных растворах гидрохлоридов олигохитозанов.

Наночастицы серебра были синтезированы с использованием гидрохлорида (ОХТ-Гх) [2] или свободного от хлорид-ионов основного (ОХТ-С) N-реацетилированных олигохитозанов [2] с молекулярными массами 12 кДа и степенью ацетилирования 24 и 25 мол.%, соответственно. Синтез AgNPs в водных растворах ОХТ вели из нитрата серебра по методике [1, 3].

Процесс формирования AgNPs контролировали методами спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, а также динамического рассеяния света. Структурно-морфологические исследования AgNPs проводили с использованием просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа, а также порошковой рентгеновской дифрактометрии. Оценку противомикробной активности осуществляли методом серийных микроразведений для определения минимальных подавляющих концентраций дисперсий по отношению к *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus cereus* и *Staphylococcus aureus*.

В работе детально исследована кинетика восстановления ионов серебра и формирования наночастиц в водном растворе ОХТ-Гх. Установлено, что процесс восстановления может быть описан уравнением псевдо-первого порядка, причем отдельные наночастицы размером 10–25 нм формируют стабильные агрегаты (60–90 нм). В случае же ОХТ-С преобладают отдельные наночастицы (10–25 нм). Просвечивающая электронная микроскопия показала, что хитозан формирует оболочку на поверхности металлических наночастиц, причем эта оболочка за счет наличия реакционноспособных функциональных групп обеспечивает возможность дальнейшей модификации таких систем. С помощью качественного рентгенофазового анализа было установлено, что в нанодисперсиях на основе гидрохлорида олигохитозана, в отличие от ОХТ-С, помимо нанокристаллического серебра формируется фаза хлорида серебра, которая оказывает влияние на формирование наночастиц. Предполагается, что AgCl образуется на ранних стадиях синтеза.

Исследования антибактериальной активности показали, что нанодисперсии проявляют выраженную антибактериальную активность по отношению ко всем использованным тест-культурам, причем минимальная подавляющая концентрация дисперсий практически не зависят от наличия фазы AgCl и концентрации ионов Ag⁺.

Полученные результаты представляют интерес при разработке систем, ориентированных на биомедицинское применение.

Литература

1. Uryupina O.Ya., Urodkova E.K., Tikhonov V.E., Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N. // Colloid J. 2021. Т. 83. № 1. С. 142–150.
2. Blagodatskikh I.V., Kulikov S.N., Vyshivannaya O.V., Bezrodnykh E.A., Tikhonov V.E. // Biomacromolecules. 2017. V. 18. P. 1491–1498.
3. 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.

УДК 541.64; 551.464.797.9

**ЭПОКСИ-АМИННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНАМИ,
ДЛЯ НОВЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ****Цыклинская А.М.¹, Бирин К.П.¹, Грамматикова Н.Э.²,
Жаворонок Е.С.³, Тимохова Н.В.³, Сенчихин И.Н.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² НИИ по изысканию новых антибиотиков имени Г. Ф. Гаузе, Россия 119435,
г. Москва, Большая Пироговская ул., д.11, стр.1;³ РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Россия 119454,
г. Москва, Проспект Вернадского, д.86e-mail: KaLiby@yandex.ru

Получены отвержденные эпокси-аминные покрытия, модифицированные тетраарилпорфиринами. Показано, что порфирины сохраняют свои фотофизические свойства и фотостабильность в полимерной матрице и не ухудшают термостабильность эпокси-аминной пленки. Установлена антибактериальная активность полученных пленок по отношению к тест-микроорганизму *S. aureus*

Cured epoxy-amine coatings modified with tetraarylporphyrins have been obtained. It is shown that the porphyrins retain their photophysical properties and photostability in the polymer matrix and do not decrease the thermal stability of the epoxy-amine film. The antibacterial activity of the resulting films against the test microorganism *S. aureus* has been established

Защита поверхностей от негативного действия патогенной микрофлоры представляет собой актуальную задачу. Одним из наиболее распространенных материалов для покрытий являются полимерные системы. Среди них особым интересом представляют эпоксидные олигомеры, способные формировать покрытия с высокими механическими характеристиками и химической стойкостью. Однако серьезной проблемой покрытий, в том числе эпоксидных, эксплуатируемых в контакте с микроорганизмами, является их ограниченная стойкость к биоповреждению и образованию биопленок патогенной микрофлоры. Для решения этой проблемы в состав покрытий вводят различные неорганические и органические биоцидные добавки. Перспективными в этом отношении являются порфирины – тетрапиррольные соединения, способные генерировать активные формы кислорода. В настоящей работе исследована возможность модификации эпокси-аминных систем тетраарилпорфиринами для создания новых биоцидных полимерных покрытий.

В качестве основных компонентов полимерной матрицы использовали диановый эпоксидный олигомер (ЭО) ЭД-20 с $M_n=382$ и отвердитель – олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230 (Hunstman) с $M_n=230$. В роли модификаторов выступали мезо-тетрафенилпорфирин (ТРР), мезо-тетра-(4-бутоксифенил)-порфирин ((BuO)₄ТРР), мезо-тетра-(4-октилксифенил)-порфирин ((C₈O)₄ТРР) и мезо-тетра-(4-бутоксифенил)-порфиринат цинка (П), синтезированные нами в соответствии с [1, 2].

Для предварительной оценки растворимости порфиринов в ЭО и отвердителе по методу аддитивности групповых вкладов Д.В. Ван Кревелена [3] были рассчитаны параметры растворимости, сопоставление которых с экспериментальными данными позволило выявить наиболее растворимые модификаторы. Однако ввиду общего плохого растворения порфиринов в исходных олигомерах был предложено вводить их в эпокси-аминную смесь в виде растворов в хлороформе. Формирование полимерной сетки из такой системы вели по режиму, рассчитанному на основании ТТТ-диаграмм [4]: 1) предотверждение в течение 109 мин при 60 °С, 2) доотверждение в течение 133 мин при 87 °С.

Изменение фотофизических свойств порфиринов изучали методами УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии. Результаты свидетельствуют, что при введении порфиринов в эпокси-аминную систему, их фотоактивность и фотостабильность сохраняются. Влияние порфиринов на матрицу исследовали методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что введение порфиринов не приводит к существенному изменению термостабильности и теплофизических свойств пленок.

Исследования антибактериальной активности проводили по отношению ко G^+ тест-микроорганизму *Staphylococcus aureus*, по аналогии с ранее описанной методикой [5]. В качестве источников облучения были выбраны «розовая» FITO-14W-RB-E27-K (ЭРА, Россия, 430–480 и 530–780 нм, 27700 люкс) и синяя светодиодные лампы (400–410 нм, 10900 люкс). Обнаружено, что наиболее выраженным биоцидным действием обладает система, модифицированная $(C_8O)_4TRP$, содержащая 21.4 мкМ порфирина (или 0.002 мас.%) при облучении «розовым» светом в течении 30 минут.

Таким образом, в работе получены эпокси-аминные пленки, модифицированные специально синтезированными тетраарилпорфиринами. Показано, что порфирины сохраняют свои фотофизические свойства в матрице и не ухудшают ее термостабильность, а выраженная активность по отношению *S. aureus* делает полученные материалы перспективными для создания на их основе новых биоцидных покрытий.

Литература

1. Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L.//The Journal of Organic Chemistry. 1967. 32. №2. С. 476.
2. Michalak J., Birin K. P., Muniappan S., Ranyuk E., Enakieva Y. Y., Gorbunova Y. G., Stern C., Bessmertnykh-Lemeune A., Guillard R.// Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. 2014. 18. № 01n02. С. 35-48.
3. Van Krevelen D. W., Te Nijenhuis K. Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Amsterdam: Elsevier, 2009.
4. Zhavoronok, E. S., Senchikhin, I. N., Pchelintsev, I. E., Roldughin, V. I.// Polymer Science, Series B. 2018. 60. С. 188-194.
5. Grammatikova N. E., George L., Ahmed Z., Candeias N. R., Durandin N. A., Efimov A.// Journal of Materials Chemistry B. 2019. 7. № 28. С. 4379-4384.

УДК 539.2, 544.4, 544.7

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ Au, Ag, Ru, Rh
И БИМЕТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ В ОБРАТНО
МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ****Чернышова К.Ф.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**E-mail: karish@list.ru*

В работе представлены результаты исследования оптических свойств наночастиц: серебра, золота, родия, рутения, и биметаллических наночастиц Au/Ag, Au/Ru и Au/Rh, полученных в обратном мицеллярном растворе при использовании реакции химического восстановления ионов Me^{n+} в присутствии молекулярного кислорода и восстановителя кверцетина.

The paper presents the results of the study of the optical properties of nanoparticles: silver, gold, rhodium, ruthenium, and bimetallic nanoparticles Au/Ag, Au/Ru and Au/Rh obtained in reverse micellar solutions using the reaction of chemical reduction of Me^{n+} ions in the presence of molecular oxygen and quercetin reducing agent.

Работа посвящена синтезу и изучению физико-химических свойств наночастиц (НЧ) и биметаллических НЧ металлов, полученных методом химического восстановления (Chem) ионов металлов в обратных мицеллах. Основное преимущество данного метода заключается в том, что образование наночастиц осуществляется в аэробных условиях за счет самоорганизации, способствующей формированию наноструктурных агрегатов. В то же время оболочка обратной мицеллы создает определенные условия для ограничения роста этих агрегатов, позволяя получать стабильные наноразмерные частицы [1, 2]. Главная особенность метода химического синтеза состоит в том, что в нем в качестве восстановителя используются природные биологически активные пигменты из группы флавоноидов – кверцетин (Qr) и дигидрокверцетин (DHQr) [3].

В работе рассмотрены основные особенности формирования монометаллических наночастиц: Au, Ag, Rh, Ru и биметаллических золотосодержащих НЧ Au/Ag, НЧ Au/Rh, НЧ Au/Ru. На Рис. 1 представлены UV-VIS спектры поглощения ОМР НЧ металлов: Ag, Au, Rh, Ru. Спектр ОМР НЧ Ag имеет характерную полосу с $\lambda_{max} \sim 420$ нм (спектр 1). Спектр НЧ Au Chem (спектр 2) представляет собой поглощение, монотонно спадающее в длинноволновую область с полосами малой интенсивности при $\lambda_{max} \sim 540$ нм, при $\lambda \sim 220$ нм и плечом при $\lambda \sim 300$ нм. Спектры НЧ Rh и НЧ Ru (3 и 4, Рис. 1) в виде плохо разрешенных полос имеют плечо при $\lambda \sim 374$ нм (λ_{max} Qr) и максимумы при $\lambda \sim 240$ нм и

$\lambda \sim 300$ нм. Спектры ОМР ($\omega=5.0$) металлических НЧ Au и биметаллических НЧ Au/Ag, НЧ Au/Ru, Au/Rh, представлены на Рис. 2.

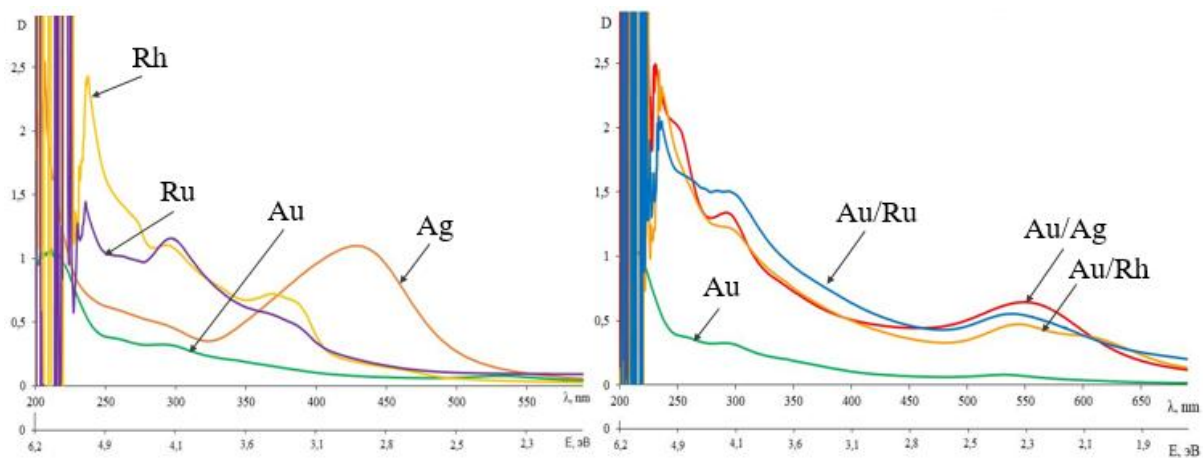


Рис. 1. Спектры ОП ОМР монометаллических НЧ Chem ($\omega=5.0$)

Рис. 2. Спектры ОП ОМР биметаллических НЧ Chem ($\omega=5.0$)

На представленных спектрах можно видеть, что интенсивность полосы поглощения ОМР биметаллических НЧ Au ($\lambda \sim 550$ нм) отличается от спектра монометаллических в ~ 10 раз при одинаковой концентрации ионов. В спектрах НЧ Au/Ag, НЧ Au/Ru, НЧ Au/Rh проявляется полоса поглощения в видимой области спектра, характерная для плазмонного резонанса моно НЧ Au, значительно большего размера ~ 20 нм.

Таким образом, в работе «методом молекулярной сборки» в обратно мицеллярных растворах в аэробных условиях синтезированы НЧ Au, НЧ Ag, НЧ Rh, НЧ Ru и биметаллические НЧ Au/Ag, НЧ Au/Ru и НЧ Au/Rh.

При сравнении результатов обнаружено существенное различие кинетики формирования монометаллических НЧ Au и Ag и биметаллических НЧ Au/Ag, НЧ Au/Ru, Au/Rh.

Спектры электронного плазмонного резонанса НЧ Au/Ag, НЧ Au/Ru, Au/Rh, в отличие от монометаллических НЧ Au (при одинаковом соотношении содержания металлов в растворе), имеют интенсивные полосы поглощения в области 500 – 650 нм, характерные для НЧ Au.

Литература

1. Robinson B. H., Khan-Lodhi A. N. Towey T. // Ed. by M. Pileni. Amsterdam. P. 199 (1989).
2. Pileni M.P. // Langmuir. № 13. P. 3266 (1997).
3. Heijnen C. G. et al. // Toxicology in Vitro. Vol. 15. № 1. Pp. 3–6 (2001).

УДК 532.13

**СПЕКТРЫ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ И
ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНЕ****Шатохина С.А.¹, Алехина Р.А.^{1,2}**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ" (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ), Россия 109428, г. Москва, 1-й Институтский проезд, дом 5
e-mail: riorava9@gmail.com

В данной работе были изучены и проанализированы спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости при различных температурах для полиоксиметилена и полиэтилена.

In this work, internal friction spectra and temperature-frequency dependences of the free damped oscillatory process at various temperatures for polyoxymethylene and polyethylene were studied and analyzed.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) является одним из основных полимерных материалов, широко используемых в промышленности, полиоксиметилен (ПОМ) представляет собой инженерный кристаллический термопласт, который обладает высокой твердостью, жесткостью, благодаря чему его также используют в различных сферах промышленности, таких как, например: машиностроение и сельское хозяйство [1]. Изучение релаксационных переходов позволяет лучше понять свойства и поведение ПЭВП и ПОМ при различных температурных диапазонах.

Для исследования релаксационных свойств исследуемых образцов параметрами 1*5*65 мм в температурном диапазоне от -150 до +200 °С было использовано горизонтальное устройство маятникового типа [2], позволяющее определить локальные диссипативные процессы в широком температурном интервале.

Спектры внутреннего трения $\lambda=f(T)$ и температурные зависимости частоты $\nu=f(T)$ свободно-затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемых образцах ПЭВП и ПОМ показали, что на спектре $\lambda=f(T)$ имеется два высокоинтенсивных локальных диссипативных процесса, расположенных в различных интервалах температур. При этом каждому локальному диссипативному процессу на спектре $\lambda=f(T)$ соответствует аномальное изменение частоты на зависимости $\nu=f(T)$ (рис. 1), проявляемое в том же интервале температур, что и пики на спектре внутреннего трения. И ПЭВП и ПОМ характерна сложная природа спектра, по которой видим, что два наиболее высокоинтенсивных процесса могут быть разбиты на составляющие (подпики), для каждого из которых

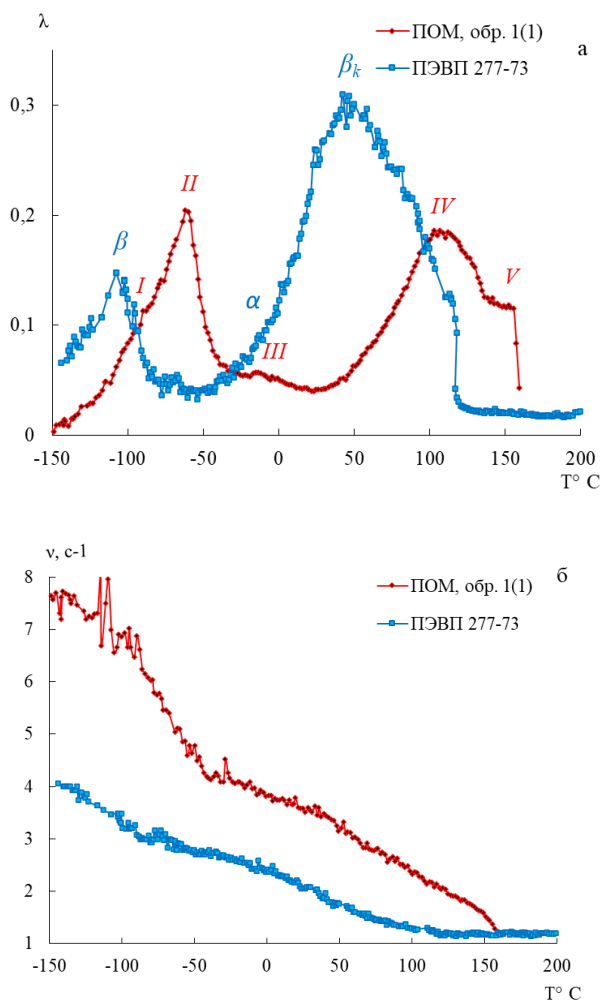


Рис. 1. Зависимость логарифмического декремента (а) и частоты (б) свободно-затухающего колебательного процесса от температуры для ПЭВП и ПОМ.

и, соответственно, судить об изменении прочностных характеристик исследуемых материалов в выделенном температурном диапазоне. Это позволяет давать прогноз поведению деталей, содержащих исследуемые полимеры, в широком температурном диапазоне.

Литература

1. Славкина В.Э., Кузьмин А.М., Гончарова Ю.А., Алехина Р.А., Денисов В.А. Исследование реологических свойств композиционных материалов для изготовления распылителей сельскохозяйственных опрыскивателей // Клеи. Герметики. Технологии. 2022. № 6. С. 26-33.
2. Ломовской В. А., Чугунов Ю. В., Шатохина С. А. Методика исследования внутреннего трения в режиме свободно затухающего колебательного процесса (часть 1) // Научное приборостроение. 2023, том 33, № 4, С. 60–71.
3. Bershtein V. A., Egorova L. M., Egorov V. M., Peschanskaya N. N., Yakushev P. N., Keating M. Y., Flexman E. A., Kassal R. J., Schodt K. P. Segmental dynamics in poly(oxymethylene) as studied via combined differential scanning calorimetry/creep rate spectroscopy approach // Thermochemica Acta. 2002. Vol. 391. No 1–2. P. 227-243.

(в первом приближении) могут быть рассчитаны основные физико-химические и физико-механические характеристики.

Ранее методами резонансных крутильных колебаний, ДМА и др. эти подпики были выделены и дана им интерпретация с точки зрения морфологии. Однако, несмотря на ряд проведенных исследований и теоретический анализ, имеются некоторые различия в количестве подпиков, их температурном и частотном положении, энергетическом значении, обозначении и, соответственно, интерпретации [3].

Помимо достаточно схожей природы спектров у ПЭВП и ПОМ имеются существенные различия: интенсивность первого и второго диссипативных процессов, их температурное положение, соответствующие значения частот. Также отчетливо видна разница в величине спада значений частоты, т.е. так называемой «аномальности», на зависимостях $\nu=f(T)$, по которой можно определить дефект модуля сдвига

УДК 544.77

**УЛЬТРАТОНКАЯ СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА
НА ОСНОВЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ-АКТИВНОГО
ФТАЛОЦИАНИНАТА ЦИНКА ДЛЯ АНАЛИЗА
3,3',5,5'- ТЕТРАМЕТИЛБЕНЗИДИНА МЕТОДОМ
ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ¹**

Ширяева О.А.¹, Звягина А.И.², Капитанова О.О.¹, Калинина М.А.²

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

² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: ola.shiryeva@gmail.com

Методом жидкостной послойной эпитаксии получен ультратонкий фотокатализатор на основе оксида графена, карбоксил-замещенного фталоцианината цинка и ацетата цинка. Продемонстрирована возможность определения методом спектроскопии ГКР органических аналитов, не обладающих КР-активностью, с помощью их окисления до КР-активных продуктов на поверхности полученных покрытий.

We obtained an ultrathin photocatalyst based on graphene oxide, zinc acetate and zinc carboxyl-substituted phthalocyaninate, by liquid layer-by-layer assembly. We showed the opportunity of determination by SERS of organic analytes not possessing Raman activity, by their oxidation to Raman-active products on the surface of the obtained coatings.

Среди основных задач современной аналитической химии можно выделить разработку подходов к определению биологически активных соединений и мониторингу реакций с их участием. К наиболее перспективным методам анализа относится спектроскопия комбинационного рассеяния. Однако ее применению препятствует ряд затруднений: низкая чувствительность данного метода и низкая или отсутствующая раман-активность многих аналитов в исходной форме. Первая проблема может быть решена с помощью гигантского комбинационного рассеяния, возникающего при использовании плазмонных структур. Решением второго вопроса могут служить гетерогенные фотокаталитические реакции окисления с участием синглетного кислорода, приводящие к образованию раман-активного продукта. В качестве подходящего фотокатализатора с высокой активностью могут выступать фталоцианинаты цинка, известные способностью к генерации синглетного кислорода. Представляется перспективным совмещение свойств покрытий на основе фталоцианина, как эффективного фотокатализатора, и плазмонных свойств металлических наноструктур, позволяющих использовать спектроскопию ГКР.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-73-00095).

В ходе данной работы была продемонстрирована фотокаталитическая активность фталоцианина в реакциях окисления модельных аналитов орто-фенилендиамина и дигидроксиафталина под действием видимого света. Методом послойной жидкостной эпитаксии были получены ультратонкие покрытия на основе оксида графена, ацетата цинка и $ZnPc(COONa)_{16}$. Было показано, что такой способ иммобилизации фталоцианина препятствует деградации катализатора под действием света. Полученные структуры проявляют фотокаталитическую активность (на примере реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина) при воздействии света с длиной волны, близкой к Q-полосе фталоцианина.

Продемонстрирована возможность определения методом спектроскопии ГКР органических аналитов, не обладающих раман-активностью, с помощью их окисления до раман-активных продуктов на поверхности ультратонких фотокатализаторов на основе оксида графена и фталоцианината цинка.

УДК 544

**НАНОКОНТЕЙНЕРЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА:
СИНТЕЗ, УПРАВЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ****Шишмакова Е.М., Ивченко А.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: alena_shishmakova@mail.ru*

Продемонстрирована возможность создания multifunctional silica containers as well as antibacterial nanocomposites на их основе. Исследовано влияние условий синтеза и модификации частиц на их структурно-морфологические характеристики и емкость. Изучены особенности десорбции препаратов из частиц в окружающую среду.

The possibility of creating multifunctional silica containers as well as antibacterial nanocomposites is demonstrated. The influence of synthesis conditions and particles modification on their structure, morphology and the loading capacity are investigated. The features of encapsulated compounds release into the environment are studied.

Большинство лекарственных препаратов (ЛП) и биологически активных соединений обладают низкой растворимостью в воде, это в значительной мере ограничивает их биодоступность и снижает эффективность действия. Одним из наиболее перспективных способов повышения терапевтической эффективности ограничено растворимых препаратов является реализация процессов капсулирования, направленной доставки и контролируемого высвобождения ЛП в патогенную область с помощью частиц-контейнеров той или иной природы.

В этой связи внимание исследователей привлекают мезопористые частицы-контейнеры из кремнезема (МЧК), характеризующиеся низкой токсичностью, большой удельной поверхностью и целым рядом других полезных качеств, открывающих возможность их использования для капсулирования функциональных соединений [1]. Кроме того, использование частиц-контейнеров с капсулированным ЛП снижает риск возникновения неблагоприятных побочных эффектов. При этом загрузка в МЧК препаратов с широким спектром биологической активности позволит сочетать различные способы терапевтического воздействия.

В докладе будет обсуждаться новый подход к темплатному синтезу МЧК, обеспечивающий высокую емкость частиц по целевому препарату (до 1 г и более в расчете на 1 г SiO₂) [2]. В отличие от классического способа, новый подход позволяет совмещать стадии синтеза и загрузки МЧК функциональным соединением. При этом появляется возможность капсулировать в МЧК сразу несколько ЛП, тем самым обеспечивая сочетанное действие высвобождающихся препаратов.

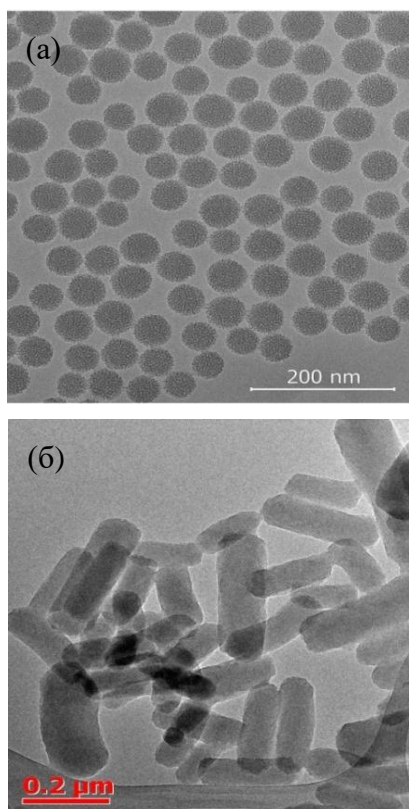


Рис. 1. Микрофотографии МЧК, содержащих мирамистин и куркумин, синтезированных в нейтральной (а) и щелочной (б) среде.

Показано, что варьирование природы темплата, а также условий синтеза приводит к изменению структурно-морфологических характеристик (рис. 1) и емкости частиц. При этом скорость десорбции ЛП из МЧК зависит от морфологических особенностей частиц (пористая структура, наличие полимерной оболочки) и может изменяться под действием тех или иных внешних стимулов (например, рН окружающей среды).

Дополнительные возможности более тонкого управления функциональными свойствами МЧК открываются за счет модификации внешней и/или внутренней поверхности самой кремнеземной матрицы путем введения функциональных тиольных групп. Такие группы способны вступать в реакцию нитрозирования с образованием $-S-N=O$ групп, образующих активные формы азота под действием ионизирующего излучения, что весьма важно с точки зрения лучевой терапии гипоксических опухолей. При этом замена $-SH$ групп на $-S-N=O$ не приводит к существенному изменению морфологии

МЧК.

Показано, что управлять функциональными свойствами МЧК можно и за счет формирования на поверхности частиц оболочки из биосовместимого полимера, например, полидопамина. Данный полимер вызывает интерес, поскольку способен поглощать излучение ближнего ИК-диапазона, что соответствует терапевтическому окну прозрачности биологических тканей, и трансформировать это излучение в тепло.

Продемонстрирована принципиальная возможность введения полученных МЧК в матрицу биосовместимых полимеров (альгинат натрия, полидиметилсилоксан) с целью создания бионаноккомпозитов, обеспечивающих пролонгированный выход препаратов.

Литература

1. Argyo C., Weiss V., Brauchle C., Bein T. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 435–451.
2. Дементьева О. В., Виноградова М. М., Фролова Л. В., Огарев В. А., Кузнецов Ю. И., Рудой В. М. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 22–27.

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 773.92:678.046:544.034

**МОДИФИКАЦИЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ТРЕТ-БУТИЛАКРИЛАТА ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В
ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР¹****Бажанов Д.А.^{1,2}, Потеряев А.А.², Шапагин А.В.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, стр. 6
e-mail: bazhanov.dmitriy@mail.ru

Рассмотрено структурообразование в ФПК на основе ТБА, модифицированных СЭВА-40. Получены концентрационные диапазоны, определяющие типы фазовых структур отвержденных систем. Установлена корреляция между кинетикой химической реакции отверждения и размерами фазовых структур в отвержденных ФПК.

The structure formation in PPCs on the basis of tBA modified with EVA-40 is considered. Concentration ranges determining the types of phase structures of the cured systems are obtained. A correlation has been established between the chemical reaction kinetics of curing and the sizes of phase structures in cured PPCs.

Модификация полимерных материалов является одним из высокоэффективных способов улучшения их эксплуатационных характеристик. Введение в полимерный материал даже небольшого количества специальных добавок (модификаторов) позволяет целенаправленно регулировать его свойства. При этом модификаторы могут как участвовать, так и не вступать в химические реакции с компонентами материала на различных этапах его получения. Сегодня аддитивные технологии широко внедряются в различные отрасли промышленности. Вместе с тем происходит бурное промышленное освоение арктического региона. Соответственно, в результате выросло число работ, посвященных модификации фотополимеризующихся композиций (ФПК) для технологии фотополимеризации в ванне. Это обусловлено неспособностью коммерческих фотополимерных смол удовлетворять всем требованиям, предъявляемым к 3D-изделиям в различных областях применения. В этой связи в настоящее время актуальной темой является модификация существующих ФПК термопластичными полимерами, характеризующимися отрицательными температурами стеклования. Применение таких модифицированных ФПК в 3D-печати для изготовления деталей позволит использовать их в узлах, эксплуатирующихся при низких температурах.

Ранее мы показали [1], что сополимеры этилена и винилацетата (СЭВА) могут быть использованы как потенциальные модификаторы ФПК

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

на основе трет-бутилакрилата (ТБА). Было установлено, что, в частности, СЭВА-40 (40 мас.% винилацетата) полностью растворяется в ТБА при комнатной температуре и при этом бинарная система характеризуется высокими коэффициентами взаимодиффузии ($D_V \approx 10^{-6,5} - 10^{-7,5}$ см²/с). Данный факт позволил нам рекомендовать этот термопласт в качестве модификатора ФПК на основе ТБА для дальнейших исследований.

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий, кинетики химической реакции фотополимеризации, а также структуры отвержденных ФПК на основе ТБА с различным содержанием СЭВА-40, составляющим 5–20 масс. ч. В качестве объектов исследования использовали мономер ТБА (Acros Organics, Бельгия), термопластичный модификатор СЭВА-40 марки HANWHA EVA 1540 (Hanwha Solutions Corporation, Южная Корея) и фотоинициатор Irgacure 819 (Macklin, Китай). Смешение компонентов производили на лабораторной магнитной мешалке с подогревом в массовых соотношениях $100 / C_{\text{СЭВА-40}} / 1$, соответственно. Фазовые равновесия исследовали в изотермическом режиме при 20°C методом оптической интерферометрии. Исследование тепловых эффектов химической реакции фотополимеризации проводили в изотермическом режиме при 30°C в атмосфере аргона методом дифференциальной фотокалориметрии (Фото-ДСК). Фазовую структуру образцов, полученных при комнатной температуре, анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Методом оптической интерферометрии изучена эволюция фазовой диаграммы с ростом энергии облучения и установлены концентрационные диапазоны, определяющие тип формирующейся фазовой структуры в процессе фотоотверждения. Полученные данные апробированы методом СЭМ и подтверждена сходимость структуры в отвержденной ФПК и структуры, прогнозируемой по диаграмме фазовых состояний. Методом Фото-ДСК исследовано влияние концентрации модификатора и энергии облучения на кинетику химической реакции фотополимеризации. Показано, что по мере увеличения содержания СЭВА-40 в смеси время достижения экзотермического пика увеличивается, что свидетельствует о снижении автоускорения реакции фотополимеризации. Снижение скорости изменения энергии облучения сопровождается снижением скорости химической реакции отверждения, что сказывается на диффузионных константах, определяющих процессы массопереноса при формировании фазовых частиц. Установлена корреляция между скоростью химической реакции и размерами фазовых структур в отвержденных ФПК.

Литература

1. *Bazhanov D.A., Poteryaev, A.A., Shapagin, A.V., Shcherbina, A.A.* Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers as Potential Thermoplastic Modifiers of Photopolymer Compositions // *Polymers*. 2023. Vol. 15. No. 1. P. 131.

УДК 544.032

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «АЛЮМИНИЙ-АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ-ГРАФИТ» В ЭМУЛЬСИОННОЙ РАЗМОЛЬНОЙ СРЕДЕ**Булатников Д.А., Ишутин А.В., Тимаков А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: bulat46@outlook.com*

Определены рациональные технологические параметры синтеза композиционного порошка состава «алюминий-активированный уголь-графит» в эмульсионной размольной среде.

Rational technological parameters of synthesis of composite powder synthesis "aluminum-activated carbon-graphite" in emulsion milling medium were determined.

Интенсификация высокотемпературного окисления и горения алюминия является одной из ключевых проблем при создании новых высокоэффективных энергетических материалов. Одним из путей решения является активация порошков алюминия путем введения в объем частиц газообразующих промоторов окисления с использованием технологии механического легирования, в частности, графитизированного высокодисперсного угля.

Однако, применение таких порошковых наполнителей, обладающих высокой скоростью и полнотой сгорания в окислительных средах, сталкивается с рядом трудностей: необходимостью обеспечения химической совместимости с материалами матриц, рациональной морфологии и фракционного состава порошков. В качестве решения проблемы недавно был предложен новый метод, основанный на проведении механохимического синтеза в присутствии эмульсионных размольных сред [1].

Целью настоящей работы является определение рациональных технологических параметров синтеза композиционного порошка, обеспечивающих получение частиц с преимущественно сфероидальной морфологией и контролируемым фракционным составом.

Процесс получения порошковых наполнителей осуществлялся с использованием планетарной мельницы-активатора «Активатор-4М» в двухстадийном режиме: на первой стадии осуществлялась кратковременная обработка смеси порошков алюминия и графитизированного активированного угля в среде поверхностно-инактивного гексана в режиме холодной сварки частиц, а на второй – полученная смесь подвергалась обработке в эмульсии «ацетонитрил-гексан» с добавкой стабилизатора фторкаучука ФПМ-26.

Электронные микрофотографии проб, иллюстрирующие эволюцию структуры частиц композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит» в зависимости от состава размольной среды и продолжительности помола, приведены на рисунке 1.

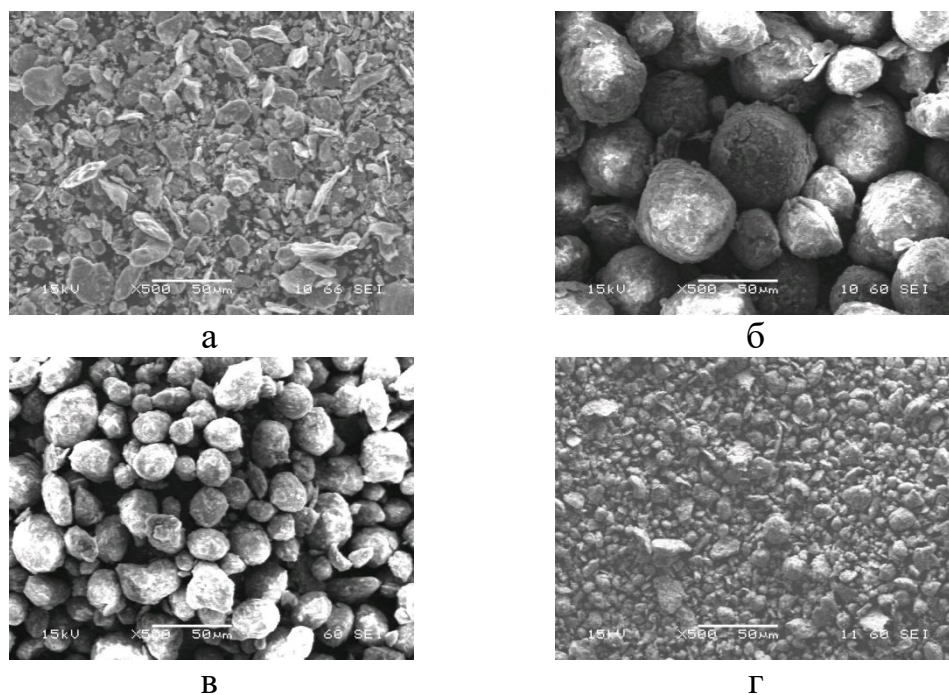


Рис. 1. Электронные микрофотографии проб порошковой композиции состава «алюминий-уголь-графит», полученной в гексане при продолжительности помола 15 мин (а), в эмульсионной среде с дополнительным помолом в течение 25 (б), 30 (в) и 40 (г) минут.

Механическая обработка в среде инактивного гексана приводит к формированию пластинчатых и игольчатых частиц с широким фракционным составом во всем временном диапазоне помола. Проведение синтеза в эмульсионной среде в диапазоне 20-30 минут приводит к получению агрегированных сфероидальных частиц. Увеличение продолжительности обработки приводит к разрушению сфероидов.

Таким образом, определены рациональные технологические параметры синтеза композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит». Полученный порошок имеет близкое к мономодальному распределение частиц по размерам.

Литература

1. M. Mursalat, D.L. Hastings, M. Schoenitz, E.L. Dreizin, Microspheres with Diverse Material Compositions Can be Prepared by Mechanical Milling // *Advanced Engineering Materials*. 2020. Vol. 22, Issue 3. P. 1-4.

УДК 544.723.2

**La-BTC MOF КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СЕНСОРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ
ЭЛЕКТРОННОГО НОСОВОГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ АДсорбЦИИ
БИОМАРКЕРОВ ЗАБОЛЕВАНИЙ¹****Гайдамавичюте В.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: mgavik@yandex.ru*

В работе, используя метод молекулярной динамики, исследована адсорбция молекул маркеров заболеваний в элементарной ячейке металлоорганического каркаса на основе лантана (La-BTC MOF) который предложен в качестве потенциального чувствительного материала для электронного носогравиметрического типа.

In this work, using the method of molecular dynamics, the adsorption of disease marker molecules in the unit cell of an organometallic frame based on lanthanum (La-BTC MOF) was investigated, which is proposed as a potential sensitive material for a gravimetric electronic nose.

Электронный нос является одним из перспективных направлений развития науки и технологий, особенно применение данной технологии в медицине для анализа дыхания при диагностике заболеваний. Среди потенциальных материалов для сенсоров гравиметрического типа рассматриваются металлоорганические каркасные структуры (МОКС), сочетание их настраиваемого размера пор и большой площади поверхности обеспечивает высокое поглощение веществ даже при низких концентрациях. Таким образом, исследование адсорбции маркеров заболеваний на МОКС является актуальной задачей. В настоящем исследовании мы сосредоточились на La-MOF, поскольку лантан является недорогим и распространенным редкоземельным металлом, который безвреден для окружающей среды и биосовместим.

Методом молекулярной динамики исследована адсорбция различных маркеров заболеваний на модельной поре МОКС La-BTC. В качестве маркеров заболеваний рассматривались: гексановая и масляная кислоты, ацетон, метанол, этанол, ацетальдегид, этан и неопентан. Для моделирования был использован пакет молекулярно-динамических программ TINKER [1]. Для характеристики структуры адсорбированных молекул в модельной поре с наименьшими затратами машинного времени был использован атом-атомный потенциал OPLSAA [2]. Численное моделирование проводили в каноническом (N, V, T) ансамбле. Температура эксперимента составила 293 К. Для термостатирования системы моделирования применяли термостат Андерсена [3].

¹ Работа выполнена в рамках Государственного задания № 122011300053-8.

Ячейка моделирования, представляла собой куб, с гранями 20 нм, края которого ограничены периодическими граничными условиями. Модель МОКС La-VTC располагалась в центре ячейки. В свободное пространство ячейки моделирования вне поры помещалась одна из молекул маркеров.

Для случаев, когда молекула попадала в модельную пору МОКС La-VTC, производилось исследование потенциальной энергии системы моделирования во времени. Результаты исследования моделируемых молекул-маркеров приведены на рисунке 1. Здесь же приведены результаты исследования адсорбции молекулы воды – основного компонента выдыхаемого воздуха.

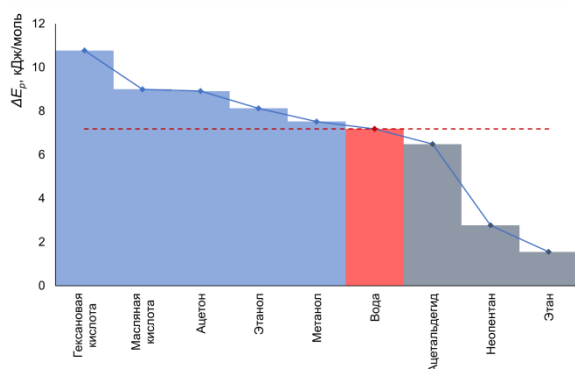


Рис. 1. Изменения потенциальной энергии системы моделирования ΔE_p в зависимости от моделируемой молекулы.

Оценка данных показала, что энергия адсорбции ацетальдегида, неопентана и этана ниже, чем у воды, что означает, что в конкурентной сорбции даже эквимольных концентраций маркера заболеваний и паров воды в выдыхаемом воздухе, преимущественно будут адсорбироваться молекулы воды. Также результаты сравнения показывают, что МОКС La-VTC наилучшим образом подходит для улавливания гексановой кислоты. Кроме того, эффективное

улавливание возможно для молекул масляной кислоты и ацетона.

Рассматривая ориентацию в пространстве молекул-маркеров, адсорбированных в модельной ячейке МОКС La-VTC, имеющих в структуре кислородсодержащую группу, можно сделать вывод, что связь с поверхностью МОКС преимущественно осуществляется посредством атома кислорода. Полученные результаты позволяют сделать ряд практических выводов. Исследуемый МОКС La-VTC можно использовать, преимущественно, для детектирования маркеров заболеваний, имеющих в составе молекулы кислородсодержащие группы, а использование данного МОКС для детектирования углеводов нецелесообразно.

Литература

1. Rackers J.A., Wang Z., Lu C., Laury 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.
2. Jorgensen W.L., Maxwell D.S. Tirado-Rives J.. Journal of American Chemical Society. 1996. Т. 118. № 45. pp. 11225-11236.
3. Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 2384.

УДК 544

**СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО
ГАЗА НА ОСНОВЕ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ
АДСОРБЕНТОВ¹****Гринченко А.А., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,
e-mail: s-grinchenko@mail.ru*

Получены микро-мезопористые углеродные адсорбенты повышенной плотности. Проведены исследования пористой структуры уплотненных образцов с помощью низкотемпературной адсорбции азота. Исследования адсорбции метана проводились при температурах 143 – 293 К и давлениях до 120 кПа. Рассчитаны емкостные характеристики систем АСПГ на основе полученных адсорбентов.

Compacted micro-mesoporous carbon adsorbents were obtained. The porous structure of compacted samples have been studied by low-temperature nitrogen adsorption. Methane adsorption studies were carried out at temperatures of 143 – 293 K and pressures up to 120 kPa. The capacitance characteristics of ALNG systems based on the obtained adsorbents are calculated.

Природный газ (ПГ) на сегодняшний день является одним из наиболее востребованных ресурсов в мировой энергетике. Наиболее энергоэффективным методом хранения ПГ, на данный момент, является технология сжиженного природного газа (СПГ). Так как технология СПГ подразумевает хранение ПГ при низких температурах, эксплуатация систем СПГ сопряжена с несколькими недостатками. Одним из которых является образование паровой фазы ПГ за счет внешних теплопритоков и при заправке криогенных танков. Избыточные пары, в случае невозможности полезного использования, приходится утилизировать – сбрасывать в атмосферу или попросту сжигать на факеле, что приводит к потере ценного энергоресурса [1].

Одним из потенциальных решений этой проблемы может стать технология адсорбционного улавливания паров СПГ – АСПГ. Для данных целей наиболее эффективными представляются адсорбенты с развитой мезопористой структурой, так как подобные адсорбенты способны обеспечить значительный прирост емкости аккумулятора за счет эффекта капиллярной конденсации [2].

В данной работе для систем хранения АСПГ были предложены микро-мезопористые углеродные адсорбенты ES-1М и S-1М полученные из отходов древесины термохимическим методом. Характеристики пористой структуры адсорбентов определяли по изотерме стандартного

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00184.

пара азота при 77 К. Измерения выполняли на анализаторе пористой структуры *Autosorb IQ* (Quantachrome Instruments, США).

Таблица 1

Структурные характеристики адсорбентов ES-1М и S-1М

Адсорбент	Микропоры		БЭТ	Мезопоры			Насыпная плотность
	W_0 , см ³ /Г	D_0 , нм	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /Г	W_S , см ³ /Г	$W_{\text{МЕ}}$, см ³ /Г	$S_{\text{МЕ}}$, м ² /Г	d , кг/м ³
ES-1М	1,01	1,46	2860	3,02	2,01	1100	90
S-1М	0,82	1,36	2380	1,74	0,92	505	50

Примечание: W_0 – удельный объем микропор; D_0 – диаметр микропор; $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ; W_S – суммарный объем пор; $W_{\text{МЕ}}$ – удельный объем мезопор; $S_{\text{МЕ}}$ – удельная поверхность мезопор.

Как показано в таблице 1, пористая структура исследуемых адсорбентов представлена как микро так и мезопорами. При этом мезопоры занимают более 50% свободного объема как для ES-1М, так и для S-1М.

С целью повышения значения насыпной плотности были проведены работы по созданию на основе исходных адсорбентов ES-1М и S-1М функциональных монолитных сорбентов повышенной плотности. В качестве общего метода уплотнения была выбрана технология прямого механического формования в матрице под воздействием давления, с применением различных связующих. Варьируемыми параметрами при формировании исходных порошковых адсорбентов были давление, тип и количество связующего, а также температура и время выдержки. Насыпная плотность уплотненных образцов S-1М и ES-1М составила 510 и 370 кг/м³ соответственно.

По результатам экспериментального исследования адсорбции метана гравиметрическим методом, в интервале температур 143-293 К и давления до 120 кПа, на уплотненных адсорбентах, проводился расчет емкостных характеристик систем АСПГ [3]. Объемная емкость подобных систем достигает значений 370 м³(НТД)/м³, что говорит о возможности их эффективного применения с целью хранения паров СПГ.

Литература

1. Майорец М., Симонов К. Сжиженный Газ - Будущее Мировой Энергетики М.: Альпина Паблшер, 2013 С. 360.
2. Roszak E.A., Chorowski M. *Advances In Cryogenic Engineering*. 2012. P. 1771-1778.
3. Школин А.В., Фомкин А.А. Измерительная техника. 2018. № 4. С. 56.

УДК 544

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ИТТРИЯ ДЛЯ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА****Мельник О.Е.^{1,2}, Князева М.К.², Школин А.В.²,
Гринченко А.Е.², Фомкин А.А.²**¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*² *Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН, Москва, Россия
e-mail: o.e.korovina@student.physchem.msu.ru*

Водородная энергетика стремительно развивается в современном мире вследствие ряда причин. С экологической точки зрения водород одна из лучших основ для топливных элементов, так как его молекулы обладают максимальной энергией на единицу массы, а единственный продукт сгорания – вода [1]. Проблема водорода в его взрывоопасности, поэтому необходимо разработать новые способы хранения и транспортировки этого газа.

Для этих целей наиболее перспективны адсорбенты МОКП (металлоорганические координационные полимеры) конструируемые из ионов металлов и связывающих их органических лигандов [2]. Такие структуры характеризуются высокими значениями площади поверхности и объёма микропор. За счёт регулярной микропористой структуры и регулируемого размера микропор [3], МОКП могут селективно адсорбировать различные газы (в том числе водород, метан и углекислый газ) и достигать высокой плотности их хранения в сверхкритических условиях.

Из-за высокой степени окисления иттрий образует более сильную координационную связь с атомами кислорода карбоксилатных лигандов, поэтому МОКП на основе этого металла обладают большей термической стабильностью и устойчивы к растворителям. [3]

МОКП синтезировали сольвотермическим методом по усовершенствованной и адаптированной методике [4]. Параметры пористой структуры анализировали методом низкотемпературной адсорбции азота, структуру МОКП исследовали рентгеноструктурным методом (рис. 1). На рисунке мы видим, что структура представляет собой ионы металла иттрия координированные 7 атомами кислорода и связанные органическими лигандами. Диаметр окна составляет 8,5-9 Å, полуширина микропор 4,4 Å, диаметр молекулы водорода 2-2,5 Å, таким образом молекулы плотно садятся на стенки пор, не оставляя больших промежутков, что обеспечивает лучшую адсорбцию водорода.

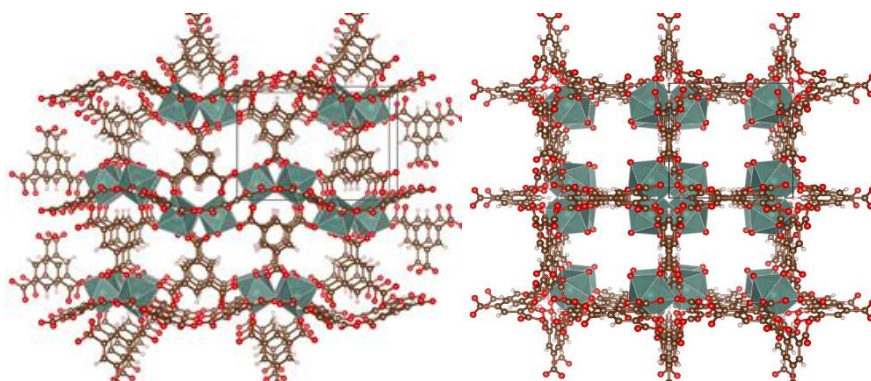


Рис. 1. Модель структуры МОКП Y-ВТС.

Для полученного адсорбента была измерена экспериментальная адсорбция водорода, данные в сравнении с аналогами представлены на рисунке 2.

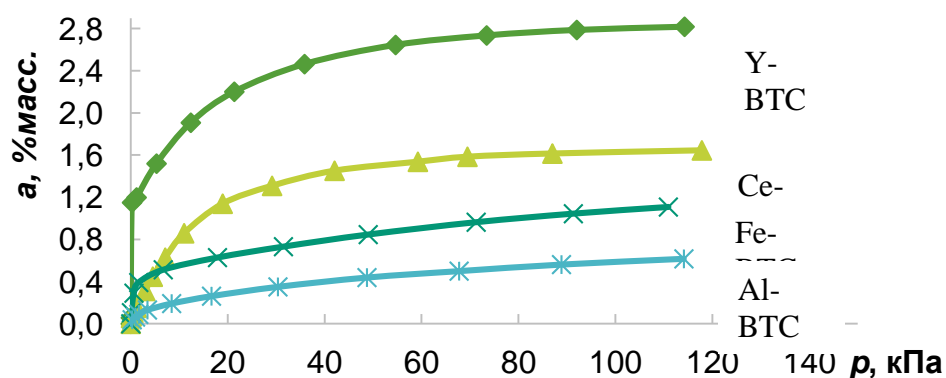


Рис. 2. Экспериментальные данные адсорбции водорода на МОКП Y-ВТС при температуре 77К в сравнении с аналогами.

Полученный образец имеет высокую адсорбцию водорода в сравнении с аналогами (рисунок 2) 2,8% масс (при 77К, 100кПа), высокую площадь поверхности $830 \text{ м}^2/\text{г}$ и выход 60%, что позволяет сделать вывод о перспективности синтезированного МОКП для аккумуляирования водорода.

Литература

1. А.Ю. Цивадзе, О.Е. Аксютин, А.Г. Ишков, А.А. Фомкин, и др. *Физикохимия поверхности и защита материалов* (2016), т. 52, pp 19-25
2. Ever Velasco, Shikai Xian, Liang Yu, «Large scale synthesis and propylene purification by a high-performance MOF sorbent Y-abtc,» *Separation and Purification Technology*, т. 282, 2022.
3. Jiao Lei, Peng Zhang, Ying-Ying Xue. «Design of ultra-stable Yttrium-organic framework adsorbents for efficient methane purification and storage,» *Separation and Purification Technology*, т. 283, 2022.
4. Hai-Long Jiang, Nobuko Tsumori, and Qiang Xu. «A Series of (6,6)-Connected Porous Lanthanide-Organic Framework Enantiomers with High Thermostability and Exposed Metal Sites: Scalable Syntheses, Structures, and Sorption Properties», *Inorganic Chemistry* 2010, 49, 10001–10006.

УДК 544.344.2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ С НКТС И ВКТС

Плюснина И.О., Шапагин А.В.

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

В работе рассмотрены особенности кристаллизации ПКЛ и ПЛА в смеси с эпоксидным олигомером. Построены фазовые диаграммы кристаллического типа исходных систем и прослежена эволюция аморфного расслоения в процессе отверждения. Представлены подходы в прогнозировании типа фазовой структуры отвержденных систем и размера структурных элементов.

The article discusses the features of PCL and PLA crystallization in a mixture with an epoxy oligomer. Phase diagrams of the crystalline type of the initial systems are constructed and the evolution of amorphous separation during the curing process is traced. Approaches to forecasting the type of phase structure of cured systems and the sizes of structural elements are presented.

Известно, что химическая реакция отверждения для реакто-термопластичных систем приводит к инициированию фазового разделения с образованием гетерогенных структур различного типа. Формирующиеся при различных технологических и физико-химических параметрах типы фазовых структур (матрица-дисперсия, взаимопроникающие фазы (ВПФ) и матрица-дисперсия с инвертированной фазовой структурой) определяют физико-механические свойства композиционного материала. В этой связи актуальной с фундаментальной и прикладной точек зрения является информация, позволяющая прогнозировать тип фазовой организации отвержденной композиции. В данной работе рассмотрены подходы в прогнозировании типа фазовой организации и размера структурных элементов в отвержденной эпокситермопластичной композиции. Так как инициирование фазового разделения происходит за счет пересечения изотермы отверждения бинодальной кривой, расширяющейся с ростом степени конверсии, в работе рассматривали как системы характеризующиеся НКТС, так и ВКТС.

Объектами исследования выбраны: эпоксидный олигомер (ЭД-20), поликапролактон (ПКЛ) и полилактид (ПЛА марки 4043D). В качестве отвердителя системы использовали 4,4'-диаминдифенилсульфон (ДДС). Выбор термопластов обусловлен их кристаллической природой и широким применением в медицине и 3D-печати, а эпоксидного олигомера высокими конструкционными характеристиками.

Методом рефрактометрии получены температурные зависимости показателя преломления исходных компонентов для интерпретации

фазовых равновесий в бикомпонентных системах при исследовании на оптическом диффузиометре ОДА-2 (ИФХЭ РАН). Методом интерферометрии исследованы диффузионные зоны исходных систем: ПКЛ–ЭО и ПЛА–ЭО. Установлено, что компоненты систем полностью совместимы при температурах выше плавления ПКЛ и ПЛА, соответственно. Рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии систем. Установлена высокая диффузионная подвижность компонентов систем выше температуры плавления термопластов. Построены и подтверждены методом ДСК линии солидус и ликвидус. Методом оптической микроскопии в поляризованном свете исследована кристаллизация термопласта в системах ПКЛ–ЭО и ПЛА–ЭО. Показано влияние скорости охлаждения на параметры кристаллической структуры систем. Оценена скорость кристаллизации (G), зависимость которой описывается кривой с максимумом, поскольку является функцией температуры $G=f(T)$.

Методом оптической интерферометрии установлено, что отверждающаяся система ПКЛ–ЭО+ДДС характеризуется диаграммой фазовых состояний смешанного типа кристаллического и аморфного равновесия с НКТС, а ПЛА–ЭО+ДДС с ВКТС.

Определена концентрация точки пересечения изотермы отверждения бинодальной кривой, по нашему мнению, совпадающая с концентрацией, при которой в системе формируется фазовая структура типа взаимопроникающих фаз. Эта информация позволяет предсказывать диапазоны концентраций при заданных температурах отверждения, в которых формируются фазовые структуры всех типов. Данная методика апробирована методом сканирующей электронной микроскопии на смесях, полученных в предсказанных диапазонах. Показано полное соответствие предсказанных и сформированных в отвержденных композициях структур. Построены гистограммы распределения структурных элементов по размерам и показан алгоритм прогнозирования размеров фаз при заданном температурно-концентрационном режиме получения композита.

На системе ПЛА–ЭО+ДДС апробирован этот же принцип, но другой подход к определению концентрации точки пересечения бинодали с изотермой отверждения. Подход заключался в построении бинодальных кривых на разных стадиях реакции отверждения и определения их критических параметров. Данный подход необходим при работе с системами, в которых фазовый распад инициируется на ранней стадии химической реакции отверждения.

Установлено, что на прогнозирование фазовой организации в отверждающихся модифицированных термопластами системах не оказывает влияние тип аморфного расслоения с НКТС или ВКТС.

544.344.3

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ОТВЕРЖДЕННЫХ
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ****Пономаренко А.Д., Шапагин А.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: ponomarenhik@gmail.com*

Работа посвящена прогнозированию фазовой структуры отверждающихся четырехкомпонентных систем посредством построения тройной диаграммы фазовых состояний и определения температурной зависимости координат критической точки на бинадальной поверхности.

The work is devoted to the prediction of the phase structure of curing four-component systems by constructing a triple diagram of phase states and determining the temperature dependence of the coordinates of the critical point on the binodal surface.

Современные связующие для полимерных композиционных материалов – сложные многокомпонентные системы. Увеличение количества компонентов в системе сопровождается усложнением описания фазовых состояний, определяющих фазовую структуру отвержденной композиции. В этой связи прогнозирование влияния модифицирующих добавок на фазовые равновесия многокомпонентных систем является актуальной задачей, решение которой позволит создавать материалы с оптимальной структурой и свойствами, не прибегая к рутинной скрининговой экспериментальной работе.

В качестве объектов исследования использовали диановый эпоксидный олигомер марки KER-828 (ООО «СИПО», Россия), алкил глицидиловый эфир (АГЭ) С12-С14 (ООО «СИПО», Россия) и полисульфон марки ПСК-1 (АО «Институт пластмасс», Россия), отвердитель диаминодифенилсульфон ДДС (ООО «АВА ПРОВАЙДИН», Россия).

Методом оптической интерферометрии и рефрактометрии исследованы фазовые равновесия в эпоксидной трехкомпонентной системе, модифицированной термопластом и активным разбавителем. Построенные изотермические сечения диаграммы фазового состояния при температурах 40, 120 и 180 °С. Определены координаты критических точек для данных температур: $\varphi_{\text{ПСК}}=0,155; 0,165; 0,18$, $\varphi_{\text{АГЭ}}=0,35; 0,3; 0,26$ и $\varphi_{\text{KER}}=0,485; 0,535; 0,59$, соответственно. Методом термодинамического анализа определены параметры критической температуры смешения тройной фазовой диаграммы. Установлено, что система относится к классу систем аморфного расслоения и характеризуется ВКТС 536 °С и критической концентрацией: $\varphi_{\text{ПСК}}=0,9$; $\varphi_{\text{АГЭ}}=0,1$ и $\varphi_{\text{KER}}=0$.

Рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии компонентов (D_v), определяющие технологические режимы смешения компонентов. $\lg D_v$ в гомогенных областях трехкомпонентной диаграммы варьируется в пределах от -6 до -8 [см²/сек].

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучена фазовая структура отвержденных эпоксиполисульфоновых смесей с активным разбавителем. На концентрационном поле диаграммы фазового состояния нанесены области, соответствующие различным типам фазовых структур. Показано, что состав систем, характеризующихся фазовой структурой типа взаимопроникающих фаз (ВПФ), располагается в области координат критических точек изотермических сечений фазовой диаграммы. Коридор на изотермическом сечении фазовой диаграммы, ограниченный составами систем со структурой типа ВПФ, показывает траекторию смещение критической точки в процессе химической реакции отверждения.

На основании проведенных исследований установлено, что описание фазовых превращений при отверждении трехкомпонентных систем подчиняется тем же закономерностям, широко изученным нами ранее в бикомпонентных отверждающихся смесях.

УДК 544.032

**СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ПОРОШКОВ «Hf-2B», ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ
МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ****Пономарчук А.А.¹, Ягудин Л.Д.¹, Драник М.С.^{1,2}**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4,
email: APmailforwork@gmail.com² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Представлены результаты исследования структуры, морфологии и фракционного состава композиционных порошков "Hf-2B" в процессе синтеза методом механического легирования.

Ключевые слова: механоактивация, гафний, бор, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, элементный анализ, морфология, строение.

This paper presents the results of the study of the structure, morphology and fractional composition of composite powders "Hf-2B" in the process of synthesis by mechanical alloying.

Keywords: mechanical activation, hafnium, boron, scanning electron microscopy, X-ray phase analysis, elemental analysis, morphology, structure

Композиционные порошки "Hf-2B", изготовленные по технологии механического легирования, обладают большей, по сравнению с исходной смесью удельной площадью межфазной поверхности между компонентами, и являются перспективными прекурсорами для получения высокотемпературной керамики методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Реакционная способность прекурсора определяется структурно-морфологическими характеристиками композиционного порошка, зависящими от технологического режима изготовления. Необходимым звеном в разработке эффективной СВС-технологии получения керамики HfB₂ является установление зависимости основных характеристик композиционного порошка от режима изготовления и выявление рациональных параметров обработки исходной смеси.

Целью настоящей работы является исследование влияния продолжительности совместной обработки порошков гафния и бора на структурно-морфологические характеристики, фазовый и фракционный состав композиционного порошка.

Смесь порошков гафния (ГФН-1), ($D_{50} = 101,7$ мкм) и бора (Б-99В), ($D_{50} = 1,2$ мкм) совместно обрабатывали в планетарно-центробежной мельнице-активаторе с водяным охлаждением АГО-2У в среде гексана. Структуру, морфологию и фазовый состав композиционных порошков определяли методами электронной микроскопии (JSM-6460LA, JEOL) и

рентгенофазового анализа (дифрактометр Empyrean, PANanalytical). Фракционный состав изучали методом оптической лазерной дифрактометрии (лазерный анализатор Wintrac 3000).

По данным электронной микроскопии частицы композиционного порошка вне зависимости от времени обработки имеют равноосную форму с остроугольным габитусом, что свидетельствует о квазихрупком характере разрушения. Эволюцию среднеобъемного размера частиц иллюстрирует рис 1 (а). Можно сделать вывод, что из двух конкурирующих процессов, определяющих фракционный состав - "холодной сварки" и фрагментации, - превалирует последняя.

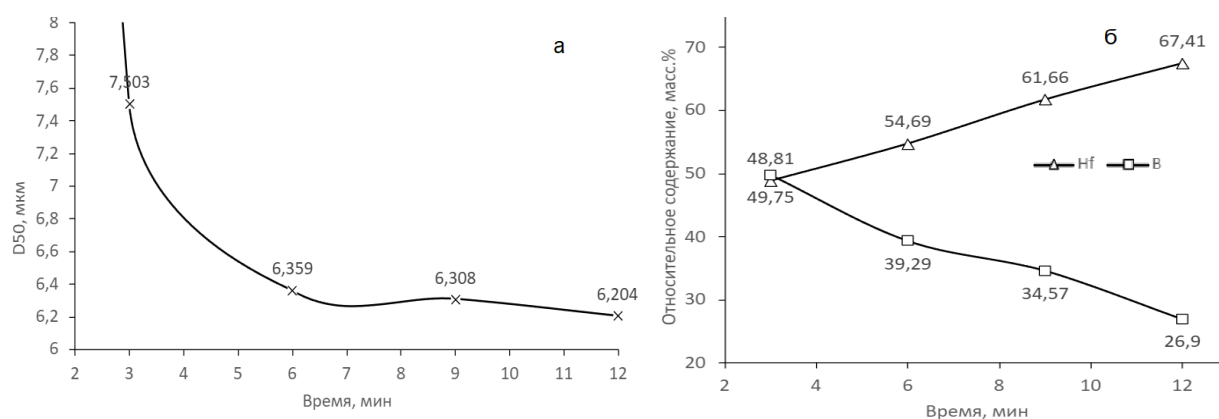


Рисунок 1. Графики изменения от времени среднего размера частиц (D_{50}) (а) и относительного содержания Hf и B (б).

На рис. 1 (б) представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов. Снижение формального значения относительного содержания бора с увеличением продолжительности обработки отражает кинетику внедрения высокодисперсных частиц бора в приповерхностный слой относительно крупных частиц гафния. Это объясняется значительным различием в микротвёрдости гафния ($H_m \approx 2$ ГПа) и бора ($H_m \approx 34$ ГПа) и свидетельствует о существенном возрастании удельной площади межфазной поверхности между компонентами.

При 12-минутной обработке зафиксировано появление незначительного количества фазы HfB; при меньшей продолжительности бориды гафния в составе композиционных порошков отсутствуют. При малых временах обработки смеси имеет место образование заметного количества фаз HfC и HfN_{1,68}, обусловленные механохимическим взаимодействием гафния с размольной средой. Поскольку повышение давления в барабанах активатора при этом не наблюдается, можно предположить, что инициирование образования карбидной и гидридной фаз происходит путем механоактивированного разрыва C-H связи в адсорбированных на гафнии молекул гексана с последующим переносом водорода в приповерхностном слое и реадсорбцией радикала на поверхности гафния.

УДК 54.061

**ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КРЕМНЕЗЕМОВ,
ЛЕГИРОВАННЫХ КАТИОНАМИ ЖЕЛЕЗА****Титов Е.Н.^{1,2}, Смальченко Д.Е.¹**¹ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), Россия 308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85²ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности», Россия 115093, г. Москва, ул. Люсиновская, д. 35, корп. 7e-mail: titov.evgeniy96@gmail.com

В работе описано влияние малых концентраций легирующего иона Fe^{3+} на величину электрокинетического потенциала кремнеземов, синтезированных на основе тетраэтоксисилана золь-гель методом при различных рН гидролиза. Показано, что увеличение содержания легирующего иона приводит к уменьшению дзета-потенциала.

The paper describes the influence of small concentrations of the Fe^{3+} dopant ion on the electrokinetic potential of silica synthesized from tetraethoxysilane by the sol-gel method at different hydrolysis pH. It has been shown that an increase in the content of the dopant ion leads to a decrease in the zeta potential.

В настоящее время растет популярность применения золь-гель технологии синтеза кремнеземов. Наряду с классическими методами, где прекурсорами являются неорганических вещества (например, метасиликат натрия), широкое применение получили методы гидролиза-поликонденсации алкоксисоединений кремния. Использование алкоксисоединений в качестве прекурсоров является более предпочтительным, так как при этом варианте синтеза конечный продукт является высокочистым, незагрязненным побочными продуктами синтеза, что часто встречается при использовании неорганической схемы синтеза кремнеземов.

В настоящей работе был осуществлен золь-гель синтез легированных кремнеземов при рН гидролиза 1.5-5.0, прекурсором выступал тетраэтоксисилан (ТЭОС). В качестве легирующей добавки были выбраны ионы Fe^{3+} с содержанием 1.5, 2.5 и 3.8 мольн. %.

Всего было синтезировано и исследовано 9 образцов железосодержащих кремнеземов, по три образца различного состава, полученных при каждом из трех значений рН (таблица).

Электрокинетический потенциал определяли методом динамического светорассеяния в U-образной кювете с золотыми электродами на приборе ZetaSizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Дисперсионной средой при регистрации электрокинетического потенциала являлся 0.1Н раствор хлорида калия.

Измерение электрокинетического потенциала показало, что все

синтезированные образцы обладают отрицательно заряженной поверхностью (рис.), причем величина дзета-потенциала снижается по мере увеличения содержания ионов Fe^{3+} в кремнеземе. Как видно из рисунка, данная закономерность сохраняется для всех образцов, полученных при рассматриваемых значениях рН.

Таблица. Обозначения исследуемых образцов

№	рН гидролиза	Содержание Fe^{3+} , мольн. %
1	5.0	1.5
2		2.5
3		3.8
4	2.5	1.5
5		2.5
6		3.8
7	1.5	1.5
8		2.5
9		3.8

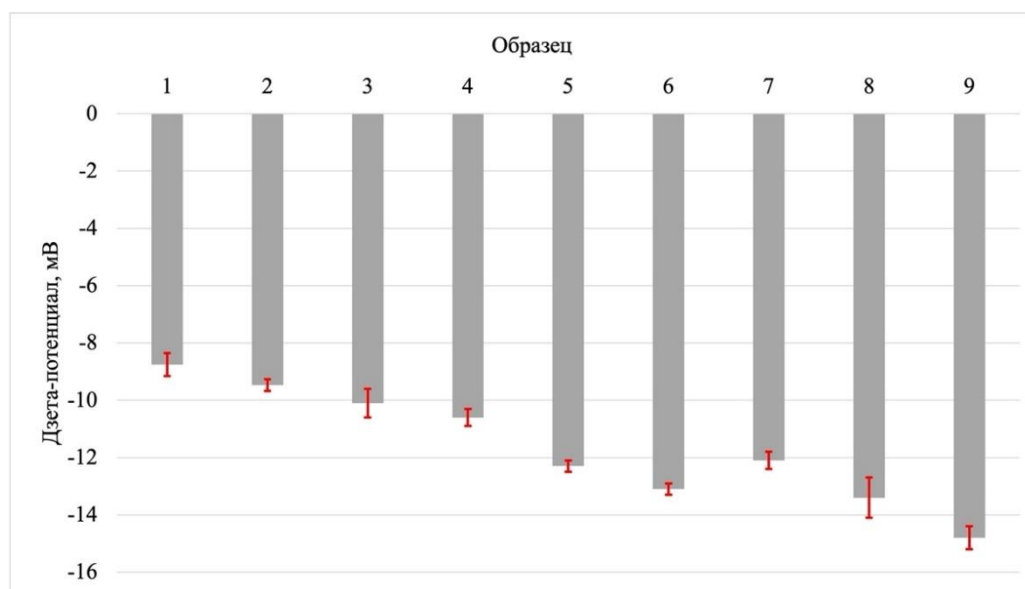


Рис. Электрокинетический потенциал железосодержащих кремнезёмов

Полученные результаты позволяют предположить, что ионы железа встраиваются в кремнийкислородный каркас, а не выступают в качестве противоионов. Также хорошо видно, что по мере уменьшения рН гидролиза прекурсоров величина электрокинетического потенциала снижается: наименьшим отрицательным зарядом обладает группа образцов, синтезированных при рН 5.0, наибольшим – группа образцов, синтезированных при рН 1.5.

Таким образом, варьируя количество легирующего иона и величину рН в процессе гидролиза систем на основе ТЭОС, можно регулировать заряд поверхности с целью получения материала с заданными характеристиками.

УДК 543.54, 544.72

**ОЦЕНКА КАЧЕСТВА БИБЛИОТЕКИ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ
NIST 17 С ПОМОЩЬЮ ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ¹****Хрисанфов М.Д.¹, Матюшин Д.Д.¹, Самохин А.С.²**¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4*² *МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Россия, 119234, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3;
e-mail: khrisanfovsmike@gmail.com*

Мы предложили подход для поиска ошибочных записей в NIST 17 RI с использованием пяти предсказательных моделей, т.к. стат. методы не работают при 80% уникальных записей. Если все пять предсказанных значений близки, но сильно отличаются от значения из базы данных, то последнее может быть ошибочным.

We suggested a procedure to filter erroneous entries in NIST 17 RI using five predictive models. Statistical analysis is impossible because more than 80% of entries do not have replicates. If all five predicted indices are close but significantly differ from an entry, the latter may be incorrect.

Одна из наиболее широко используемых баз данных индексов удерживания – NIST Retention Index database. Подобные наборы данных повсеместно используются при решении экспериментальных задач (нецелевой анализ методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии), для теоретических исследований, например, предсказания индексов удерживания. Проверка корректности индексов удерживания если и производится, то очень простыми методами [1,2]. Неизвестны ни количество ошибочных индексов удерживания, ни величина их отклонения от реальных значений. Поскольку в базе данных NIST 17 RI для 80% комбинаций неподвижная фаза - вещество представлена только одна запись, то невозможно использовать статистический подход для оценки правильности значений индексов удерживания.

Мы предлагаем подход для обнаружения потенциально ошибочных записей в больших базах данных. Он основан на предсказании индексов удерживания пятью независимыми моделями машинного и глубокого обучения [1]. Для обучения каждой из моделей базу данных NIST 17 RI разбили на 5 частей – 4 из них применяли для обучения, 1 – для предсказания. После пятикратного повторения для каждой модели получили предсказанные индексы удерживания для всех записей из NIST 17 RI.

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

Далее для каждой модели выбирали 5% записей с наименее точно предсказанными индексами удерживания (наибольшее отличие предсказанных значений от экспериментальных, как абсолютное, так и относительное). Таким записям присваивали «желтую карточку», у одной записи могло быть от 0 до 5 (включительно) «желтых карточек». Мы обнаружили 2093 записи с 5 «желтыми карточками», которые мы посчитали потенциально ошибочными.

Записи могут попасть в список потенциально ошибочных по двум причинам: комбинация вещество-неподвижная фаза уникальное, что приводит к плохому качеству предсказания для всех моделей; в базе данных содержится ошибочное значение индекса удерживания. Поскольку ошибки предсказания моделей не полностью коррелируют друг с другом (попарные коэффициенты корреляции меньше 0.61), а средние абсолютные ошибки предсказания сравнительно невелики (до 43 е. и. у.), то мы изучили распределение стандартных отклонений пяти предсказанных значений (рис. 1). Из представленных данных для групп с разным количеством «желтых карточек» видно, что группы с 5 и с 0 «желтых

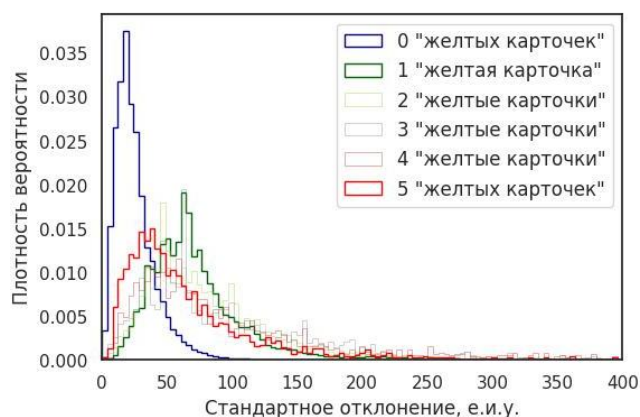


Рис.1 Распределение стандартных отклонений пяти предсказанных значений для групп с разным числом «желтых карточек»

карточек» значительно пересекаются, а максимумы групп с 1-4 «желтых карточек» лежат правее чем у группы с 5. То есть, в группе с 5 «желтыми карточками» есть записи, для которых предсказанные индексы мало отличаются друг от друга, однако при этом значительно отличаются от значения в базе данных. Мы считаем, что для таких записей в базе данных представлен ошибочный индекс удерживания.

Таким образом, мы предложили подход к оценке качества записей в больших наборах данных, основанный на построении пяти предсказательных моделей и применили его к базе индексов удерживания NIST 17 RI. Мы считаем, что данный подход можно применить для других библиотек экспериментальных данных.

Литература

1. *Matyushin D.D., Buryak A.K.* Gas Chromatographic Retention Index Prediction Using Multimodal Machine Learning // IEEE Access. 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.

УДК 544.72.05

**СПЕЦИФИКА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ
МАТРИЦЕ, АРМИРОВАННОЙ КОНСТРУКЦИОННЫМИ
ВОЛОКНАМИ****Черевинский А.П., Шапагин А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: Cherevinskiy@mail.ru*

Исследовано влияние термопластичных модификаторов на структурообразование в наполненных конструкционными волокнами гетерогенных матриц модельных систем эпоксидное связующее – термопластичный модификатор. Изучено влияние поверхностной энергии волокна на образование переходной зоны волокно-модифицированная термопластом матрица, выявлен механизм её образования. Показано изменение сдвиговой адгезионной прочности при добавлении термопласта в эпоксидную матрицу.

The influence of thermoplastic modifiers on structure formation in heterogeneous matrices of model systems epoxy/thermoplastic modifier filled with structural fibers has been investigated. The influence of fiber surface energy on the formation of the fiber-modified thermoplastic matrix transition zone has been studied, and the mechanism of its formation has been revealed. The change of shear adhesion strength at addition of thermoplastic to epoxy is shown.

Физико-механические свойства армированных конструкционными волокнами полимерных композиционных материалов определяются деформационно-прочностными свойствами самих волокон и высокой плотностью их упаковки в полимерной матрице. Назначение матрицы – обеспечение надежного адгезионного контакта на межфазной границе волокно-матрица. Также важны прочностные свойства матрицы и высокие показатели трещиностойкости. В этой связи матрицы современных ПКМ представляют собой многокомпонентные системы, в которых в реакционноспособных компонентах растворяют термопластичные полимерные модификаторы с целью получения в процессе отверждения гетерогенной структуры, повышающей свойства матрицы до требуемых.

В этой связи принципиальное значение для прикладного применения имеют фундаментальные исследования в области фазовых превращений, происходящих в гетерогенной матрице на межфазной границе моноволокно – реактотермопластичное связующее при ее отверждении.

Получены образцы отвержденной диаминодифенилсульфоном эпоксидной матрицы, модифицированной (5-40 м.ч.) термопластами (полисульфоном ПСК-1 или полиуретаном) с погруженными в нее моноволокнами углеродного, стеклянного и арамидного моноволокна. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована фазовая структура в межволоконном пространстве. Методом

рентгеноспектрального микроанализа получены спектры характеристического рентгеновского излучения вблизи межфазных границ. На разработанной и запатентованной в лаборатории структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН установке Drop-Sting test [1] сформированы образцы, моделирующие элементарную ячейку волокнистого ПКМ и исследована прочность на межфазной границе при извлечении моноволокон из гетерогенной полимерной матрицы. Методом оптической микроскопии получены *in situ* данные о формировании фазовой структуры и образовании переходной зоны на границе с моноволокном.

При анализе СЭМ-изображений выявлена общая фазовая специфика в сформированных вокруг моноволокон переходных зонах при различных типах фазовой организации (матрица дисперсия, взаимопроникающие фазы и инвертированная матрица дисперсия). Обнаружено, что на межфазной границе во всех случаях формируется фаза, обогащенная эпоксидом. Отметим, что при фазовой структуре инвертированная матрица-дисперсия на границе эпоксидная переходная зона формируется в виде оболочки толщиной 1-2 мкм вне зависимости от природы армирующего волокна. Определены адгезионные характеристики в системе моноволокно–матрица. Установлено, что, вне зависимости от типа фазовой структуры матрицы, напряжение при извлечении моноволокон постоянно. Исследовано влияние энергетических характеристик модификаторов растворенных в эпоксидном олигомере на смачивание моноволокон и адгезионные характеристики в системе моноволокно-реактотермопластичная матрица. Установлено, что приоритетное значение при компенсации свободной поверхностной энергии моноволокон и фазовой организации в переходной зоне имеют не энергетические, а диффузионные показатели связующего.

Литература

1. Шапагин А.В., Черевинский А. П., Потеряев А.А., Будылин Н.Ю. Патент РФ №2020143122, 25.12.2020. Способ создания тестовых образцов для проведения исследований прочности в системе моноволокно - полимерная матрица (Drop - Sting test) и устройство для создания тестовых образцов // Патент России №2750491. 2021. Бюл. №19.

УДК 691.175

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ СТРУКТУР В
ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ****Шаров К.И.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: Deathknight_91@mail.ru*

Исследовано влияние электрического поля на структурообразование в отверждающейся системе ЭД-20 – ПКЛ. Выявлено влияние электрического поля на параметры формирующейся гетерогенной структуры: размеры фаз, их распределение и объемную долю. Полученные результаты скоррелированы с эволюцией диаграммы фазовых состояний в процессе отверждения.

The influence of electric field on structure formation in the curing system ED-20 - PCL has been investigated. The influence of electric field on the parameters of the forming heterogeneous structure: phase sizes, their distribution and volume fraction was revealed. The obtained results are correlated with the evolution of the phase state diagram during the curing process.

Известно, что свойства многокомпонентного гетерогенного материала определяются его фазовой структурой. Улучшения физико-механических свойств отверждающихся реактопластичных систем можно достичь их модификацией термопластами. В результате отверждения бикомпонентных систем компоненты которых не вступают между собой в химическую реакцию формируются гетерогенные фазовые структуры различного типа: матрица-дисперсия, взаимопроникающие фазы, инвертированная матрица-дисперсия. Физико-химические параметры системы и технологические параметры отверждения позволяют регулировать не только тип конечной фазовой структуры, но и размеры структурных элементов и состав сосуществующих фаз достаточно в широком диапазоне. Но требуемая фазовая структура в ряде случаев может достигаться при параметрах системы, когда ее вязкость превышает определяемую технологией пропитки, а температура выше температуры переработки. В этой связи актуальной является задача выявления дополнительного способа регулирования фазовой структуры посредством внешнего физического воздействия, не оказывающего влияния на технологические свойства исходной системы.

В данной работе предпринята попытка поиска закономерностей структурообразования при отверждении реактотермопластичной системы в электрическом поле.

Объектом исследования была бикомпонентная система эпоксидный олигомер (ЭД-20) – поликапролактон (ПКЛ), отвержденная

4,4'-диаминдифенилсульфон (ДДС) при температуре 180 °С. Отверждение системы проводили как в электрическом поле 6000 В, так и без него.

Методом сканирующей электронной микроскопии (Jeol JSM 6060A, Япония) проведены сравнительные исследования фазовой организации различного типа реактотермопластичной системы отвержденной в обычных условиях и в электрическом поле. На основании анализа фазовых структур по СЭМ-изображениям сделан ряд заключений. Так, на примере структуры матрица – дисперсия показано, что отверждение в электрическом поле сопровождается формированием дисперсных структур меньшего размера. Для системы модифицированной 15 м.ч. ПКЛ средний размер дисперсных фаз составляет 1,2 мкм, а фаз чье зарождение и рост происходили в условиях электрического поля 0,4 мкм. Отметим, что при отверждении в электрическом поле сокращается расстояние между центрами зародышеобразования. В совокупности полученные изменения фазовой организации в электрическом поле приводят к возрастанию объемной доли дисперсной фазы с 0,12 до 0,16. Важно, что объемная доля является показателем, связанным с составами сосуществующих фаз на диаграмме фазовых состояний. То есть, увеличение доли дисперсной фазы при допущении неизменности состава матрицы говорит о фиксации фазовой структуры при отверждении в электрическом поле на более ранней степени конверсии и, как следствие, меньшей концентрации ПКЛ в дисперсной фазе. Это заключение хорошо согласуется с более мелкими размерами фаз, полученными при отверждении системы в электрическом поле.

Таким образом, установлено, что отверждение в электрическом поле влияет на параметры фазовой организации: размеры структурных элементов, объемную долю фаз, их состав. Такие структурные изменения определенно оказывают влияние на свойства отвержденных систем.

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 620.193

**КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ
CoCrFeNiX (X=Mo; Mo_{0,4}; Al_{0,5}Cu_{0,5})
В КИСЛЫХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ**

Воркель В.А., Игнатенко В.Э., Рыбкина А.А.

*Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,
Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: yvorkel@mail.ru*

В работе представлены результаты поляризационных измерений и гравиметрических испытаний сплавов CoCrFeNiX (X=Mo; Mo_{0,4}; Al_{0,5}Cu_{0,5}) в кислых хлоридных растворах. Показано, что коррозионная стойкость сплавов снижается в ряду: CoCrFeNiMo_{0,4} – CoCrFeNiMo – CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5}.

The paper presents the results of polarization measurements and gravimetric tests of CoCrFeNiX (X=Mo; Mo_{0,4}; Al_{0,5}Cu_{0,5}) alloys in acidic chloride solutions. It is shown that the corrosion resistance of the alloys decreases in the series: CoCrFeNiMo_{0,4} – CoCrFeNiMo – CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5}.

В настоящее время активно ведутся разработка и изучение различных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), в том числе относящихся к семейству сплавов 3d-переходных металлов. Их основой обычно выступает система Co-Cr-Fe-Ni, а введение дополнительных элементов, например Mo, Al или Cu, позволяет варьировать свойства материалов [1]. Их характеристики позволяют им конкурировать с коммерческими аустенитными сталями, стойкими к общей коррозии, но подверженными локальной коррозии в присутствии хлорид-ионов и окислителей. Тем не менее, влияние отдельных компонентов среды на эволюцию коррозионных свойств ВЭС детально не изучено. Для возможности прогнозирования поведения ВЭС CoCrFeNiX в различных условиях необходимо проведение исследований, которые позволят более подробно описать влияние составов сплава и среды на коррозию и анодное растворение ВЭС CoCrFeNiX, а также проследить закономерности изменения их коррозионных свойств во времени. Целью настоящей работы является определение длительной коррозионной стойкости ВЭС CoCrFeNiX (X=Mo; Mo_{0,4}; Al_{0,5}Cu_{0,5}) в кислых хлоридсодержащих растворах в присутствии окислителей различного типа. Дополнительной задачей было сравнение результатов, полученных для ВЭС, с результатами испытаний сталей AISI 304 и 316L.

В настоящей работе ВЭС CoCrFeNiMo_{0,4}, CoCrFeNiMo и CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5} получены методом вакуумно-дуговой плавки и отожжены при 900 °С в течение 1 часа [2]. Материалы и их коррозионно-электрохимическое поведение изучены с помощью гравиметрических

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

По результатам гравиметрических испытаний в течение 4320 ч установлено, что скорости коррозии CoCrFeNiMo, CoCrFeNiMo_{0,4} и сталей AISI 304 и 316L в растворе 0,6 М NaCl + 0,1 М HCl (pH 0,9) не превышают 3 мкм/год. Добавка в указанную среду 10 мМ H₂O₂ практически не влияет на массопотери CoCrFeNiMo_{0,4}, сталей AISI 316L и AISI 304 (скорости коррозии не превышают 5 мкм/год), но приводит к межкристаллитной коррозии последней; увеличивает скорость коррозии CoCrFeNiMo на порядок; повышает скорость коррозии CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5} с 38 до 220 мкм/год.

Показано, что в растворе 0,4 М FeCl₃ (pH 1,1) скорости коррозии сплавов меняются с течением времени по логарифмическому закону. Средние скорости коррозии CoCrFeNiMo, AISI 304 и CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5} возрастают с увеличением продолжительности выдержки и за 4320 ч составляют соответственно 0,26, 0,73 и 1,5 мм/год. Скорость коррозии стали AISI 316L и ВЭС CoCrFeNiMo_{0,4} уменьшаются с течением времени и составляют соответственно 0,08 и 0,003 мм/год.

Согласно поляризационным измерениям, в кислом растворе NaCl потенциал питтингообразования CoCrFeNiMo_{0,4} на 680 и 900 мВ положительнее, чем в случае сталей AISI 316L и 304 соответственно. Значения потенциала питтингообразования молибденсодержащих ВЭС слабо меняются с ростом содержания хлорид-ионов в среде.

Обнаружено, что в кислом растворе NaCl, содержащем 10 мМ H₂O₂, и в растворе 0,4 М FeCl₃ ГЦК-матрица CoCrFeNiMo подвержена преимущественному растворению; в областях матрицы CoCrFeNiMo_{0,4}, расположенных вблизи границ раздела с интерметаллической фазой на основе Mo и Cr, образуются не крупные локальные коррозионные дефекты; на поверхности CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5} протекает активная локальная коррозия, инициирующаяся в местах выделений фазы на основе Cu. Длительная коррозионная стойкость исследованных материалов снижается в следующем ряду: CoCrFeNiMo_{0,4} – AISI 316L – CoCrFeNiMo – AISI 304 – CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5}. При этом повышенная концентрация Mo в ВЭС оказывает негативное влияние на сопротивление коррозии ввиду увеличения относительного содержания интерметаллической фазы, обогащенной Mo, в результате чего происходит интенсификация процесса растворения ГЦК-матрицы в среде с сильным окислителем.

Литература

1. D. Miracle, O. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, Acta Mater. 122 (2017) 448–511, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
2. X. Shang, Z. Wang, Q. Wu, J. Wang, J. Li, J. Yu, Effect of Mo addition on corrosion behavior of high-entropy alloys CoCrFeNiMo_x in aqueous environments, Acta Metall. Sin. 32 (2019) 41–51, <https://doi.org/10.1007/s40195-018-0812-7>.

УДК 620.197.3

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В СРЕДАХ СУЛЬФАТА АММОНИЯ¹

Горностаева Г.Е.¹, Кузнецов Ю.И.²

*Научно-образовательный комплекс ИФХЭ РАН,
Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
e-mail: 444658703z@gmail.com*

Разработан и исследован ингибитор коррозии (ДСМК) низкоуглеродистой стали Ст3 в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Найдены оптимальные концентрации ДСМК в наиболее коррозионных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (10 и 40%). Показана возможность повышения эффективности ДСМК и/или уменьшения его защитной концентрации в 40% растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ добавками гидроксида или карбоната калия.

An effective corrosion inhibitor (GSMCh) of St3 mild steel in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution was developed. The optimal concentrations of DSMK were found in the most corrosive solutions of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (10 and 40%). The possibility of increasing the effectiveness of GSMCh and/or reducing its protective concentration in 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution by alkalizing with potassium hydroxide or carbonate was shown.

Одним из самых известных азотных минеральных удобрений является сульфат аммония [1, 2]. Растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ являются коррозионными средами для углеродистых сталей [2, 3], поэтому необходима разработка способов и средств антикоррозионной защиты оборудования, контактирующего с этими растворами. Одним из наиболее эффективных и экономичных средств защиты металлов являются ингибиторы коррозии (ИК) [4]. В связи с этим целью работы являлось выявление возможности ингибирования коррозии стали Ст3 композицией нетоксичных для растений и почвенных микроорганизмов аминспиртов и органических кислот (ингибитор ДСМК) в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в трех областях: в объёме жидкости, в насыщенных парах над раствором и по ватерлинии жидкой и парогазовой фаз.

Исследования проводили гравиметрическим и электрохимическими (хронопотенциометрическим и поляризационным потенциодинамическим) методами на низкоуглеродистой стали Ст3 в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с концентрацией 10 (наиболее коррозионный раствор по результатам работы [3]) и 40% (соответствует известному ЖМУ марки NS 8:9) при 20 °С. Продолжительность выдержки образцов при коррозионных испытаниях составляла 140, 700 и 1000 ч.

Показано, что добавка ДСМК приводит к облагораживанию $E_{\text{кор}}$ стали, тем сильнее, чем выше концентрация ИК ($C_{\text{ИК}}$) в растворе.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Регистрационный номер НИОКРТ: 122011300078-1).

Потенциодинамическими поляризационными измерениями установлено, что ДСМК увеличивает анодную поляризуемость стального электрода. Наибольшее снижение скорости анодной реакции происходит при $C_{\text{иК}} = 2\%$ в 10% растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и при $C_{\text{иК}} = 1\%$ в 40% растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

При полном погружении образцов на 140 ч в 10% растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ максимальный защитный эффект ИК ($Z = 79,5\%$) наблюдается при $C_{\text{иК}} = 1\%$, при 700 ч - $Z = 81,7 \pm 0,2\%$ для растворов, содержащих 0,5 и 1% ДСМК, при 1000 ч - максимальный $Z = 77,8\%$ при $C_{\text{иК}} = 0,5\%$. При погружении образцов наполовину первые 140 ч испытаний наиболее эффективна также $C_{\text{иК}} = 1\%$ ($Z = 80,5\%$), при увеличении экспозиции до 700 и 1000 ч наиболее эффективна $C_{\text{иК}} = 2\%$ ($Z = 94 \pm 0,2\%$). В парогазовой фазе коррозия практически полностью подавляется при всех исследованных $C_{\text{иК}}$ в течение 1000 ч ($Z = 90,0-97,8\%$).

Подщелачивание 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до pH 8,76 добавками NH_4OH и KOH , а также совместное применение 0,56% KOH и 0,5% ДСМК (pH 8,76) не оказывает такого же защитного действия, как отдельное применение ИК, при полном погружении в раствор и погружении наполовину. В парогазовой фазе над растворами с этими добавками $Z = 94,4\%$.

В 40% растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при $C_{\text{иК}} = 0,5\%$ $Z = 95,5-84,6\%$ при полном погружении образцов в раствор, 65,2-96,7% при погружении наполовину и 93,3-100% в парогазовой фазе. Увеличение концентрации ДСМК до 1% обеспечивает практически полное подавление коррозии стали ($Z = 99,3-100\%$) во всех трех исследованных областях в течение 1000 ч.

Подщелачивание 40% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до pH 8,76 добавками NH_4OH и KOH не оказывает такого же защитного действия, как ДСМК, при полном и частичном погружении в раствор. В парогазовой фазе с этими добавками $Z = 95,4-97,7\%$. Введение в 40% раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5% ДСМК с одновременным увеличением pH до 8,76 (добавкой 0,23% KOH) полностью подавляет коррозию стали Ст3 во всех трех исследованных областях в течение 1000 ч ($Z = 99,3-100\%$). При снижении концентрации ДСМК до 0,25%, (при подщелачивании с помощью 0,5% KOH до pH 8,76) Z также составил 99,3-100% во всех исследованных областях. При подщелачивании до pH 8,76 с помощью 3% технического K_2CO_3 $Z = 99,7-100\%$ во всех исследованных областях в течение 1000 ч.

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. № 1, pp. 21-24.
3. Gornostaeva G. E., Redkina G. V., Kuznetsov Yu. I. // Corrosion of mild steel and protection against it in environments of a liquid mineral fertilizer–ammonium sulphate. Int. J. Corros. Scale Inhib. 2022. 11. № 4. pp. 1802-1818.
4. Yu. I Kuznetsov. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. N.Y.: Plenum Press. 1996. – 283 p.

УДК 546.798.21

СМЕШАННО-КАТИОННЫЙ МОЛИБДАТНЫЙ КОМПЛЕКС
Np(VI) CsNa[NpO₂(MoO₄)₂].4H₂O

Гусева А.И.

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И.
Менделеева», Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь д. 9
e-mail: seaanastasia7@gmail.com

Синтезирован новый смешанно-катионный комплекс Np(VI) CsNa[NpO₂(MoO₄)₂].4H₂O. Его структура определена методом РСА, анализ особенностей строения выполнен в сравнении с известными соединениями Np(V).

A new mixed-cation complex Np(VI) CsNa[NpO₂(MoO₄)₂].4H₂O has been synthesized. Its structure was determined by XRD, and the structural features were analyzed in comparison with known Np(V) compounds.

Ранее весьма подробно были исследованы молибдатные комплексы Np(V) с катионами щелочных металлов с разным соотношением NpO₂: MoO₄²⁻ [1,2,3]. В ходе эксперимента был синтезирован и структурно охарактеризован новый смешанно-катионный комплекс Np(VI) CsNa[NpO₂(MoO₄)₂].4H₂O. Его структура приведена на рисунке 1. Анализ особенностей строения выполнен в сравнении с известными соединениями Np(V) [2,3].

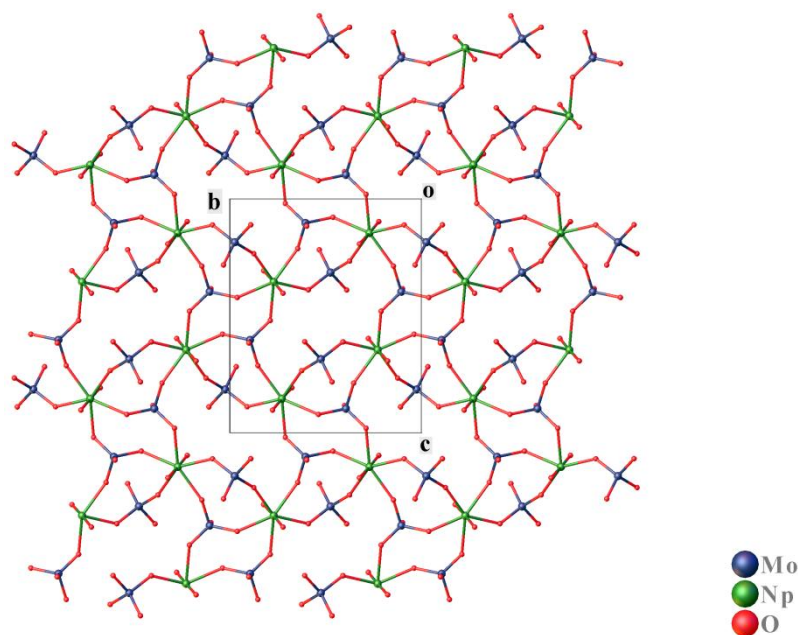


Рис. 1. Фрагмент структуры анионной цепочки CsNa[NpO₂(MoO₄)₂].4H₂O.

Установлено, что в структуре синтезированного соединения так же, как и в структурах соединений Np(V) , координационным полиэдром центрального атома нептуния является пентагональная бипирамида, экваториальную плоскость которой формируют атомы кислорода пяти анионов MoO_4^{2-} . Катион-катионное взаимодействие нептунильных группировок NpO_2^{2+} отсутствует, тогда как в структуре одного из соединений с анионно-нептуноильным каркасом состава $\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ такое взаимодействие было обнаружено [4]. Основу комплекса составляют нептуноил-молибдатные анионные цепочки, в межслоевом пространстве располагаются гидратированные катионы Na^+ и Cs^+ .

Литература

1. *Н.А. Буданцева, М.С. Григорьев, А.М. Федосеев* // Радиохимия. 2015 Vol. 57 №3 Р. 193-199
2. *М.С. Григорьев, И.А. Чарушникова, А.М. Федосеев* // Радиохимия. 2021. Vol. 63, № 5. Р. 431–439.
3. *М.С. Григорьев, И.А. Чарушникова, А.М. Федосеев* // Радиохимия. 2021. Vol. 63, № 4. Р. 321-326
4. *Григорьев М.С., ЧарушниковА И.А.* // Радиохимия. 2021. Vol. 63, № 2. Р. 103–109.

УДК 620.193.6

ВЛИЯНИЕ СОБСТВЕННОГО БЕТА-ИЗЛУЧЕНИЯ НИКЕЛЯ-63 НА ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАДИОНУКЛИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Ершова Н.А.¹, Поляков Н.А.²

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;
e-mail: nadineershova@gmail.com

² Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

В настоящей работе продемонстрировано наличие влияния собственного потока электронов радионуклида никель-63 на такие факторы электрохимического процесса как химическая устойчивость электролита, равномерность и напряженность осаждаемого покрытия, а также его коррозионная устойчивость.

This work demonstrates the influence of the own electron flow of the nickel-63 radionuclide on such factors of the electrochemical process as the chemical stability of the electrolyte, the uniformity and tension of the deposited coating, as well as its corrosion resistance.

Наиболее близким к радионуклидному никелированию является процесс подготовки изотопнообогащенных никелевых мишеней для ядерной медицины, где, по ряду причин, наиболее широко применяемым методом производства является электрохимическое осаждение на металлическую подложку из водной ванны с применением нерастворимых платиновых анодов и комплексных электролитов переменной концентрации[1]. Радиоактивность материала вносит ряд дополнительных ограничений[2]. Совокупность этих факторов приводит к тому, что состав ванны упрощен и включает в себя только необходимые компоненты, такие как фоновый электролит, регуляторы pH и ингибиторы выделения водорода. Тем не менее, в целях минимизации потерь радиоактивного материала, первичная разработка метода нанесения ведется на стабильном материале (чаще, природном никеле), что, как показано в настоящей работе, не всегда целесообразно.

При модельной отработке процесса на природном никеле наилучшие результаты по получению сплошных ненапряженных равномерных покрытий микронной и субмикронной толщины показал цитратно-аммиачный электролит, позволяющий вести процесс при комнатной температуре (18-30°C) как в гальванодинамическом, так и в гальваностатическом режиме при pH 8,8 и выше без корректировки ванны в ходе процесса. Применение метода изотопных индикаторов и жидкосцинтилляционного спектрометрического комплекса(ЖССК) СКС-07П «Кондор» позволило установить, что удается достичь выработки электролита по металлу в 99,9998% [3].

Однако, при переходе от природного никеля к радиоактивному проявляется ряд отличий, видимых даже невооруженным глазом, как в самом процессе осаждения покрытия, так и свойствах получаемого покрытия. Так, например, в случае падения рН электролита с радионуклидом до 9,2 или ниже (т.е. при осаждении более 80% материала) цвет раствора изменяется с голубого на горчичный, т.е. изменялся комплексный состав раствора. Конкурирующее комплексообразование не изменяет скорости процесса осаждения, но сказывается на предельной выработке раствора по металлу, не поднимающейся выше 99,98% (недопустимо низкое значение из-за ограничений по содержанию никеля-63 в жидких отходах).

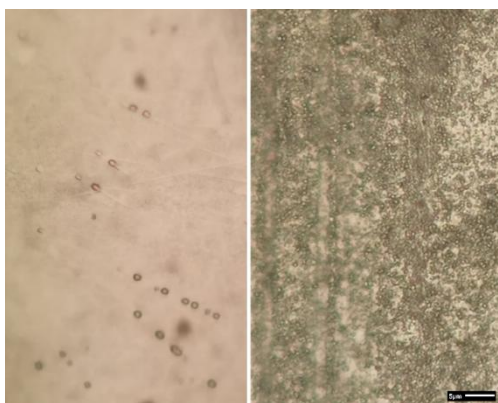


Рис. 1. Стандартный внешний вид покрытия при 1000х кратном увеличении изображения из стабильного (слева) и радиоактивного (справа) никеля.

Вторым значимым изменением является чрезмерная шероховатость наносимого радионуклидного покрытия (рис.1), а также его хрупкость и трещиноватость, что хорошо фиксируется как микроскопическими, так и радиометрическими методами.

Проведение ускоренных климатических испытаний в среде, соответствующей будущим рабочим условиям, а также проведение полной предэксплуатационной обработки показали, что коррозионная стойкость радионуклидного покрытия значительно отличается от показателей, демонстрируемых осадками из стабильного материала (природного никеля).

Анализ совокупности данных обстоятельств позволяет сделать вывод о том, что электрохимическая система с природным никелем в составе значительно отличается от системы, имеющей в своем составе бета-излучающий радионуклид, а потому крайне ограниченно может применяться при разработке технологий осаждения никеля-63.

Литература

6. *Mieszkowska M., Grdeń M.* // Journal of Solid State Electrochemistry. 2021. № 25. P 1699–1725.
1. *Ershova N.A. et al.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. № 950. P.1-7.
2. *Ершова Н.А., Поляков Н.А.* // Сборник тезисов докладов XVI Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 2021. P. 91–92.

УДК 620.197.3

ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ СМЕСЕВЫМИ КАМЕРНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ

Караулова А.В.

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: karau111@yandex.ru

В данной работе исследовано влияние соотношения компонентов смеси (октадециламина и 1,2,3-бензотриазола) на защитное действие КИН и оценка взаимного влияния компонентов при различных способах их введения в камеру (раздельно или при равномерном смешении в бюксе). Показано, что защитное последствие адсорбционных слоёв растёт с увеличением октадециламина в смесевом КИН.

In this paper, the effect of the ratio of the components of the mixture (octadecylamine and 1,2,3-benzotriazole) on the protective effect of CIN and the evaluation of the mutual influence of the components with different methods of their introduction into the chamber (separately or with uniform mixing in the box) is investigated. It is shown that the protective aftereffect of the adsorption layers increases with an increase in octadecylamine in the mixed CIN.

Одним из перспективных направлений в области парофазной защиты металлов от коррозии является «камерный» метод обработки.

Суть метода заключается в кратковременной обработке металлоизделий в парах малолетучих соединений в герметичном объёме при повышенных температурах [1, 2]. Во время камерной обработки (КО) на поверхности металла формируются наноразмерные адсорбционные слои, которые обеспечивают эффективную защиту изделий. Работы [3-10] демонстрируют эффективность данного метода на стали, цинке, меди.

В работе [7] была доказана эффективность камерной обработки стали Ст3 смесью октадециламина (ОДА) и 1,2,3-бензотриазола (БТА), а также были определены оптимальные условия обработки: 1 час при 120°C.

В ходе коррозионных испытаний в условиях ежесуточной конденсации влаги было определено, что защитное последствие сформированных во время КО плёнок, возрастает с увеличением массовой доли ОДА в ингибиторе. Наилучший эффект достигался при соотношении ОДА : БТА = 0.75:0.25 при введении компонентов ингибитора в раздельных бюксах.

Результаты вольтамперометрических исследований согласуются с коррозионными опытами: введение ОДА и БТА в камеру в раздельных бюксах ведёт к более эффективной защите, а также увеличение массовой доли ОДА в КИН приводит к увеличению пассивной области на стали.

Дополнительная информация о защитном действии КИН с различными массовыми соотношениями ОДА и БТА и при разных способах введения в камеру была получена методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ). Сформированные в парах смесового КИН плёнки, существенно превосходят по эффективности оксидные слои, сформированные на стали после термообработки без КИН.

Для смешанных компонентов КИН наибольшее значение Z (96.5 %) было получено для смеси с массой ОДА равной 0.85 г. При отдельном введении компонентов КИН был получен аналогичный результат: ОДА 0.85 г и БТА 0.15 г $Z = 94.87$. Механизм действия исследованных КИН представляет собой совокупность блокировочного и активационного механизмов. Однако при всех условиях обработки парами КИН можно говорить о преобладании активационного механизма, составляющая которого растёт с увеличением массовой доли ОДА в ингибиторе.

Камерная обработка в парах КИН приводит к гидрофобизации поверхности, при этом краевой угол смачивания увеличивается с ростом содержания ОДА в смесовом ингибиторе.

Литература

1. Андреев Н.Н., Гончарова О.А., Кузнецов Ю.И., Лучкин А.Ю. Пат. 2649354 РФ, Способ защиты металлов от атмосферной коррозии, 02.04.2018.
2. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н. и Кузнецов Ю.И. Новый метод защиты металлов от атмосферной коррозии // Практика противокоррозионной защиты.-2017.- № 4. -7–12.
3. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreev N.N., Grafov O.Yu., Makarova O.S., Kuznetsov I.A. and Vesely S.S. Chamber Protection of Zinc with Ethylhexanoic Acid // Materials.-2023.-V. 16.-№1.-3679.
4. Luchkin A.Yu., Makarova O.S., Vesely S.S., Goncharova O.A. and Andreev N.N. Ethylhexanoic acid as a chamber inhibitor of zinc-plated steel // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition.-2023.-V. 12. - №2. - 586–596.
5. Goncharova O.A., Kuznetsov D.S., Andreev N.N., Kuznetsov Yu.I., Andreeva N.P. and Vesely S.S. Corrosion screening of chamber inhibitors for an aluminum alloy // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition.-2019. - V.8. - №2. - 257–267.
6. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Kuznetsov Yu.I., Andreev N.N., Andreeva N.P. and Vesely S.S. Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition.-2018.-V.7.-№2.-203–212.
7. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreev N.N., Andreeva N.P. and Vesely S.S. Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition.-2018.-V.7. -№ 4, -657–672.
8. Goncharova O.A., Andreev N.N., Luchkin A.Yu., Kuznetsov Yu.I., Andreeva N.P. and Vesely S.S. Protection of copper by treatment with hot vapours of octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and their mixtures // Materials and Corrosion.-2019.-V.70. - №1, - 161–168.
9. O Goncharova O.A., Kuznetsov Yu.I., Andreev N.N., Luchkin A.Yu., Andreeva N.P. and Kuznetsov D.S. A new corrosion inhibitor for zinc chamber treatment // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition.-2018.-V.7. -№ 3.-340–350.
10. Tsvetkova I.V., Luchkin A.Yu., Goncharova O.A., Veselyi S.S. and Andreev N.N. Chamber inhibitors of steel corrosion based on lauric acid // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition.-V.10.-№1.-107–119.

УДК 620.193

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИЛУМИНОВ АК12М2 И АК12пч НА КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В СЛАБОЩЕЛОЧНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Катенда Д.П., Монахова Е.П.

*НИТУ МИСИС, Россия 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, корп. 1;
e-mail: danielcatenda21@gmail.com*

Проведен термодинамический расчет фазового состава силуминов АК12М2 и АК12пч, корректность которого подтверждена данными микрорентгеноспектрального анализа. Состав силуминов не оказывает существенного влияния на скорость их коррозии в слабощелочном (рН 8,3) растворе при различных концентрациях растворенного кислорода и температурах.

A thermodynamic calculation of the phase composition of silumins АК12М2 and АК12пч was carried out, the correctness of which was confirmed by SEM data. The composition of silumins does not have a significant effect on their corrosion rate in a weakly alkaline (рН 8.3) solution at various dissolved oxygen concentrations and temperatures.

Силумины на ряду с низколегированными сталями находят широкое применение для изготовления радиаторов отопления. В последнее время с этой целью широкое применение находит сплав АК12М2, радиаторы из которого получают литьем под давлением [1,2]. Сплав АК12М2 имеет повышенное содержание железа (до 0,9 %) и меди (до 2,5%), которые могут приводить к интенсивной коррозии радиаторов.

В связи с этим целью данной работы являлось провести сравнительные оценки: 1) фазового состава сплавов АК12М2 и АК12пч; 2) коррозионного и электрохимического поведения этих силуминов в слабощелочном (рН = 8,3) растворе, контактирующем с воздухом и с низким содержанием растворенного кислорода (менее 0,04 мг/л – требование ПТЭ [3]) при комнатной температуре и максимальной задаваемой в радиаторах отопления – 90 °С.

Согласно данным термодинамического расчета, проведенного при помощи программы JMatPro, в эвтектическом сплаве АК12пч присутствуют только фазы кристаллизационного происхождения: α -Al(Fe,Mn,Cr)Si и β -Al₅FeSi. Вместе с тем в сплаве АК12М2 кроме фаз α -, β - могут присутствовать следующие фазы: Al₃Ti, γ -Al₇Cu₄Ni, Al₃Ni₂ и Q-Al₅Cu₂Mg₈Si₆. Кроме того после старения сплава АК12М2 в нем могут присутствовать метастабильные фазы. Однако скорость коррозии этих силуминов при контакте электролита с воздухом при температуре 90 °С практически не отличается вследствие диффузионного контроля катодного процесса [4,5]. При комнатной температуре, несмотря на диффузионный контроль, средняя скорость убыли массы образцов из

сплава АК12М2 выше в 1,27 раза, чем у сплава АК12пч после их выдержки в слабощелочном растворе в течение 3 месяцев. Последнее несомненно обусловлено различной концентрацией интерметаллидов, которые в большинстве случаев – катоды (рис. 1).

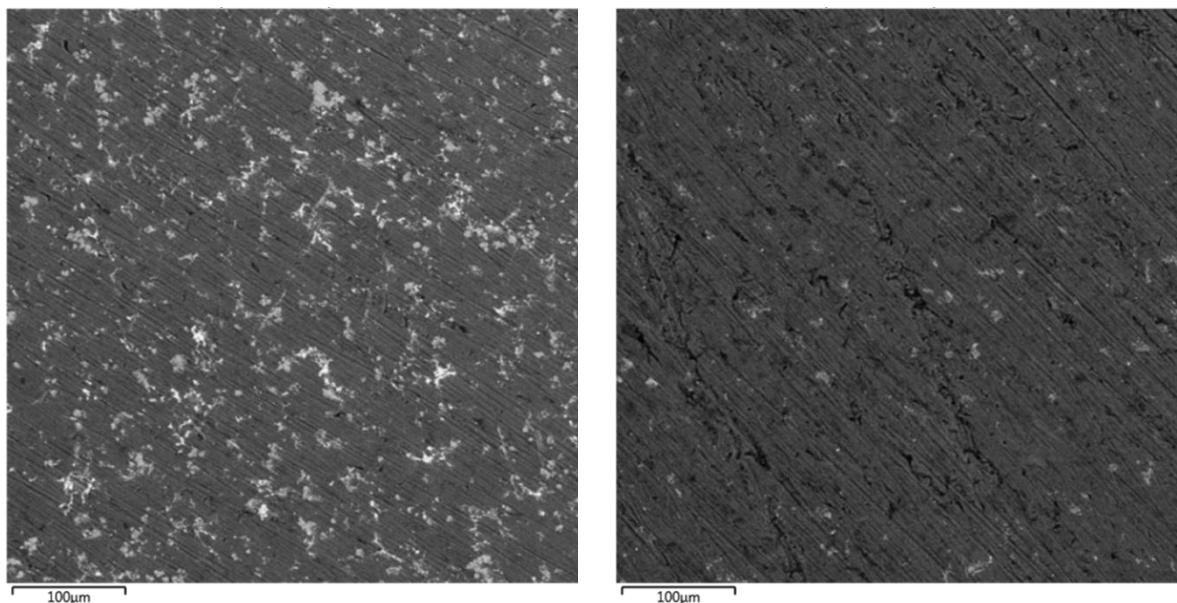


Рис. 1. Микрофотографии силуминов: а) АК12М2; б) АК12пч

При выдержке в течение 3 месяцев этих сплавов в обескислороженном растворе не удалось обнаружить изменение их массы. Низкая скорость коррозии силуминов в обескислороженном (до 0,04 мг/л кислорода) слабощелочном водном растворе обусловлена не только уменьшением скорости катодных процессов, но и их нахождением в пассивном состоянии, как при комнатной температуре электролита, так и 90 °С. Последнее указывает на большую вероятность длительного функционирования радиаторов отопления из этих сплавов.

Литература

1. A. Murugarajan, P. Raghunayagan. The impact of pressure die casting process parameters on mechanical properties and its defects of A413 aluminium alloy // *Metalurgija*. 2019. Vol. 58. P. 55–58.
2. E. Lee, B. Mishra. Effect of solidification cooling rate on mechanical properties and microstructure of Al-Si-Mn-Mg alloy // *Materials Transactions*. 2017. Vol. 58. P. 1624–1627.
3. Правила технической эксплуатации Электрических станций и сетей Российской Федерации. – М.: СПО ОРГРЭС, 2003.
4. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. – М.: Металлургия, 1986. 360 с.
5. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. 472 с.

УДК 620.197

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК
НА ЗАЩИТНЫЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА
УЛЬТРАТОНКИХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ
НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМГЗ**

Коновалов А.С., Кузенков Ю.А.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4,
e-mail: osvpkz@outlook.com*

Изучена возможность формирования ультратонких (субмикронных) защитных конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМгЗ. С помощью коррозионно-электрохимических методов показано, что снижение рН конвертирующего состава и введение в него ингибитора коррозии бензотриазола способствует увеличению защитных свойств получаемых покрытий и положительно влияет на последующую обработку (наполнение) покрытий.

In this work, the possibility of forming ultrathin (submicron) protective conversion coatings for АМgЗ aluminum was 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 benzotriazol 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.

Алюминиевые сплавы благодаря сочетанию необходимых механических свойств и низкой плотности нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Однако из-за наличия интерметаллидных частиц они не обладают высокой коррозионной стойкостью [1, 2]. Естественный оксид на поверхности металла также не способствует высокой адгезии нанесённых лакокрасочных покрытий (ЛКП) [3]. В связи с этим, для алюминиевых сплавов используют специальные праймеры. Они должны создавать антикоррозионный барьер на поверхности металлов и одновременно служить промоутерами адгезии для последующего слоя лакокрасочного покрытия [4, 5].

В данной работе коррозионно-электрохимическими методами изучено влияние рН конвертирующего состава и модифицирующие добавки на защитные свойства ультратонких молибдатных конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМгЗ. Среди исследованных модифицирующих добавок наилучший результат показывают фосфаты и бензотриазол (БТА). Данные рентгенофотоэлектронного микроанализа (рис. 1) подтверждают, что бензотриазол адсорбируется на поверхности покрытий и входит в его состав. При введении в конвертирующий состав БТА на спектре появляется пик азота и существенно увеличивается пик углерода.

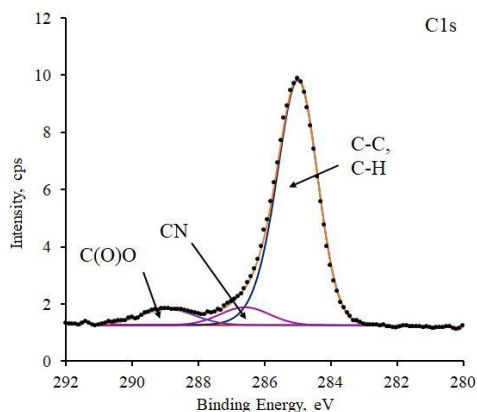


Рис. 1. Участок спектра углерода (C1s) для покрытия, полученного в растворе с добавлением БТА.

Этот углерод в составе покрытия влияет и на защитные свойства исходных покрытий, и на положительный эффект последующей адсорбции ингибитора коррозии. Коррозионные испытания модифицированных покрытий в камере влажности и камере солевого тумана подтверждают их высокие защитные и адгезионные свойства. Наполнение покрытий в растворе ингибитора коррозии увеличивает время до появления первых коррозионных поражений до 16 суток для покрытий, полученных в составе с добавлением БТА, в камере влажности. Адгезионные испытания покрытий со слоем лакокрасочного покрытия показывают, что данное покрытие имеет адгезию на уровне традиционного хроматного покрытия.

Литература

1. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. Москва: Металлургия, 1986, 368с.
2. Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов. По ред. Дж. Р. Дэйвиса. Москва: НП Април, 2016, 333
3. Chang-Sheng Liang, Zhong-Fei Lv, Ye-Ling Zhu, Shi-Ai Xu. Molybdate-based conversion treatment for improving the peeling strength between aluminum foil and polypropylene grafted with glycidyl methacrylate. // Surface and Coatings Technology. Volume 249, June 2014, p. 1-5.
4. Chang-Sheng Liang, Zhong-Fei Lv, Ye-Ling Zhu, Shi-Ai Xu, HongWang. Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings. // Applied Surface Science. Volume 288, January 2014, p. 497-502
5. Кузенков Ю.А., Олейник С.В., Нырков Н.П., Архипушкин И.А. Ультратонкие конверсионные покрытия на алюминиевом сплаве АМг3. Ч. II. Модификация покрытия для его применения в качестве праймера под порошковую краску // Коррозия: материалы, защита, 2021, № 7, с. 36-41.

УДК 620.197.3

**ДОБАВКИ СОЛЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ
ПОВЫШЕНИЯ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ
СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВАХ¹**

Куделина А.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И.

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ
РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: kudelina99.99@mail.ru*

В работе показана возможность повысить защитные свойства супергидрофобных пленок на поверхности алюминиевых сплавов Д16 и АМг3 путем добавления ингибиторов коррозии. Электрохимическими и коррозионными испытаниями было установлено, что соли Ce^{3+} и Y^{3+} способны эффективно препятствовать коррозии.

The paper shows the possibility of increasing the protective properties of superhydrophobic films on the surface of aluminum alloys D16 and AMg3 by adding corrosion inhibitors. It was found by electrochemical and corrosion tests that Ce^{3+} and Y^{3+} salts can effectively inhibit corrosion.

Применение супергидрофобных (СГФ) покрытий является перспективным методом защиты алюминиевых сплавов в атмосферных и нейтральных средах. Однако низкая коррозионная стойкость СГФ слоев в более агрессивных средах, в том числе в хлоридсодержащих, значительно ограничивает их практическое применение [1].

Ингибиторы коррозии (ИК) используются не только как самостоятельные средства защиты, но и для повышения антикоррозионных свойств лакокрасочных и конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах. Перспективными с экологической точки зрения являются ИК на основе соединений редкоземельных металлов (РЗМ), в основном солей церия Ce^{3+} [2–4]. Ранее нами предложен комбинированный метод защиты от коррозии алюминиевых сплавов, позволяющий эффективно препятствовать возникновению питтинговой коррозии и сохранению защитных свойств СГФ пленок на существенно более длительный период времени [5].

Целью настоящей работы является сохранение и повышение защитных свойств СГФ пленок на алюминиевых сплавах Д16 и АМг3 в хлоридсодержащих растворах путем добавления солей Ce^{3+} и Y^{3+} .

Эффективность защиты сплавов Д16 и АМг3 оценивалась электрохимическими и коррозионными испытаниями в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-23-00431.

хлоридсодержащих растворах 0,05 М и 0,5 М NaCl, содержащие добавки исследуемых ИК.

Известный ИК в нейтральных водных средах олеат натрия (ОлН) может эффективно ингибировать коррозию алюминиевых сплавов. Коррозионные и электрохимические испытания в 0,05 М растворе NaCl сплава Д16 показали преимущество ОлН перед неорганическими солями РЗМ. Так, время до появления первых коррозионных поражений $\tau_{\text{кор}}$ составило 30 сут, в то время как для наиболее эффективного среди РЗМ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ обеспечивает $\tau_{\text{кор}}$ лишь 24 сут. Однако совместная защита сплава СГФ покрытием и внесением в хлоридных растворов ОлН оказалась малоэффективной, $\tau_{\text{кор}} = 2$ сут.

Напротив, добавки неорганических ИК (AlCl_3 , CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) существенно повышают устойчивость СГФ слоев Д16 в хлоридном растворе и эффективно препятствуют локальной коррозии образцов, $\tau_{\text{кор}}$ в 0,05 М NaCl составило 28, 30, 37 и 41 сут, соответственно. По увеличению степени защиты и способности повысить устойчивость СГФ слоев неорганические ИК можно расположить в ряд: $\text{AlCl}_3 < \text{CeCl}_3 < \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 < \text{Y}(\text{NO}_3)_3$. В более концентрированном 0,5 М растворе NaCl такая закономерность сохраняется, при этом для CeCl_3 $\tau_{\text{кор}} = 11$ сут, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ — 16 сут, а $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ — 21 сут.

Предложенный метод защиты СГФ пленок солями РЗМ в хлоридных растворах эффективно действует и на алюминиевом сплаве АМг3. В 0,05 М и 0,5 М растворе NaCl для CeCl_3 $\tau_{\text{кор}}$ составило 35 сут, что эффективнее AlCl_3 . Таким образом, такой метод может значительно расширить возможности применения СГФ покрытий на практике не только для предотвращения атмосферной коррозии, но и в водных средах.

Литература

1. *Ellinas K., Tserepi A., Gogolides E.* Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: a review // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 250. P. 132–157.
2. *Harvey T. G.* Cerium-based conversion coatings on aluminium alloys: a process review // *Corros. Eng. Sci. Techn.* 2013. Vol. 48. No 4. P. 248–269.
3. *Carangelo A., Curioni M., Acquesta A., Monetta T. et al.* Cerium-based sealing of anodic films on AA2024T3: effect of pore morphology on anticorrosion performance // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163. No 14. P. 907–916.
4. *Kolics A., Besing A.S., Baradlai P., Wieckowski A.* Cerium deposition on aluminum alloy 2024-T3 in acidic NaCl solutions // *J. Electrochem. Soc.* 2003. Vol. 150. No 11. P. 512–516.
5. *Semiletov A.M., Kudelina A.A., Kuznetsov Yu.I.* New prospects in the application of superhydrophobic coatings and corrosion inhibitors // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2022. Vol. 11. P. 1388–1400.

УДК 620.197

**ЗАЩИТА МЕДИ ОТ КОРРОЗИИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ
СМЕСЬЮ СОЛЯМИ АЛКЕНИЛЯНТАРНЫХ КИСЛОТ С
2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛОМ**

Кузнецов И.А., Вершок Д.Б.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: anarenen@gmail.com*

Показано превосходство защиты меди от коррозии в нейтральном растворе смесью натриевых солей алкенилянтарных кислот с C₁₂-C₁₅, полученных нейтрализацией щелочью присадки КАП-25 над натриевыми солями одноосновных карбоновых кислот даже с большей гидрофобностью. Предложено усиление эффективности защиты меди солями алкенилянтарных кислот небольшой добавкой к ним 2-меркаптобензотиазола.

The superiority of copper protection against corrosion in a neutral solution by a mixture of sodium salts of alkenyl succinic acids with C₁₂-C₁₅, obtained by neutralizing the additive KAP-25 with alkali, over sodium salts of a monobasic carboxylic acid, even with greater hydrophobicity, has been shown. Enhancement of copper protection efficiency by alkenylsuccinic acid salts by a small addition of 2-mercaptobenzothiazole to them is proposed

За последние два десятилетия внимание исследователей продолжают привлекать различные соли карбоновых кислот и их производные в качестве дешевых и экологичных ингибиторов коррозии (ИК) меди в нейтральных средах. Нам представляются перспективными производные малоновой и янтарной кислот, которые должны показывать более прочную связь с металлом из-за расположения двух карбоксильных групп, в сравнении с одноосновными кислотами.

В настоящей работе нами исследована защита меди в нейтральных средах алкенилянтарными кислотами, производимыми в РФ. Эта добавка состоит из смеси кислот с алкенилом, содержащим 12-15 атомов углерода, которая для придания ей растворимости в воде была нейтрализована NaOH.

Показано, что во влажной атмосфере без хлоридов двухосновный КАП-25 показывает значительно более сильный защитный эффект чем одноосновные тридекановая и олеиновая кислоты, несмотря на то что последняя более гидрофобна, чем кислоты КАП-25. С помощью СЭИ найдено соотношение концентраций натриевых солей КАП-25 и МБТ, показывающее наибольший защитный эффект. Показан синергетический эффект этих веществ.

2-Меркаптобензотиазол является эффективным ингибитором коррозии меди. Однако из-за его высокой токсичности актуально найти экологичные ингибиторы, не уступающие ему по эффективности, или же найти смесь, позволяющую снизить его концентрацию без потери качества.

УДК 620.197.3

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 2-ЭТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ
В КАЧЕСТВЕ КАМЕРНОГО ИНГИБИТОРА ЦИНКА
И ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ****Макарова О.С.**

*Лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов ИФХЭ РАН,
Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: olga.byvsheva.99@mail.ru*

В настоящей работе исследовано применение 2-Этилгексановой кислоты в качестве камерного ингибитора цинка и оцинкованной стали. Комплексом ускоренных коррозионных, электрохимических и физических методов исследованы особенности камерной защиты цинка и оцинкованной стали, а также определены оптимальные условия обработки и механизмы действия этой кислоты.

In this paper, the use of 2-Ethylhexanoic acid as a chamber inhibitor of zinc and galvanized steel is investigated. A complex of accelerated corrosion, electrochemical and physical methods investigated the features of the chamber protection of zinc and galvanized steel, and also determined the optimal processing conditions and mechanisms of action of this acid.

Применение ингибиторов широко распространено в области временной защиты от атмосферной коррозии. На поверхности металлических изделий формируются тонкие адсорбционные пленки, эффективно защищающие от воздействия окружающей среды.

Одним из способов повышения устойчивости и защитного последствия адсорбционных слоев ингибиторов является так называемый «камерный» метод пассивации металлов. Это новый, эффективный и интенсивно развивающийся метод парофазной защиты. Камерная защита металлов сводится к непродолжительной выдержке металла в парах малолетучих (при нормальных условиях) ингибиторов в замкнутом объеме (камере) при повышенной температуре [1]. Эффективность метода была доказана в работах [2-5] на стали, меди, латуни 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.

По результатам общего коррозионного скрининга в [6] в качестве камерных ингибиторов цинка было выбрано наиболее перспективное соединение: 2-этилгексановая кислота. Исходя из этого целью данной

работы было определение оптимальных условий для камерной пассивации цинка и оцинкованной стали в парах 2-этилгексановой кислоты, а также изучение свойств полученных пленок.

На первом этапе исследования на цинке в условиях солевого тумана была исследована температурная зависимость защитного эффекта, которая достигала максимума при 100°C. Оптимальное время – 1 час. Более длительная выдержка металла в камере к росту защиты не приводила.

Аналогичны результаты подбора оптимальных условий обработки оцинкованной стали в парах 2-этилгексановой кислоты (100°C и 1 час).

По результатам электрохимических методов было выяснено, что поверхностные слои, формируемые на цинке и оцинкованной стали при камерной обработке и последующей выдержки его на воздухе пассивируют металл и стабилизируют его пассивное состояние.

Для понимания механизмов структурирования поверхностных пленок была проведена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Результаты эксперимента показали, что при камерной обработке цинка в оптимальных условиях на его поверхности кислота реагирует с металлом и поверхностным оксидом с образованием основной соли $C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO-Zn-OH$. После извлечения цинка из камеры и выдержки его на открытом воздухе основная соль дегидратируется и превращается в соединение формулы $C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO-Zn-O-Zn-OOC-CH(C_2H_5)-C_4H_9$, ответственное за защиту металла.

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. 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.
6. Luchkin A.Yu., Goncharova O.A., Kuznetsov D.S., Tsvetkova I.V., Makarova O.S., Sudorgin D.M., Vesely S.S., Andreev N.N., Screening of individual organic compounds as chamber corrosion inhibitors// International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2022. – V.11. - №1. – С. 257-265.

УДК УДК 620.193.6

**ДИФФУЗИОННОСВЯЗАННЫЕ ПОКРЫТИЯ
НА ОСНОВЕ Ni, Co И Cr****Малий И.В., Крутских В.М., Поляков Н.А.***Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

В работе рассматривается возможность образования диффузионных связей как между отдельными слоями двухслойных гальванических покрытий Ni-Co-P/Cr и Co-P/Cr, так и с металлом-основой Ст3.

Для высоконагруженных пар трения, прессформ, изделий, работающих в широком интервале температур, и т.п. важным является надежная адгезия различных упрочняющих металлических покрытий, которые часто наносятся на их поверхность для повышения твердости, износостойкости, режущих свойств и т.д. Из литературы и практики известно, что адгезию ряда металлических покрытий к металлу-основе можно существенно повысить термической обработкой при повышенных температурах, при которых уже вероятно образование смешанных слоев на границе металл-покрытие/металл-основы за счет взаимной диффузии. Подобные диффузионные связи значительно повышают как адгезию покрытий, так и могут улучшать некоторые другие свойства, в частности коррозионно-защитные. Для гальванических осадков такой подход особенно актуален при нанесении покрытий на высоколегированные стали, никелевые и никель-хромовые сплавы и т.п. основы, для которых требуются особые способы подготовки поверхности из-за их высокой склонности к пассивации.

Однако при рассмотрении возможности создания диффузионносвязанных слоев путем термообработки изделий следует учитывать еще и допустимую температуру отжига для металла-основы, чтобы предотвратить изменение ее физико-механических свойств, поскольку обычно необходимые температуры для условий диффузии составляют не менее $\sim 2/3$ от температуры плавления металла (сплава).

Ранее нами были разработаны покрытия для алмазного режущего инструмента с многослойными гальваническими связками: на основе никеля и слоев никель/хром [1]. Покрытия такого инструмента испытывают повышенные нагрузки и наносятся, в том числе, на легированную сталь типа 10X18H10T. В этой связи вопрос о создании диффузионных связей между слоями и металлом-основой несомненно является актуальным.

В работе рассматривается возможность образования диффузионных связей как между отдельными слоями двухслойных гальванических покрытия Ni-Co-P/Cr и Co-P/Cr, так и с металлом-основой Ст3.

Подслои Ni-Co-P и Co-P представляли собой химико-каталитические покрытия с различным соотношением компонентов сплава. Финишный слой Cr наносили из сульфатно-оксалатного раствора Cr(III). Диффузионный отжиг проводили в вакууме при температуре 500°C. Распределение элементов в слоях исследовали на шлифах методом микрорентгеноспектрального анализа, микроструктуру шлифов - с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Показана принципиальная возможность формирования межслойных диффузионных связей в системах Ст3/Ni-Co-P/Cr и Ст3/Co-P/Cr.

Литература

1. Патент RU 2785208. Поляков Н.А., Малий И.В. Способ изготовления алмазного режущего инструмента с металлической гальванической связкой никель-хром.

УДК 543.552:577.182.76

**ОЦЕНКА ГЛУБИНЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОРАЖЕНИЯ ТКАНИ
ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКИМ ИНСТРУМЕНТОМ С
ПОКРЫТИЯМИ СПЛАВОМ Ni-P С РАЗЛИЧНЫМ
СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА****Мягкова И.Н.¹, Поляков Н.А.^{1,2}, Евсеев А.К.³, Дровосек А.Б.²,
Горончаровская И.В.³, Кирсанов И.И.³, Шабанов А.К.³,
Каниболоцкий А.А.³**¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20² Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН, 119071, Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп. 4;³ ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В.
Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3
e-mail: cabbage-omm@mail.ru

Статья посвящена исследованию возможностей использования сплава Ni-P (с содержанием фосфора 3,5-18,2 ат.%) в качестве функционального покрытия электрохирургического инструмента. Был проведен сравнительный анализ глубины термического поражения образцов биологической ткани после модельных экспериментов, проведенных с использованием электрохирургических ножей. Было показано, что в ряду исследованных покрытий с ростом доли фосфора в сплаве глубина термического поражения снижается.

The article is devoted to studying the possibilities of using Ni-P alloy (with phosphorus content 3,5-18,2 at.%) as a functional coating for electro-surgical instruments. A comparative analysis of the depth of thermal damage to biological tissue samples was carried out after model experiments using electro-surgical knives. In a number of the studied coatings, with an increase in the proportion of phosphorus in the alloy, the depth of thermal damage decreases.

В настоящее время одним из наиболее доступных и эффективных способов улучшения характеристик электрохирургического инструмента является нанесение функциональных покрытий. В данной работе проведен анализ сплава Ni-P (с различным содержанием фосфора) в качестве перспективного покрытия электрохирургических ножей.

Модельные эксперименты проводились на электрохирургическом аппарате ARC 350 (BOWA, Германия) в монополярном режиме «Резание» (100 В) с использованием электрохирургических электродов с покрытием сплавом Ni-P с концентрациями фосфора 3,5, 9,6, 15,8, 18,2 ат.%, соответственно.

При анализе гистологических срезов образцов тканей было показано, что электрохирургического инструмента с покрытиями сплавом Ni-P с содержанием фосфора в диапазоне 3,5÷18,2 ат. % отмечается снижение глубина термического повреждения (Рис. 1). Так, средняя

глубина термического поражения снижается с 474 мкм для покрытия сплавом Ni-P (3,5 ат.%) до 272 мкм для покрытия сплавом Ni-P (18,2 ат.%) (Табл. 1).

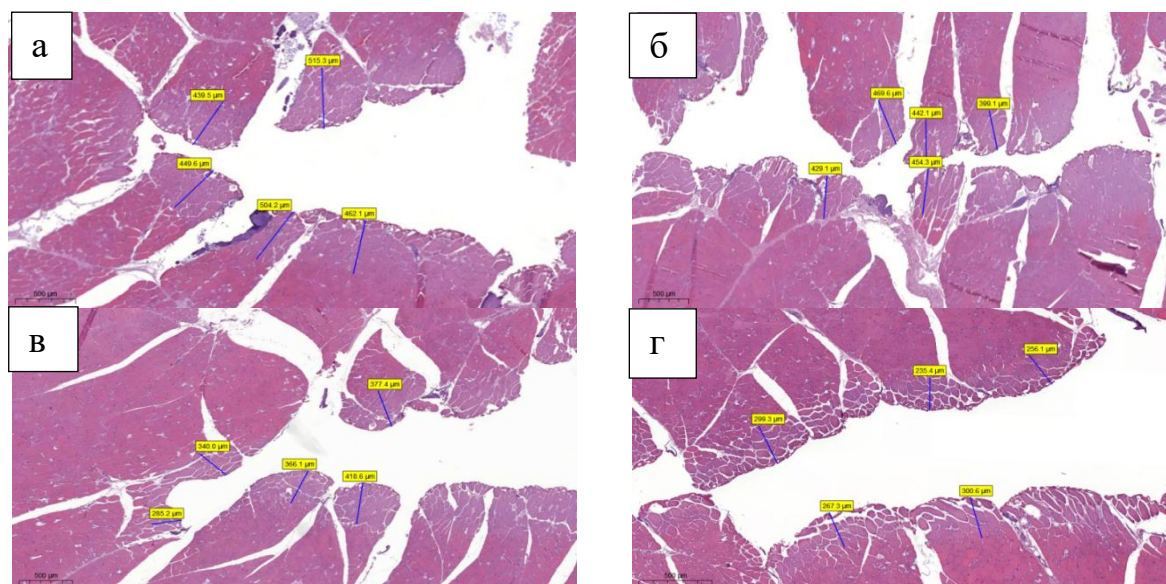


Рис. 1. Внешний вид микроструктуры образца с пометками глубины термического воздействия: а - Ni-P (3,5 ат.%), б - Ni-P (9,6 ат.%), в - Ni-P (15,8 ат.%), г - Ni-P (18,2 ат.%).

Табл.1

Концентрация фосфора в сплаве Ni-P, %	Усредненное значение глубины термического воздействия, мкм
3,5	474
9,6	439
15,8	357
18,2	272

Данное явление может быть связано с тем, что с увеличением содержания фосфора происходит аморфизация сплава, а при его содержании выше 8,2 ат.% сплав становится полностью аморфным. Наряду с повышением коррозионной стойкости и прочности покрытия, рост содержания фосфора в покрытии может приводить к появлению микродефектов, неровностей, трещин. Такое изменение рельефа на микроуровне может играть положительную роль в улучшении антиадгезионных свойств покрытия за счет развития микрошероховатости.

Таким образом, было показано, что в ряду исследованных покрытий с ростом доли фосфора в сплаве улучшаются его характеристики в качестве покрытия электрохирургического инструмента.

Литература

1. Гамбург Ю.Д. Химическое никелирование (получение никель-фосфорных покрытий путем электрокаталитического восстановления гипофосфитом): монография. – М.: ФГБУ "Издательство "Наука", 2020. – 82 с.: ил. ISBN: 978-5-907036-91-8.
2. Долгих О.В., Кравцова Ю.Г., Соцкая Н.В. и др. Электроосажденные сплавы системы Ni-P как катализаторы реакции выделения водорода // Электрохимическая энергетика. – 2009 – Т. 9, № 2. – С. 71-75.

УДК 620.197.3

**СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПЛЕНКИ,
СФОРМИРОВАННЫЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ОЦИНКОВАННОЙ
СТАЛИ В РАСТВОРЕ ОКТАДЕЦИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ****Рожков А.С.^{1,2}, Редькина Г.В.¹, Сергиенко А.С.¹, Графов О.Ю.¹**¹ ИФХЭ РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4;² РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9e-mail: rozhkov_andrew@mail.ru

Комплексом коррозионных и физико-химических методов исследован состав, защитные и гидрофобные свойства тонких пленок, сформированных в этанольном растворе октадецилфосфоновой кислоты на поверхности оцинкованной стали с предварительной лазерной обработкой. Показана высокая эффективность предложенного способа обработки оцинкованной стали для ее защиты от атмосферной коррозии.

The composition, protective and hydrophobic properties of thin films formed in an ethanol solution of octadecylphosphonic acid on the galvanized steel surface with preliminary laser treatment using a complex of corrosion and physicochemical methods was studied. The high efficiency of the proposed method of galvanized steel treatment to protect it from atmospheric corrosion was shown.

Гальванические цинковые покрытия широко распространены в качестве защитного материала для стали. Такие покрытия нуждаются в дополнительной защите, особенно в агрессивных атмосферных условиях, например, в условиях высокой влажности, морской атмосферы, при колебаниях температуры с обильным выпадением росы. В связи с этим в настоящее время продолжается поиск экологически безопасных и эффективных ингибиторов коррозии (ИК) в качестве альтернативы ингибирующим составам на основе Cr(VI). В области исследований органических ИК особый интерес вызывают соединения, способные к самоорганизации на поверхности металлов, придавая им гидрофобные, противокоррозионные и адгезионные свойства. Среди них выделяют алкилфосфоновые кислоты (C_nP), обладающие дифильной структурой и способные прочно хемосорбироваться на поверхности металлов [1,2]. В результате образуется тонкий фосфонатный слой, выполняющий роль надёжного барьера, предотвращая проникновение коррозионных ионов из внешней среды к поверхности металла и обеспечивая его коррозионную стойкость. Несмотря на множество исследований о формировании слоев C_nP , ингибирование ими коррозии цинка или оцинкованной стали изучено мало. Учитывая высокую гидрофобность C_nP , их можно использовать и для супергидрофобизации поверхности металлов, что позволяет повысить эффективность противокоррозионной защиты. Для этого, как известно, необходима исходная полимодальная микроструктура поверхности металла. Использование лазерной обработки при правильном подборе режима работы лазера позволяет

получать такую структуру, которая способствует значительному улучшению гидрофобных и защитных свойств пленок ИК [3,4]. Например, недавно нами предложен способ супергидрофобизации цинка и оцинкованной стали, основанный на лазерной обработке их поверхностей с последующей пассивацией в водных растворах додецилфосфоната натрия и октилтриэтоксисилана [4]. Такой метод обработки металлов способствовал значительному повышению их коррозионной стойкости в различных агрессивных атмосферах. Также известно, что гидрофобные и защитные свойства алкилфосфонатных слоев усиливаются с ростом длины алкила молекулы C_nP . В связи с этим, в настоящей работе исследованы защитные и гидрофобные свойства плёнок, сформированных в растворе октадецилфосфоновой кислоты ($C_{18}P$) на поверхности гальванически оцинкованной стали с различной морфологией.

Защитные пленки получали в этанольном растворе $C_{18}P$ на гальванически оцинкованной стали без и с предварительной лазерной обработкой поверхности. О защитных свойствах фосфонатных плёнок судили по результатам коррозионных испытаний в камерах соляного тумана и тепла и влаги. Гидрофобность поверхности оценивали измерением краевого угла смачивания. Морфологию поверхности металла и состав поверхностных слоев исследовали методами рентгенофотозлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и профилометрии.

Установлено, что пассивация оцинкованной стали в растворе $C_{18}P$ позволяет получить тонкие плёнки, эффективно замедляющие ее атмосферную коррозию. Важно, что такая обработка супергидрофобизирует поверхность металла даже без какой-либо ее специальной предварительной модификации. $C_{18}P$ хемосорбируется на цинковом покрытии, формируя тонкую пленку, состоящую в основном из цинкфосфоната и небольшого количества ZnO и $Zn(OH)_2$. Лазерная обработка придает поверхности оцинкованной стали полимодальную морфологию и обогащает поверхностный слой металла ZnO . Это повышает противокоррозионную эффективность пленок, сформированных $C_{18}P$. Их стойкость наименьшая в условиях соляного тумана, а наибольшая – в условиях 100% влажности с ежесуточной конденсацией влаги.

Литература

1. Yu.I. Kuznetsov, G.V. Redkina, Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media, *Coatings*, 2022, 12, no. 2, 149.
2. Mingalyov P.G. and Lisichkin G.V. Chemical modification of oxide surfaces with organophosphorus(V) acids and their esters // *Russ. Chem. Rev.* – 2006. – V. 75. – P. 541-557;
3. S.A. Khan, G.S. Boltaev, M. Iqbal, V. Kim, R.A. Ganeev, A.S. Alnaser, Ultrafast fiber laser-induced fabrication of superhydrophobic and self-cleaning metal surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, – 2021, – 542, – 148560
4. Sergienko A.S., Redkina G.V., Rozhkov A.S., Kuznetsov Yu.I. Corrosion inhibition of galvanized steel by thin superhydrophobic phosphonate–siloxane films // *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, –2022. – V.11. – No. 1. – P. 322-338.

УДК 621.793.16

**ПРОТИВКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА
КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ
МЕТОДОМ СУПЕРГИДРОФОБИЗАЦИИ¹****Рыкалина У.С.^{1,2}, Душик В.В.¹, Семилетов А.М.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская пл., 9;e-mail: ulianarykalina@yandex.ru

В работе исследовалась защита карбидовольфрамового покрытия методом супергидрофобизирующей обработки. Основное покрытие получали методом химического газофазного осаждения с последующим лазерным текстурированием. Супергидрофобную пленку наносили из смеси этанольного раствора ОДФК с последующей сушкой при 150 °С.

The work investigated the protection of tungsten carbide coatings using superhydrophobic treatment. The main coating was obtained by chemical vapor deposition followed by laser texturing. A superhydrophobic film was applied from a mixture of an ethanol solution of ODPA, followed by drying at 150 °C.

Карбид вольфрама используется в производстве конструкционных и инструментальных материалов благодаря своей высокой твердости и устойчивости в агрессивных средах [3]. Тем не менее, его низкая химическая стойкость во влажной среде [1] требует поиска решений данной проблемы. Один из подходов — супергидрофобизация (СГФ) карбидовольфрамовых покрытий. СГФ-покрытия используются для борьбы с коррозией, загрязнением, биообрастанием и обледенением поверхностей. [2]

Цели данной работы: 1) Создание водоотталкивающих покрытий на поверхности карбида вольфрама, подвергнутого лазерной обработке; 2) Исследование коррозионной стойкости полученных покрытий в условиях камеры солевого тумана (КСТ).

Для получения карбидовольфрамового покрытия использовали метод химического газофазного осаждения (ХГО) в вакуумной камере при температуре 500-600 °С из смеси газообразных гексафторида вольфрама WF_6 , водорода H_2 и пропана C_3H_8 согласно реакции: $WF_6 + H_2 + C_3H_8 \rightarrow WC + HF$

Сначала на медной подложке формировался подслои вольфрама толщиной около 5 мкм. Затем наносился градиентный переходный слой, в котором микротвердость возрастала от микротвердости вольфрама до микротвердости основного карбидовольфрамового покрытия, а после

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 122011300078-1

формировались слои основного покрытия. ХГО позволяет формировать слои большой толщины в сочетании с высокой твердостью с минимальной вероятностью появления трещин вследствие высоких внутренних напряжений карбидных фаз. [1]

Чтобы придать гидрофильной поверхности карбида вольфрама СГФ-свойства важно изменить ее шероховатость. Для этих целей использовался иттербиевый короткоимпульсный оптоволоконный лазер ХМ-30. Обработка проводилась при скорости 500 мм/с и мощности лазера от 60% до 100% (макс. 30 Вт).

Для СГФ-обработки использовалась смесь этанольного раствора ОДФК с концентрацией 10 ммоль/л, в которой образцы выдерживались в течение 1 часа при комнатной температуре. Далее образцы помещались в сушильный шкаф на 30 минут при температуре 150 °С для создания полимеризованного слоя кислоты на поверхности карбида вольфрама. [2] Краевой угол смачивания измеряли на лабораторной установке со встроенной фотокамерой DCM300. Угол смачивания определялся по фотоизображениям капли дистиллированной воды, нанесенной на поверхность образца. Краевой угол смачивания на полученных СГФ-слоях составил 153°-175°.

Следующий этап - коррозионные испытания. В течение 6 суток полученные образцы карбида вольфрама выдерживались в КСТ, где концентрация хлорида натрия составляла 3%. Информация об изменении смачиваемости представлена на рисунке 1.

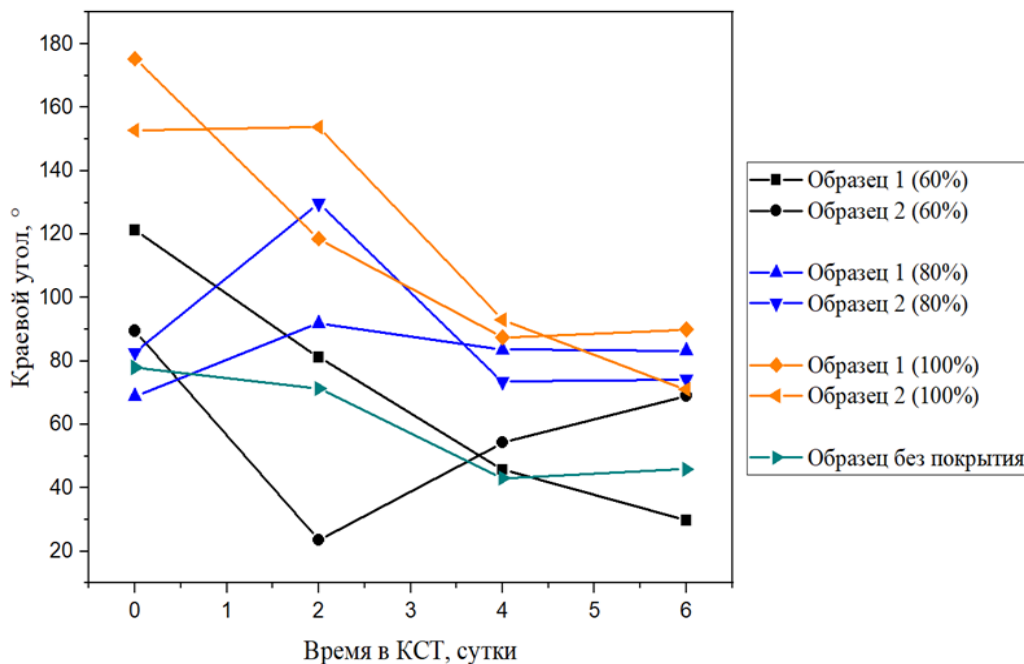


Рис. 1. Изменение краевого угла смачивания образцов различной обработки при экспозиции в камере солевого тумана

Основные выводы по результатам работы:

1) Наличие СГФ-слоя снижает коррозию в растворах с присутствием хлоридов;

2) С возрастанием мощности ЛО смачиваемость поверхности супергидрофобизированных образцов падает, что повышает устойчивость поверхности к коррозии;

3) Скачкообразное уменьшение смачиваемости говорит о том, что СГФ-покрытие на образцах распределяется неравномерно. Для улучшения сплошности СГФ-покрытий следует оптимизировать методику их получения.

Литература

1. Душик В.В. Формирование наноструктурированных карбидовольфрамовых слоев, стойких к коррозионному воздействию: диссертация ... канд.тех.наук.: 05.17.03 / Душик Владимир Владимирович; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. – Москва, 2012. 132 с.
2. Семилетов А.М., Куделина А.А., Кузнецов Ю.И. Антиккоррозионные и гидрофобные свойства пленок карбоновых кислот на поверхности алюминиевого сплава Д16. Коррозия: материалы, защита. 2021. Т.5. С. 23-29.
3. Курлов А.С., Гусев А.И. Фазовые равновесия в системе W-C и карбиды вольфрама. // Успехи химии. 2006. Т.7. С. 687-705.

УДК 620.197.2; 621.794.61
**ПАССИВАЦИЯ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РЗМ-
СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ**

Сундукова А.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования "Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им Д.И. Менделеева),
Россия 125047, г. Москва, Миусская пл., 9
e-mail: anila-2014@mail.ru*

Настоящая работа посвящена разработке технологии нанесения защитных конверсионных покрытий на основе редкоземельных металлов на оцинкованной поверхности. Установлено, что разработанные покрытия по защитным характеристикам приближаются к хроматным, обладают термостойкостью до 300 °С.

This work is devoted to the development of a technology for applying protective conversion coatings based on rare earth metals on a galvanized surface. It has been established that the developed coatings have protective characteristics close to chromate ones and have heat resistance up to 300 °C.

В связи с ужесточением экологических требований к продукции машиностроения и электроники предполагается ограничение использования токсичных соединений таких металлов, как никель, кобальт, хром при формировании защитно-декоративных покрытий на гальванически оцинкованных деталях. Поэтому разработка способов получения на цинке конверсионных покрытий, не содержащих соединений этих металлов, является актуальной задачей.

В числе альтернативных хроматам ингибиторов коррозии оцинкованной стали, в литературе описаны соли редкоземельных металлов, в частности церия и лантана, которые являются экологически безопасными и достаточно эффективными ингибиторами коррозии таких металлов, как алюминий и цинк [1,2].

На кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии были разработаны растворы для пассивации оцинкованной стали с высокой защитной способностью (табл.1).

Таблица 1. Составы и параметры процесса

С (Me), г/л		С(H ₂ O ₂), г/л	С(H ₃ Cit), г/л	Параметры процесса		
				рН	t, °С	τ, с
La ³⁺	9	20	-	3	25	45
La ³⁺ ; Ce ³⁺	2,5; 0,5					
La ³⁺ ; Nd ³⁺	2,5; 0,5	10	2	2,5-3	25	90
La ³⁺ ; Ce ³⁺ ; Nd ³⁺	2,5; 0,4; 0,1					
La ³⁺ ; Y ³⁺ ; Nd ³⁺	2,5; 0,4; 0,1					

Износостойкость Пк изучалась на ротационном абразиметре (рис.1). Установлено, что наилучшей стойкостью к истиранию обладают La-Ce-Nd-содержащие покрытия (3600 циклов до полного съема покрытия).

Эллипсометрические измерения (рис. 2) показали, что образцы имеют толщину примерно в 5 раз меньше, чем хроматные покрытия.

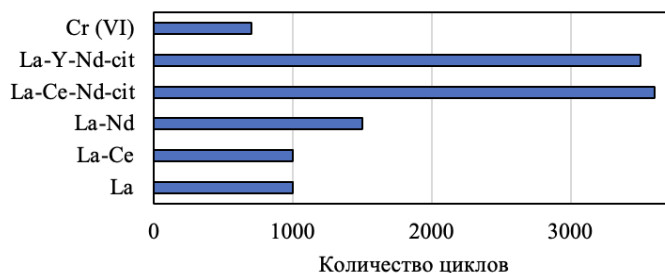


Рис. 1. Износостойкость покрытий

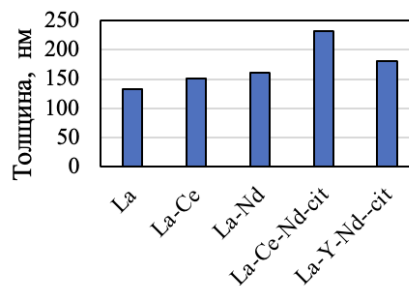


Рис. 2. Толщина покрытий

Сравнение токов коррозии цинкового покрытия с пассивирующим конверсионным покрытием показывает, что по защитной способности La-Y-Nd-содержащее покрытие сопоставимо с радужным хроматным покрытием, токи коррозии равны $9,11 \cdot 10^{-7}$ и $7,68 \cdot 10^{-7}$ соответственно (табл. 2). Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана (ГОСТ ISO 4042 – 2015) коррелируют с электрохимическими исследованиями (рис. 3).

Системы	$E_{кор}$, мВ (с.в.э.)	$i_{кор}$, А/см ²
La-Ce-Nd-(cit)	-777,11	$1,25 \cdot 10^{-6}$
La-Y-Nd-(cit)	-753,6	$9,11 \cdot 10^{-7}$
La-Nd	-765,22	$3,45 \cdot 10^{-5}$
La-Ce	-750,37	$7,82 \cdot 10^{-6}$
La	-765,23	$7,06 \cdot 10^{-6}$
Радужный Cr(VI)	-797,34	$7,68 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2. Коррозионные характеристики защитных покрытий

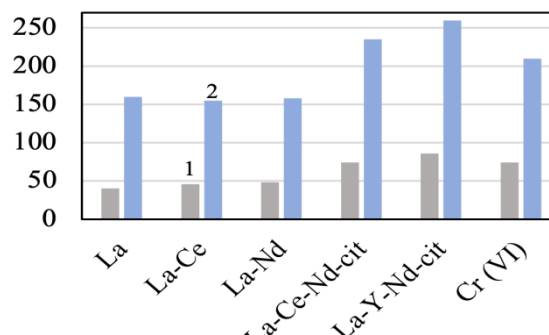


Рис. 3. Коррозионные испытания в камере соляного тумана (1 – до белой коррозии, ч; 2- до красной коррозии, ч)

Было установлено, что нагревание оцинкованных образцов с нанесенным конверсионным покрытием до 250°C приводит к незначительному снижению защитной способности РЗМ-содержащих покрытий, в то время как хроматные покрытия практически утрачивают защитную функцию (ЗС 5 с).

С помощью электрохимических исследований была определена скорость коррозии оцинкованных стальных образцов после воздействия отрицательных температур (-40°C) в сравнении с неохлажденными образцами. Показано, что скорость коррозии оцинкованной стали

с La-Ce-Nd- и La-Y-Nd-содержащими покрытиями после воздействия отрицательных температур значительно снижается что делает их привлекательными для использования в условиях отрицательных температур.

Литература

1. *Abrashov A.A., Sundukova A.V., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Khazanov N.A. et al. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2023. V. 11. No. 4. P. 1749-1762.*
2. *Абрашов А.А., Желудкова Е.А., Петрушина А.А., Григорян Н.С., Сундукова А.В. и др. // Практика противокоррозионной защиты. 2023. Т. 28. № 3. С. 7-17.*

УДК 620.197.2: 621.794.61

**ЗАЩИТА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ
ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИМИ ПОКРЫТИЯМИ****Сухорукова В.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.***РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9
e-mail: ilarmu@mail.ru*

Работа посвящена разработке технологии нанесения защитных конверсионных покрытий в растворе, содержащем ионы Zr^{4+} . Разработаны и оптимизированы составы растворов, исследованы физико-химические и механические свойства формирующихся в них защитных покрытий на цинке – альтернативы хроматным покрытиям.

The compositions of the solutions containing Zr^{4+} ions have been developed and optimized, and the physicochemical and mechanical properties of the protective coatings formed in these solutions on zinc, which are alternatives to chromate coatings, have been studied.

Наиболее распространенным способом повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий до настоящего времени остается их пассивирование в растворах на основе соединений шестивалентного хрома, которые весьма токсичны и канцерогенны законодательно запрещены в ряде стран, например, в медицинских изделиях, электронике, машиностроении.

Возможной заменой пассивирующим хроматным покрытиям на цинке могут быть конверсионные покрытия на основе соединений циркония и титана [1,2].

В настоящей работе была исследована зависимость защитной способности покрытий от концентраций гексафторциркониевой кислоты (H_2ZrF_6) и установлено, что при содержании 1-2 г/л H_2ZrF_6 в растворе формируются однородные сплошные бесцветные покрытия с наибольшей защитной способностью (30 с - экспресс методом капли). Исследования показали допустимые значения рН растворов находятся в интервале 4.0 – 5.5 ед, поскольку при рН менее 4.0 покрытия не формируются, а более 5.5 - покрытия становятся неравномерными и несплошными.

Показано, что при добавлении в раствор 0,05-0,15 г/л $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$ защитная способность покрытий возрастает примерно в 1,3 раза. Было установлено, что ЗС покрытий возрастает в течение 120-180 с процесса и достигает 40 с. Пребывание покрытия в растворе более 3 мин нежелательно, поскольку это приводит к снижению защитной способности, связанному, по-видимому, с их растворением. С учетом этого, продолжительность процесса в дальнейших экспериментах составляла 2,5-3,0 мин.

Установлено, что введение в рабочий раствор галловой кислоты в количестве 0,4-1,5 г/л приводит к увеличению защитной способности

покрытий до 300 с. Наряду с этим было установлено, что покрытия в этих условиях приобретают фиолетово-голубой оттенок.

Эллипсометрически установлено, что толщина цирконийсодержащих покрытий, полученных в растворе с галловой кислотой, составляет $\sim 190 \pm 5$ нм, что меньше толщины хроматных покрытий, которая может достигать 1000 нм.

Определено, что в покрытии содержатся соединения циркония (диоксид циркония, галлат циркония), соединения цинка (гидроксид цинка, оксид цинка и галлат цинка), а также соединение вольфрама (триоксид вольфрама).

С целью выявления возможности эксплуатации исследуемых покрытий в условиях высоких и низких температур была исследована их термостойкость. Оказалось, что нагревание образцов с цирконийсодержащим покрытием при температуре 160 °С приводит к незначительному уменьшению их ЗС (с 300 до 280 с).

Установлено, что охлаждение покрытий при -30°С и -40°С практически не отражается на их защитной способности, а охлаждение при минус 50 градусов приводит к снижению защитной способности цирконийсодержащих с 320 до 270 с.

Коррозионные испытания оцинкованных стальных образцов с пассивирующими цирконийсодержащими или радужными хроматными покрытиями в камере соляного тумана в соответствии со стандартом (ASTM B117 показали, что наилучшей защитной способностью обладают цирконийсодержащие покрытия, сформированные в растворе с галловой кислотой и выдержанные 1 час при температуре -40 °С – первые очаги белой коррозии появились через 70 ч, что сопоставимо со временем до появления белой коррозии образцов с радужным хроматным покрытием (68 ч).

Коррозионные испытания в камере соляного тумана таких же образцов, окрашенных полиэфирной порошковой краской марки Esocolor ПЭ RAL 9016/P показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний, что удовлетворяет требованиям международного стандарта ISO 9227 и ASTM D 1654-08. В отсутствие адгезионного слоя глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза составляет 6 мм.

Литература

1. Abrashov A.A., Sukhorukova V.A., Grigoryan N.S., Sundukova A.V., Grafov O.Yu., Vagramyan T.A. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2023. V. 12. No. 3. P. 1374-1391.
2. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Волкова А.Э., Яровая О.В., Ваграмян Т.А. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24. № 2. С. 28-34.

УДК 544.654.2

**ФОРМИРОВАНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ В РАСТВОРАХ НА
ОСНОВЕ ЭТАЛАЙНА¹****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*

Контактное осаждение меди в водных некомплексных электролитах меднения не позволяет напрямую электрохимически покрывать медью подложки из электроотрицательных металлов. В данной работе впервые исследован процесс контактного осаждения меди на железе в глубоком эвтектическом растворителе – эталайне.

Galvanic replacement of copper in aqueous copper plating solutions does not allow direct copper electroplating of electronegative metals. In this work, for the first time, a process of galvanic replacement between copper and iron was investigated in a deep eutectic solvent – ethaline.

Процесс контактного восстановления металлов широко известен и применяется в различных отраслях промышленности, например, при добыче драгоценных металлов [1], однако в ряде случаев он является вредным. При электрохимическом меднении электроотрицательных подложек, например, железа, рыхлые контактные слои меди препятствуют хорошей адгезии покрытия к изделию [1]. Для прямого меднения таких подложек используют цианидные и пирофосфатные комплексные электролиты, в которых медь связывается в прочные комплексные соединения. Восстановление этих комплексов происходит при более отрицательных потенциалах, чем гидратированных ионов. Однако цианидные растворы крайне токсичны и дороги, а пирофосфатные сложны в приготовлении и эксплуатации. Перспективным является поиск альтернативных сред, позволяющих напрямую электроосаждать качественные медные покрытия на изделия из менее благородных металлов. Такими средами могут стать глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – эвтектические смеси кислот и оснований Льюиса или Брэнстеда – обладающие хорошей ионной проводимостью, высокой термической и электрохимической стабильностью и способностью растворять соли и оксиды металлов [2]. В данной работе впервые исследовано контактное осаждение меди на железе в одном из наиболее перспективных для электроосаждения ГЭР –

¹ Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Мы благодарим А.В. Шапагина за СЭМ/ЭДРС измерения, Ю.О. Кудряшова за данные кулонометрического титрования по методу Карла Фишера и Жилову В.И. за измерения методом ИСП-МС.

эталайне, смеси холинхлорида и этиленгликоля (1:2). Из литературных данных [3] известно, что при растворении CuCl и CuCl_2 в эталайне образуются комплексные ионы $[\text{CuCl}_2]^-$ и $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, соответственно, что предположительно может подавлять контактное восстановление меди.

Контактное осаждение проводили, погружая образцы из чистого железа (фольга, 99,5%) в высушенный эталайн, содержащий 0,3 М CuCl или CuCl_2 при 25 °С на определенное время. Морфологию поверхности образцов до и после осаждения исследовали с помощью атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной (СЭМ) микроскопии, элементный состав – энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), а количество осевшей меди – масс-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

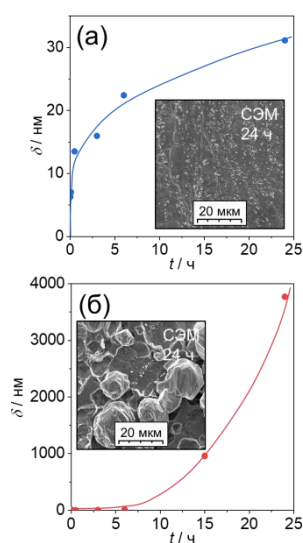


Рис. 1. Эффективная толщина (Δ) и морфология покрытий, полученных контактно в эталайне, содержащем (А) 0,3 М CuCl_2 , (Б) 0,3 М CuCl

Установлено, что контактное осаждение протекает в растворах как Cu(I) , так и Cu(II) , однако характер и скорость осаждения в них значительно отличаются. В растворе Cu(II) (рис. 1а) осаждение начинается по всей поверхности. По мере роста осадка процесс замедляется вследствие экранирования железной подложки медным покрытием. В растворе Cu(I) (рис. 1б) зародыши меди формируются в отдельных, наиболее энергетически выгодных местах. Со временем зародыши растут, что приводит к локальному растворению близлежащих областей подложки. Такой характер контактного осаждения приводит к увеличению как площади поверхности подложки, так и площади растущего осадка меди, что в свою очередь ускоряет процесс. Следует также отметить, что получаемые осадки крепко сцеплены с подложкой, а скорость осаждения значительно ниже, чем в водных растворах. Кроме того, поскольку контактное осаждение из растворов Cu(I) и Cu(II) в эталайне протекает относительно медленно (в особенности в первые минуты), оно не оказывает заметного влияния на электрохимическое осаждение меди.

Литература

1. Гамбург Ю., Зангари Д. Теория и практика электроосаждения металлов // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2015. 438 с.
2. Hansen B. B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J. M., Horton A., Adhikari L., Zelovich T., Doherty B. W. // Chemical reviews. 2020. V. 121, № 3. P. 1232-1285.
3. Hartley J. M., Ip C.-M., Forrest G. C., Singh K., Gurman S. J., Ryder K. S., Abbott A. P., Frisch G. // Inorganic chemistry. 2014. V. 53, № 12. P. 6280-6288.

УДК 544.654.2

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ (СО)ОСАЖДЕНИЕ La И Co ИЗ
РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТРИМЕТИЛФОСФАТА ¹****Черепаша А.В. ¹, Зайцев О.И. ², Эренбург М.Р. ²,
Филиппов В.Л. ^{2,3}, Руднев А.В. ²**¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9, стр.6;² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4e-mail: rudnev@phycbe.ac.ru

В работе исследовано электроосаждение La и Co и их соосаждение из растворов на основе триметилфосфата при комнатной температуре.

In this work, we investigated the electrodeposition of La and Co and their codeposition from solutions based on trimethyl phosphate at room temperature.

Лантаноиды (Ln) обладают высокой реакционной способностью, которая не позволяет получать металлические покрытия Ln путем электроосаждения из водных растворов. Однако для электроосаждения Ln можно использовать ионные жидкости (ИЖ) в качестве растворов электролитов [1]. Интерес также представляют органические ионные системы, образующиеся за счет формирования комплексов лантаноидов с нейтральными органическими лигандами, например, органическими фосфатами. Такие ионные системы можно использовать для экстракции и концентрирования лантаноидов с последующим их электроосаждением. Подобный подход имеет хорошие практические перспективы. Показано, например, что соли $\text{Ln}(\text{TFSI})_3$ ($\text{TFSI} = \text{бис-}(\text{трифторметансульфонил})\text{амид}$) растворяются в триметилфосфате (ТМФ), образуя катионный комплекс $[\text{Ln}(\text{ТМФ})_3]^{3+}$ [1]. Таким образом, образующиеся растворы обладают ионной проводимостью и могут быть использованы для электроосаждения. Кроме того, в ряде работ по электроосаждению Ln в классических ИЖ было обнаружено, что ионы металлов триады железа (Fe, Co, Ni) ускоряют электровосстановление (комплексных) ионов Ln(III) [2, 3]. При этом происходит соосаждение лантаноида с металлом триады Fe при потенциалах значительно положительнее потенциалов осаждения лантаноида в растворе, содержащем ионы только этого лантаноида. В данной работе было исследовано электрохимическое поведение ионов La(III) и Co(II) на платиновых подложках в растворах на основе ТМФ и продемонстрирована принципиальная возможность соосаждения La-Co из таких растворов.

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00819, <https://rscf.ru/project/22-23-00819/>.

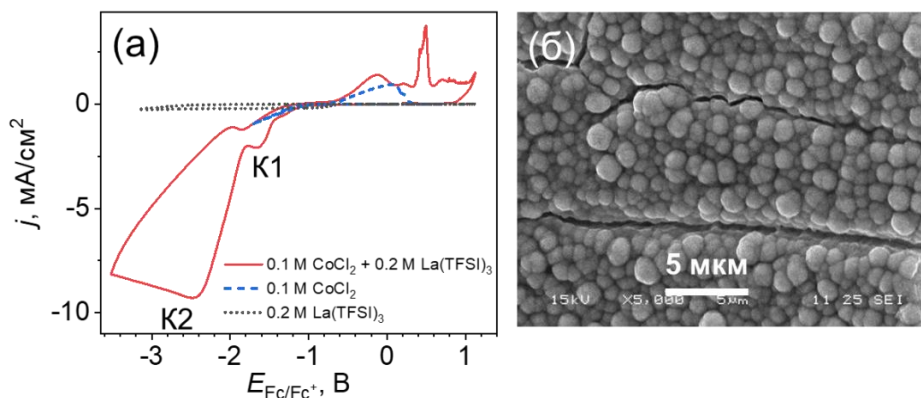


Рис. 1. (а) Циклические вольтамперограммы Pt(111) в ТМФ, содержащем 0.1 М CoCl_2 , 0.2 М $\text{La}(\text{TFSI})_3$ или 0.1 М CoCl_2 + 0.2 М $\text{La}(\text{TFSI})_3$. Скорость развертки потенциала – 0.010 В/с. Потенциалы приведены относительно равновесного потенциала редокс-пары ферроцен/ферроцений Fc/Fc^+ . (б) СЭМ-изображение осадка La-Co на Pt фольге, полученного в растворе 0.1 М CoCl_2 + 0.2 М $\text{La}(\text{TFSI})_3$ в ТМФ при -2.140 В в течение 1200 с.

Результаты вольтамперометрии и микроскопии показали, что в растворе, содержащем ионы только $\text{La}(\text{III})$, осаждение La практически не происходит (Рис. 1а). Электрохимическое поведение $\text{Co}(\text{II})$ в растворах $\text{Co}(\text{TFSI})_2$ и CoCl_2 . Обсуждена возможность образования комплексов $\text{Co}(\text{II})$ в ТМФ на основе электрохимических данных и данных оптической спектроскопии. Показано, что при поляризации электрода при потенциалах катодной волны в растворе с $\text{Co}(\text{II})$ (Рис. 1а) происходит формирование зернистого осадка Co. В двухкомпонентном растворе $\text{La}(\text{III})+\text{Co}(\text{II})$ наблюдаются две катодные волны K1 и K2 (Рис. 1а), которые можно приписать электровосстановлению ионов Co (K1) и La (K2), а также восстановлению растворителя (токи накладываются на процессы K1 и K2). Поляризация Pt электродов при потенциалах начала волны K2 приводит к формированию осадков, которые, согласно элементному анализу, содержат как Co, так и La (Рис. 1б). Содержание La в осадке увеличивается при использовании более отрицательного потенциала, а также при снижении концентрации Co в двухкомпонентном растворе. Кроме того, при использовании соли $\text{Co}(\text{TFSI})_2$ содержание La в осадке также повышалось, при этом было достигнуто атомное соотношение La-Co 1:3.4. На основе полученных данных был сделан вывод о том, что в растворе на основе ТМФ электровосстановление $\text{La}(\text{III})$ активируется одновременным электровосстановлением ионов $\text{Co}(\text{II})$, что приводит к образованию осадка, содержащего оба элемента.

Литература

1. A.V. Rudnev // Russian Chemical Reviews, 2020. V. 89. Pp. 1463-1482.
2. X. Xu, S. Sturm, J. Zavasnik, K.Z. Rozman // ChemElectroChem. 2019. V. 6. Pp. 2860-2869.
3. E.B. Molodkina, M.R. Ehrenburg, V.L. Filippov, A.V. Shapagin, A.V. Rudnev // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2023. V. 950. Pp. 117854.

**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 621.039.7

МОДИФИКАЦИЯ ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ

Абрамова Е.С., Сафонов А.В., Волков М.А., Новиков А.П.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: gorchicta246@mail.ru*

В работе изучены свойства цементной матрицы при модификации диэтилдитиокарбаматом. Добавление диэтилдитиокарбамата в концентрации 1,0 масс.% приводит к увеличению иммобилизации пертехнетат-ионов в 10 раз. При этом добавка не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики, а также оказывает биоцидный эффект.

In this study, the properties of the cement matrix during modification with diethyldithiocarbamate were studied. The addition of diethyldithiocarbamate at a concentration of 1.0 wt% resulted in a 10-fold increase in technetium immobilization. At the same time, the additive has no significant effect on strength properties and has a biocidal effect.

Цементирование является технологически простым и низкочувствительным методом отверждения РАО, удовлетворяющего регламентированным требованиям для их хранения в приповерхностных пунктах хранения. Однако, для долгоживущих анионных форм радионуклидов например, технеция с периодом полураспада 200 000 лет цементирование осложнено его высокой степенью выщелачиваемости. Поэтому для включения технеция в матрицы разного типа необходимо использовать модифицирующие добавки. Введение модифицирующих добавок в цементную матрицу должно сохранять технические характеристики (прочность, устойчивость к выщелачиванию и биологической деструкции). Ранее нами было установлено, что добавление органических (полигексаметиленгуанидин, тетрафенилфосфоний, тиомочевина) и минеральных добавок (халькопирит) приводит к стабилизации ^{99}Tc в цементной матрице [1]. Целью данной работы стало изучение свойств цементной матрицы при модификации диэтилдитиокарбаматом для стабилизации пертехнетат-ионов, а также выбор оптимальной концентрации, отвечающей необходимым техническим характеристикам.

Установлено, что добавка диэтилдитиокарбамата не приводила к существенному снижению прочности на одноосное сжатие цементных компаундов, также наблюдалось снижение микробной активности на поверхности цемента более чем в 2 раза при добавлении 1,0 масс.% добавки. Внесение диэтилдитиокарбамата в концентрации 1,0 масс.%

приводило к снижению скорости выщелачивания ^{99}Tc в 10 раз и составляла $5,5 \cdot 10^{-4}$ г/(см²*сутки). Рассмотрен механизм выщелачивания пертехнетат-ионов в модельный раствор: на первом этапе (7-30 сутки) происходило растворение поверхности, на втором этапе (30-200 сутки) - поверхностное истощение.

Наилучшие показатели включения технеция наблюдали при добавлении диэтилдитиокарбамата в концентрации 1,0 масс. %.

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. V.557. 153295

УДК 549.283

АУТИГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ВБЛИЗИ ШЛАМОХРАНИЛИЩА ОАО «ЧМЗ»¹

Артемьев Г.Д., Сафонов А.В.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
email: artemyev56@gmail.com*

В данной работе рассматривается возможность создания новых минеральных фаз в подземных водоносных горизонтах вблизи предприятий ЯТЦ на примере ОАО «Чепецкий Механический Завод» для снижения количества загрязнителей попадающих в подземные воды из-за потери гидроизоляционных свойств шламохранилищ.

This research paper considers the possibility of creating new mineral phases in underground aquifers near nuclear fuel cycle plants on the example of SC "Chepetsky Mechanical Plant" to reduce the amount of pollutants getting into groundwater due to seepage from sludge storages that have lost their waterproofing properties.

Одной из важных проблем захоронения низкоактивных радиоактивных отходов в открытых бассейнах хранения на предприятиях по добыче и переработке урановых руд в настоящее время является комплексное загрязнение подземных водоносных горизонтов растворимыми компонентами отходов вследствие нарушения целостности инженерных барьеров безопасности. Эффективным способом снижения миграции загрязнителей является создание инженерных барьеров безопасности. Барьеры могут быть полностью не проницаемыми, например стена в грунте, а также проницаемыми, как например реактивные барьеры. Их главными достоинствами является отсутствие нарушения гидрологического режима подземных вод, в отличие от непроницаемых барьеров, дешевизна в создании и эксплуатации и возможность комплексной очистки подземных вод от разного рода загрязнителей. Одним из видов реактивных барьеров являются микробиологические, которые осуществляются путем закачки недорогих растворимых субстратов для активизации местного микробного сообщества. Последний вариант наиболее эффективен для удаления соединений азота, а также урана, органических загрязнений и других элементов. В результате деятельности микроорганизмов может происходить существенное изменение условий окружающей среды, приводящее к изменению растворимости и миграционных свойств микрокомпонентов. Биогенное образование аутигенных минералов образует своеобразный биогеохимический барьер в водоносном горизонте, препятствующий миграции растворимых компонентов и выносу азотсодержащих

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-24-00381.

соединений в газообразном состоянии. Добавление в закачиваемые растворы различных компонентов, например фосфатов или железа, может привести к формированию сложного минерального биогеохимического барьера для урана и других металлов. Аутигенное минералообразование является достаточно эффективным способом снижения содержания загрязняющих элементов в подземных водах путем их осаждения и последующей кристаллизации. Одним из важных микробных процессов формирования барьеров является сульфатредукция, обеспечивающая образование сульфидных фаз, обладающих восстановительной и сорбционной способностью для урана и других металлов. Еще одним процессом, способствующим образованию аутигенных фаз, является микробное восстановление железа, способствующее растворению ряда минералов и образованию новых минеральных фаз восстановленного железа. Микробное или абиотическое окисление восстановленного железа приводит к образованию гидроксидных фаз оксида железа, которые обладают высокой иммобилизационной способностью для урана. Еще одним важным процессом является формирование карбонатных фаз, образующихся при образовании углекислого газа в процессе микробного дыхания. Важно отметить, что в основном процессы биогенного минералообразования протекают в анаэробных условиях и для их интенсификации необходимо предварительное повторное удаление кислорода и нитрат-ионов за счет окисления органических веществ.

В данной работе на примере предприятия по переработке урановой руды и подготовке уранового топлива ОАО "Чепецкий механический завод" (г. Глазов, Россия) в лабораторных и полевых экспериментах проведена оценка биогенного минералообразования при активации микробного сообщества сахаром и ацетатом. В полевых и лабораторных экспериментах и методом термодинамического моделирования проанализировано аутигенное микробное минералообразование в подземных водах вблизи шламохранилища ЧМЗ при активации микробного сообщества смесью ацетата, глюкозы и молочной сыворотки. Установлено, что минеральной основой барьера являются агрегированные почвенные частицы со свежееотложенными фазами карбонатных и сульфидных минералов разной степени кристалличности. Выявлены основные факторы иммобилизации урана в биогеохимическом барьере, среди которых: его восстановление до нерастворимых форм диоксида урана, адсорбция на железистых и сульфидно-железистых минералах, а также образование фосфатных фаз при добавлении фосфорсодержащей молочной сыворотки и соосаждение или сокристаллизация в¹ кальцитовых фазах.

УДК - 621.039.59

**УСТОЙЧИВОСТЬ ИМИТАТОРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ,
ПРИСУТСТВУЮЩИХ В ОБЛУЧЁННОМ ЯДЕРНОМ ТОПЛИВЕ, К
ОКИСЛЕНИЮ НА ВОЗДУХЕ И В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ ¹**

Волгин М.И. ^{1,2}

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

² МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия 119234, г. Москва,
Ленинские горы, д.1, стр. 3;
e-mail: forfschool@mail.ru

Данная работа посвящена изучению поведения имитаторов металлических включений в отработавшем ядерном топливе при окислении их на воздухе и в 8М азотной кислоте.

This study is devoted to investigation of the behavior of simulants of metal inclusions in spent nuclear fuel under oxidation on air and with 8M nitric acid.

Большая часть нарабатываемых в ядерном топливе благородных металлов (БМ) оказывается включена в металлические фазы, называемые «белыми включениями». В зависимости от вида топлива «белые включения» могут иметь разную природу: для UO_2 характерен пятикомпонентный сплав Mo–Tc–Ru–Rh–Pd (ϵ -фаза), для смешанного оксидного топлива дополнительно появляется фаза сплава Pd–Te, а в нитридном топливе образуются интерметаллиды $U(BM)_3$. Известно, что данные компоненты отработавшего ядерного топлива образуют в ходе растворения осадки, мешающие его переработке.

Целями данной работы стали (1) синтез имитаторов ϵ -фазы и сплава Pd–Te, (2) исследование их окисления на воздухе при нагреве от 40 до 1500 °С, (3) изучение их растворения в азотной кислоте.

Имитатора ϵ -фазы приготовили путём сплавления в электродуговой печи смеси исходных металлов следующего состава (ат%): Mo – 20%, Ru – 60%, Pd – 5%, Rh – 5%, Re (имитатор Tc) – 10%. Интерметаллид $Pd_{20}Te_7$ получали по реакции стехиометрических количеств исходных веществ в вакуумированной ампуле при температуре 1000 °С в течение 48 ч. Полученные корольки сплавов фрагментировали, фрагменты растирали в порошок для проведения термического (ТГ-ДСК) анализа при нагревании от 40 до 1500 °С со скоростью 5 °С/мин в воздушной и обогащенной по O_2 атмосферах. Идентификацию продуктов окисления производили с помощью рентгенофазового анализа (РФА), включая измерения с *in situ* нагревом образца от 25 до 1200 °С. Устойчивость «белых включений» к воздействию азотной кислоты исследовали путём растворения

¹ Синтез образцов и физико-химические измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

порошкообразных образцов в 8 М HNO_3 . Для ϵ -фазы дополнительно исследовали анодное растворение в азотной кислоте различной концентрации и провели термохроматографию в токе воздуха.

Показано, что активное окисление ϵ -фазы начинается при 750 °С и протекает с уменьшением массы из-за отгонки летучих оксидов MoO_3 , Re_2O_7 , RuO_3 и RuO_4 . Конечным продуктом является сплав Pd-Rh. Окисление $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ начинается при 500 °С. Оно протекает через образование PdO и TeO_2 и их последующее разложение и отгонку, соответственно. Конечным продуктом окисления является Pd. Показано, что $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ полностью растворяется в 8 М HNO_3 при 90 °С в течение 2 ч, в то время как коррозия ϵ -фазы в этих условиях незначительна. При выщелачивании наиболее быстро переходят в раствор Mo и Re. При термохроматографии наблюдается отгонка Mo, Re и Ru. Первые два металла образуют области с повышенной концентрацией в более холодных областях печи, в то время как рутений распределяется по ней более равномерно.

Таким образом показано, что ϵ -фаза является коррозионно-устойчивой в различных средах, её переработка требует жестких условий. В тоже время сплав Pd-Te является более химически активным.

УДК 543.42

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ¹

Ершов В.А.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: vadersh@yandex.ru*

Кислород инициирует окисление металла с высвобождением ионов Ag^+ в раствор. Устойчивость гидрозоля карбонат-стабилизированных наночастиц серебра резко уменьшается при контакте с природными водами. Причиной является высокая ионная сила вод и наличие специфически сорбирующихся для серебра ионов.

Oxygen initiates metal oxidation with the release of Ag^+ ions into the solution. The stability of the hydrosol of carbonate-stabilized silver nanoparticles decreases sharply when in contact with natural waters. The reason is the high ionic strength of the waters and the presence of ions specifically sorbed for silver.

В отсутствие воздуха гидрозоль серебра сохраняет устойчивость в течение многих месяцев. Присутствие кислорода инициирует окисление металла с высвобождением ионов Ag^+ в раствор, и на завершающей стадии происходит агрегация наночастиц.

Устойчивость гидрозоля карбонат-стабилизированных наночастиц серебра резко уменьшается при контакте с природными водами, включая водопроводную, из горного источника, из скважины и морскую. Это проявляется в том, что исходный гидрозоль, устойчивость которого сохраняется в течение нескольких месяцев, при смешении с равным объемом воды природного источника теряет устойчивость в течение одного или нескольких дней. При этом наночастицы выражено проявляют склонность к агломерации и агрегированию, завершающимся выделением металла в осадок. Причиной является присутствие в водах в больших количествах ионов, в первую очередь, таких как Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ . Такие воды обладают высокой ионной силой, которая является основной причиной сжатия стабилизирующего двойного электрического слоя, в результате чего ослабляются стабилизирующие кулоновские силы отталкивания, действующие между частицами. Это приводит к сближению частиц, агломерации и, в конечном итоге, агрегации. Четко прослеживается снижение устойчивости гидрозоля при повышении ионной силы природной воды.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, проект № 122011300061-3.

УДК 544.653.2, 621.039.73

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГИДРАЗИНА И ЕГО
ПРОИЗВОДНЫХ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ****Зеленин П.Г., Милютин В.В.**

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

В работе исследовано окисление гидразина и его производного карбогидразида в азотнокислом растворе с помощью лабораторной электрохимической установки. Была достигнута степень окисления более 99% за три часа непрерывного электрохимического процесса для гидразина и за 4 часа для карбогидразида. Рассчитаны основные электрохимические показатели процесса окисления. Показано, что присутствие хлорид ионов не оказывает влияния на процесс.

The oxidation of hydrazine and its derivative carbohydrazide in a nitrate solution using a laboratory electrochemical setup was investigated in this work. An oxidation degree of more than 99% was achieved in three hours of continuous electrochemical process for hydrazine and in 4 hours for carbohydrazide. The main electrochemical parameters of the oxidation process were calculated. It was shown that the presence of chloride ions does not affect the process.

В современной практике в технологическом процессе переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) на стадии экстракционного аффинажа плутония в качестве восстановителя и стабилизатора валентности используют гидразин или иные его производные. Дальнейшая утилизация отработавших аффинажных растворов затруднена из-за высокой химической активности и токсичности соединений гидразина и его производных.

В настоящей работе для устранения негативного влияния гидразина и его производных предлагается метод анодного электрохимического окисления. Электрохимическая ячейка лабораторной установки представляла собой проточный электролизер, анодная и катодная камеры которого разделены керамической мембраной. Процесс проводился путем непрерывной циркуляции обрабатываемого раствора через анодную камеру и вспомогательного раствора католита через катодную камеру.

В результате проведенных экспериментов была продемонстрирована высокая эффективность метода электрохимического окисления для удаления гидразина и его производных из азотнокислых растворов. Степень окисления порядка 99% для гидразина была достигнута через три часа после начала процесса, а для карбогидразида – через 4 часа. Поскольку в предыдущих наших экспериментах по анодному окислению органических комплексообразующих и поверхностно-активных примесей при добавлении хлорид-иона эффективность процесса повышалась, для

сравнения провели эксперименты по окислению гидразина и карбогидразида в присутствии хлорид-ионов, однако никакого значимого эффекта обнаружено не было.

По полученным результатам можно сделать вывод что метод электрохимического окисления имеет большие перспективы для безреагентного удаления гидразина и его производных из отработавших технологических раствором процесса переработки ОЯТ.

УДК 577.3, 541.1, 574.5

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ Sr, U, Pu Am
В ПРЭСНОВОДНОМ ОЗЕРЕ ДРЯЗЛО
В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ТРОФНОСТИ****Зеленина Д.А., Артемьев Г.Д., Сафонов А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: zelenina_darya_soboleva@mail.ru*

Проведено лабораторное и термодинамическое моделирование накопления Sr, U, Pu, Am фитопланктоном и донными отложениями на примере озера Дрязло Тверской области. Фосфор и азот содержащие добавки для активации фитопланктона ускорило процесс удаления радионуклидов из водной фазы в прочнофиксированную форму в 2-5 раза.

Радиационные аварии и использование ядерного оружия приводят к загрязнению водоёмов радиоактивными веществами, что представляет серьёзную опасность для экосистемы. Наибольшую опасность при радиоактивном загрязнении водоёма вызывают долгоживущие радионуклиды, мобильность которых зависят от таких параметров, как его гидрологический и волновой режим, рельеф дна, глубина, метеорологические условия, физико-химические характеристики (температурный режим, pH, Eh, минерализация и др.), а также видовое и функциональное разнообразие биоты. Микроорганизмы, водоросли и высшие растения способны аккумулировать многие металлы и при отмирании в конце летнего периода приводит их осаждению в донные отложения. Таким образом, самоочистка водоёмов с высокой трофностью происходит более интенсивно, чем дистрофных. Стимулирование микрофлоры и растений путем внесения необходимых биофильных элементов (P, S, N) может существенно увеличить интенсивность этого процесса. Однако, при смене летнего и зимнего сезонов смене насыщенности кислородом в водной толще в неглубоких водоёмах с низкой биологической продуктивностью может произойти десорбция радионуклидов и увеличение их концентрации в водной фазе [4], [5].

Данная работа посвящена моделированию накопления Sr, U, Pu, Am фитопланктоном и донными отложениями при активации различными источниками биофильных элементов и сезонной смене трофности на примере озера Дрязло Тверской области, относящегося к дистрофным водоёмам со сравнительно низкой продуктивностью.

При анализе пробы воды пресноводного озера Дрязло Тверской области обнаружено 4 доминирующих вида фототрофов: *Chlorococum* sp, *Arthrospira jenneri*, Пеннатные диатомовые водоросли и *Chlorella*. Наилучший эффект стимулирования фототрофных организмов наблюдали при добавлении 42 мг/л мочевины и смеси мочевины с гидроортофосфатом

калия (1:1). Установлено, что за 1 вегетационный период при активном развитии биомассы фитопланктона можно ожидать сорбцию и последующий переход в донные отложения на 1 грамм биомассы $1,89 \times 10^4$ ^{90}Sr , $5,41 \times 10^4$ ^{233}U , $6,64 \times 10^4$ ^{239}Pu , $4,04 \times 10^4$ ^{241}Am в прочнофиксированной форме. При увеличении продуктивности фитопланктона за счет внесения добавок удаление радионуклидов будет более эффективным в 2-5 раз в зависимости от добавки. Термодинамические расчеты показали, что сезонное изменение окислительно-восстановительного потенциала системы в результате процессов цветения способствует образованию нерастворимых минеральных фаз плутония и урана. Расчет также показал, что основные железистые фазы, как гематит, магнетит и гётит, не сильно подвержены изменению окислительно-восстановительного потенциала.

Литература

1. С. Г. Левина, 'Закономерности поведения ^{90}Sr и ^{137}Cs в озерных экосистемах Восточно-Уральского радиоактивного следа в отдаленные сроки после аварии', 2007.
2. С. Г. Левина, З. П. Земерова, Д. З. Шибкова, В. В. Дерягин, and И. Я. Попова, ' ^{90}Sr и ^{137}Cs в высших водных растениях некоторых водоёмов восточно-уральского радиоактивного следа: видоспецифичность концентрирования', Радиационная биология. Радиозэкология, vol. 46, no. 5, pp. 575–582, 2006.
3. А. В. Носов, А. Л. Крылов, В. П. Киселев, and С. В. Казаков, 'Моделирование миграции радионуклидов в поверхностных водах', Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, 2010.
4. С. В. Казаков, В. П. Киселев, and А. Л. Крылов, 'Моделирование переноса, перераспределения и накопления радионуклидов в водоёмах. Прогнозирование долгосрочного переноса и накопления радионуклидов в речном русле при помощи информационно-моделирующей системы "Кассандра"', in Труды ИБРАЭ РАН, 2009, pp. 241–285.
5. Т. И. Моисеенко и С. Н. Гашев, 'Механизмы устойчивости и изменчивости экосистем в условиях их загрязнения', Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование, no. 12, pp. 17–27, 2011.

544-58, 546.798.22

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Pu(VI)
КАРБОГИДРАЗИДОМ В СРЕДЕ HClO₄****Михальцова И.А.^{1,2}, Федосеев А.М.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Обручева, д.40, стр. 4.² МГУ, Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3;e-mail: mikhaltsovaia@my.msu.ru

Исследована зависимость скорости реакции восстановления шестивалентного плутония карбогидразидом от концентраций реагентов и от температуры. Энергия активации реакции составляет 35,65 кДж/моль. Исследована стехиометрия реакции Pu(VI) с карбогидразидом [(NH₂NH)₂CO] и установлены порядки реакции по реагентам: первый порядок по Pu(VI) и карбогидразиду, порядок по ионам водорода равен -2,52.

The dependence of the rate of reduction of hexavalent plutonium by carbohydrazide on the concentration of reagents and on temperature was studied. The activation energy is 35.65 kJ/mol. The stoichiometry of the reaction of Pu(VI) with carbohydrazide [(NH₂NH)₂CO] was studied and the order in reagents was established: the first order in Pu(VI) and carbohydrazide, the order in hydrogen ions is -2.52.

Одной из актуальной проблем ядерной энергетики является переработка отработавшего ядерного топлива с целью снизить общее количество высокоактивных отходов, а также выделить ценные компоненты, которые в дальнейшем можно использовать для изготовления ядерного топлива. Для возврата в ядерный топливный цикл плутония, образующегося в ходе работы ядерного реактора, используются экстракционные технологии. Карбогидразид ((NH₂NH)₂CO) рассматривается в качестве одного из реагентов, способных восстанавливать плутоний с образованием минимального количества побочных неорганических продуктов. Ранее была изучена реакция восстановления Np(VI) карбогидразидом в растворах HNO₃ [1] и HClO₄ [2]. Была отмечена высокая скорость восстановления Np(VI) до Np(V) при комнатной температуре, была подробно изучена стехиометрия и кинетика этой реакции.

Представлено исследование кинетики восстановления Pu(VI) карбогидразидом в среде HClO₄. Скорость реакции определяли по изменению концентрации Pu(VI) в растворе. Измерение концентрации плутония в растворе проводили при помощи спектрометрии в видимой и инфракрасной областях. Была исследована зависимость скорости реакции от концентрации карбогидразида, плутония и хлорной кислоты, а также влияние температуры.

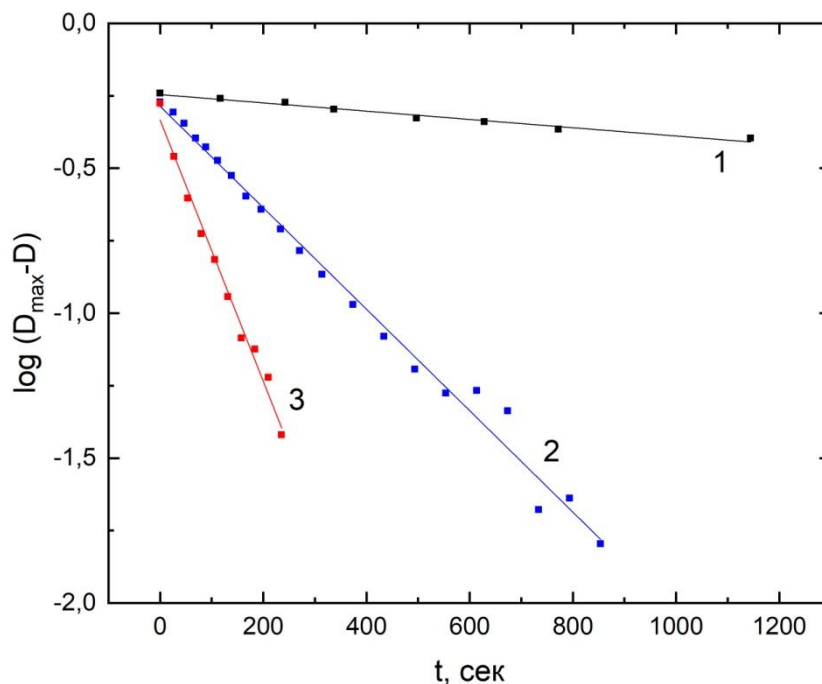


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации карбогидразида. $[\text{HClO}_4] = 0,15 \text{ M}$, $[\text{Pu (VI)}] = 0,001 \text{ M}$, $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]$, моль/л: (1) 0,005, (2) 0,03, (3) 0,05.

Были установлены порядки реакции по всем компонентам, исследована стехиометрия протекающей окислительно-восстановительной реакции. Исследование температурной зависимости позволило установить значение энергии активации, которое составило 35,65 кДж/моль.

Литература

1. Volk, V.I., Marchenko, V.I., Dvoeglazov, K.N., et al., Radiochemistry, 2012, vol. 54, no. 2, pp. 143–148.
2. V. P. Shilov, A. M. Fedoseev, Radiochemistry, 2019, Vol. 61, No. 3, pp. 309–311.

УДК 546.718/.719+548.312/.315

НОВЫЕ ВИДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В НОВЫХ АЗОТ-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ РЕНИЯ И ТЕХНЕЦИЯ¹**Новиков А.П.^{1,2}, Волков М.А.¹, Герман К.Э.¹, Григорьев М.С.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² РУДН, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6e-mail: tony.novickoff@yandex.ru

В работе описан новый тип анион···анионного взаимодействия C–O···Re с карбоксилатной группой в перренате L-гистидиния, другие типы нековалентных взаимодействий и влияние различных факторов на межмолекулярные взаимодействия в структурах Tc(V), Tc(VII) и Re(VII).

The work describes a new type of anion···anion interaction of C–O···Re with the carboxylate group in L-histidinium perrhenate, other types of noncovalent interactions and the influence of various factors on intermolecular interactions in the structures of Tc(V), Tc(VII) and Re(VII).

Молекулы в кристаллах связываются, как правило, за счет невалентных (нековалентных) взаимодействий и понимание роли взаимодействий в соединениях технеция может быть использовано для: прогнозирования поведения радиофармпрепаратов в живых организмах, квантово-химических расчетов (включая открытие новых типов связей) соединений технеция, для разделения перренатов и пертехнетатов. Принято считать, что химия технеция и рения очень схожа, и поведение технеция можно смоделировать рением. Однако в ряде работ показано, что рений и технеций (перренат и пертехнетат-анионы) могут вести себя по-разному в одних и тех же условиях.

В работе были получены и структурно охарактеризованы четыре класса соединений:

Координационные соединения Tc(V) ($[\text{TcO}_2(\text{Im})_4]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где Im = имидазол, $[\text{TcO}_2(2\text{-MeIm})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{TcO}_2(2\text{-MeIm})_4]\text{TcO}_4$);

Соли Tc(VII) и Re(VII) с гуанином ($\text{H}_2\text{Gua}(\text{ReO}_4)_2$, где Gua = гуанин, HGuaReO_4 , HGuaTcO_4);

Соли Tc(VII) и Re(VII) с гистидином (HHisReO_4 , где His = гистидин; HHisTcO_4);

Солей Tc(VII) и Re(VII) с пиразолом ($(\text{Hprz})_2\text{Re}_4\text{O}_{15}$, где prz = пиразол, $(\text{Hprz})\text{ReO}_4$, $(\text{Hprz})\text{TcO}_4$);

В соединениях проведен анализ невалентных взаимодействий методом поверхности Хиршфельда, основанном на анализе полностью уточненной кристаллической структуры со всеми атомами водорода и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-01068.

разбиении кристаллического пространства на области, занимаемые молекулами. 2D развертка объемной поверхности позволила оценить вклад каждого типа коротких контактов в площадь поверхности.

Показано что основную роль в невалентных взаимодействиях соединений Tc(V) и Tc(VII) играют водородные связи, а в соединениях, содержащих ароматический фрагмент, появляются более специфические анион- π , π -стэкинговые и СН- π -взаимодействия. В соединениях с атомами галогенов и халькогенов появляются типичные и уже хорошо описанные галогенные и халькогенные связи.

Впервые были обнаружены анион...анионные (M-O...M) взаимодействия у пертехнетатов и перренатов на примере новых синтезированных и структурно охарактеризованных трех соединений пертехнетата и перрената с катионом гуаниния ($H_2Gua(ReO_4)_2$, $HGuaReO_4$ и $HGuaTcO_4$). В случае соединения с однократно протонированным гуанином впервые найдено новое необычное анион...анионное взаимодействие, при котором атом металла одного тетраоксид-аниона связан с атомом кислорода другого и наоборот. Предложено называть новый тип взаимодействий: «двойной замок». В работе показано, что впервые описанный анион $Re_4O_{15}^{2-}$ существует только в *cis*-конформации, что, по-видимому, связано с наличием внутримолекулярных $Re...O$ стабилизирующих невалентных взаимодействий, характерных для молекул подобной геометрии.

В перренате L-гистидиния впервые описан новый тип анион...анионного взаимодействия C-O...Re с карбоксилатной группой с расстоянием $O...Re$ 2.97 Å. Этот тип взаимодействия был обнаружен нами (но не обсуждался авторами публикаций) в других соединениях Re и Mn, но он отсутствует для Tc. Работа демонстрирует важность слабых нековалентных связей для структур образующихся соединений, даже с идентичным строением и открывает возможность разделения близких элементов (таких как Tc и Re).

УДК 542.61:543.572.3:544–971.2

**РАДИАЦИОННАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ
АЦЕТОГИДРОКСАМОВУЮ КИСЛОТУ****Объедков А.С.^{1,2}, Белова Е.В.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9, стр. 1
e-mail: Arseniyobedkov@yandex.ru

Исследованы параметры экзотермических процессов в необлученных и облученных растворах состава 12,5 и 29,2 г/л АГК в 3 и 7 моль/л HNO₃ соответственно. Определены значения температур начала реакций и её зависимость от дозы облучения в условиях сканирующей и адиабатической калориметрии.

The parameters of exothermic processes in unirradiated and irradiated solutions of 12,5 and 29,2 g/L АНА in 3 and 7 mol/L HNO₃ have been studied. The values of reaction onset temperatures and its dependence on the irradiation dose were determined under scanning and adiabatic calorimetry conditions.

В современной технологии переработки отработавшего ядерного топлива с целью изменения валентности и комплексообразования плутония и нептуния для уменьшения их распределения в органической фазе применяет ацетогидроксамовую кислоту (АГК). Для обеспечения безопасных условий проведения процессов необходима информация о радиационно-термической стабильности азотнокислых растворов АГК.

Изучали необлученные и облученные растворы состава 12,5 и 29,2 г/л АГК в 3 и 7 моль/л HNO₃, соответственно. Облучение проводили до доз 100, 250 и 500 кГр на линейном ускорителе LINS-02-500.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе STA 449 F5 Jupiter (Netzsch) в герметизируемых тиглях из хром-никелевой стали при скорости нагрева 2°C/мин определяли температуру начала протекания экзотермического процесса (T_{ст}, °C) и удельный тепловой эффект реакции (Q_{уд}, Дж/г).

Методом адиабатической калориметрии на приборе ММС 274 Nexus (Netzsch) получали: температуру начала экзотермической реакции в адиабатическом режиме (T_{ст.ад.}, °C); температуру саморазогрева реакционной системы с учётом коэффициента инерции (ΔT_{phi}, °C); рост давления за счёт реакции (ΔP, бар).

В условиях линейного нагрева установлено, что экзотермические реакции в необлученных растворах АГК в 3 и 7 моль/л HNO₃ протекают при температурах 66-67°C с удельным тепловыделением не превышающем 50 Дж/г. Для облученных растворов АГК переход начала экзотермической

реакции в область высоких температур происходит после 100 кГр в 3 моль/л HNO_3 и 250 кГр в 7 моль/л HNO_3 .

В адиабатических условиях экзотермические процессы в азотнокислых растворах АГК протекают при температурах 60°C (3 моль/л HNO_3) и 42°C (7 моль/л HNO_3). Для растворов АГК в 3 и 7 моль/л HNO_3 скачки температуры составляют 72,1 и 22,1°C, соответственно. При облучении растворов не происходит изменения области протекания реакции. Однако в азотнокислом растворе АГК в 7 моль/л HNO_3 при облучении до дозы 500 кГр не протекают экзотермические процессы.

В условиях закрытой и адиабатической систем были получены термические характеристики экзотермических процессов в необлученных и облученных азотнокислых растворах АГК в 3 и 7 моль/л. Установлена зависимость между дозой облучения и параметрам реакций.

УДК 579.8.017.7(571.1./5)

**АНАЛИЗ МИГРАЦИИ УРАНА В ВЕРХНИХ ВОДОНОСНЫХ
ГОРИЗОНТАХ ВБЛИЗИ ХРАНИЛИЩ РАО С УЧЕТОМ
БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО ФАКТОРА****Попова Н.М.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: nm.popova.ipce.ras@gmail.com*

В работе рассмотрены основные биогеохимические особенности, влияющие на иммобилизацию урана. Были произведены расчеты долговременной миграции радионуклида вблизи места загрязнения с учетом влияния активности микробиоты. Приведена модель миграции в колоночной системе.

This research describes the role of fundamental biogeochemical factors in the uranium immobilization. The migration patterns of radionuclides in close proximity to contaminated areas were analyzed, while also considering the profound impact of microbiota activity. A migration model within a columnar system was proposed.

Длительная эксплуатация наземных хранилищ урановых шламов, построенных в середине XX века, приводит к нарушению инженерных барьеров безопасности и выбросу компонентов отходов в грунтовые воды. На миграцию урана в подземных водах влияют различные физические, химические и гидродинамические факторы, а также минеральный состав окружающей почвы и концентрация компонентов отходов. Внесение микрокомпонентов отходов активизирует аборигенные микроорганизмы, что приводит к значительным изменениям физико-химических свойств водоносного горизонта. Микробные процессы могут создавать восстановительные условия за счет потребления окислителей, усиливать иммобилизацию почвы за счет образования биопленок и генерировать аутигенные минеральные фазы. Кроме того, некоторые микроорганизмы обладают способностью превращать уран в менее растворимые диоксиды.

В настоящем исследовании мы оценили изменение способности горных пород к иммобилизации до и после биообрастания и изучили распределение основных фаз урана с помощью последовательного выщелачивания. Установлено, что микробное биообрастание увеличивает иммобилизацию урана в среднем на 30-50% и существенно увеличивает долю прочно фиксированных фаз. Основной механизм иммобилизации урана включает образование сульфидов железа (таких как пирит и макинавит) и аморфного железа в результате растворения специфических фаз железа (включая гетит и гематит). Результаты лабораторных исследований послужили основой для комплексной модели миграции урана, учитывающей биогеохимические факторы.

УДК 544.58

ПОЛУЧЕНИЕ $^{94\text{M}}\text{Tc}$ В ЖИДКОСТНОЙ МИШЕНИ ПРОТОННОГО УСКОРИТЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА РФЛП

Румянцев А.С.¹, Сильченков А.В.¹, Герман К.Э.².

¹ НМИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева, Россия, 121552, г. Москва, Рублёвское шоссе 135

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

e-mail: lenovonotforgot@gmail.com

Изотоп технеция $^{94\text{M}}\text{Tc}$ представляет интерес для радионуклидной диагностики. Чтобы исследовать возможность его получения, была проведена серия облучений водного раствора гептамолибдата протонами энергией 11 МэВ. Результаты проанализированы на γ -спектрометре. Получена выраженная спектральная линия 511 кэВ.

The technetium isotope $^{94\text{M}}\text{Tc}$ is of interest for radionuclide diagnostics. To investigate the possibility of its preparation, a series of irradiations of an aqueous solution of heptamolybdate with protons with an energy of 11 MeV was carried out. The results were analyzed on a γ -spectrometer. A pronounced spectral line of 511 keV was obtained.

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) в настоящее время является передовым методом радионуклидной диагностики, используемой в онкологии, кардиологии, неврологии. Для расширения спектра используемых радиофармпрепаратов (РФП), чтобы повысить количество диагностических услуг, предложено получение позитрон-излучающего изотопа технеция $^{94\text{M}}\text{Tc}$ на протонных ускорителях низких энергий (8-13 МэВ) медицинского назначения.

Данный изотоп обладает оптимальными для использования в РФП ядерно-физическими характеристиками, такими как коэффициент ветвления позитронов 72% и период полураспада 52 мин [1]. Его наработка проходит по ядерной реакции $^{94}\text{Mo}(p,n)^{94\text{M}}\text{Tc}$, которая характеризуется высоким выходом из мишени до 2000 МБк/ $\mu\text{Ач}$ и низким содержанием изотопной примеси ^{94}Tc менее 6% при использовании чистого ^{94}Mo [1]. Поэтому $^{94\text{M}}\text{Tc}$ нашёл применение в зарубежной практике, например $^{94\text{M}}\text{Tc}$ -технетрил применяется для визуализации распределения агента перфузии миокарда вместо ^{82}Rb и $^{13}\text{NH}_4$, которые имеют значительно меньшие периоды полураспада [2-3]. Широкий потенциал использования $^{94\text{M}}\text{Tc}$ обусловлен возможностью использования уже существующих коммерческих наборов, предназначенных для изготовления РФП из генераторного $^{99\text{M}}\text{Tc}$ -пертехнетата, например Cardiolite [4].

Цель настоящей работы продемонстрировать возможность получения $^{94\text{M}}\text{Tc}$ в жидкостной мишени медицинского циклотрона Siemens RDS 111 (энергия 11 МэВ), облучая водный раствор молибдена природного изотопного состава в виде гептамолибдата аммония [5]. Эксперименты проводились с использованием мишенного устройства,

предназначенного для наработки радионуклида ^{13}N и оснащённого системой компенсации избыточного внутримышечного давления.

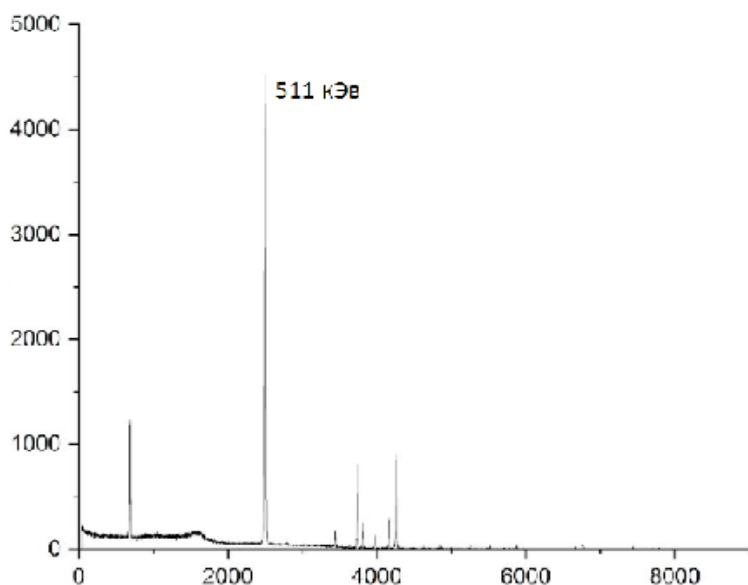


РИС. 1. γ -СПЕКТР

Результаты облучения спустя несколько часов исследовались на γ -спектрометре и показали наличие выраженной γ -линии 511 кЭв, что соответствует аннигиляционному γ -кванту. Полученные данные подтверждают наличие позитрон-излучающего изотопа технеция $^{94\text{m}}\text{Tc}$.

В работе продемонстрирована принципиальная применимость штатного мишенного устройства с незначительными модификациями и достаточно высокий выход целевого радионуклида, позволяющий вести работы по выделению $^{94\text{m}}\text{Tc}$ из облучённого раствора для дальнейшего синтеза РФП.

Литература

1. Qaim Syed M. «Production of High Purity $^{94\text{m}}\text{Tc}$ for Positron Emission Tomography Studies» // Nuclear Medicine & Biology. 2000. Vol. 27. С. 323–328.
2. Kovács Z. «Other Technetium Isotopes: $^{94\text{m}}\text{Tc}$ as a Potential Substitute in Positron Emission Tomography Investigations». // Technetium-99m Pharmaceuticals. Preparation and Quality Control in Nuclear Medicine. Берлин: Издательство Springer, 2006. С.151–153
3. Charles K. Stone, Bradley T. Christian «Technetium $^{94\text{m}}$ -labeled methoxyisobutyl isonitrile: Dosimetry and resting cardiac imaging with positron emission tomography». // Journal of Nuclear Cardiology. 1994. Vol 1 №5. С. 425-433.
4. Szajek L.P., Der M., Dive J., Huang B.X., Plascjak P. and Eckelman W.C. «Production and radioassay of Tc- $^{94\text{m}}$ for PET studies» // Radiochimica Acta. 2003. Vol. 91. С. 613–616.
5. Hoehr C. Stone, Morley T. Buckley K. Trinczek M., Hanemaayer V., Schaffer P., Ruth T., Benard F. «Radiometals from liquid targets: $^{94\text{m}}\text{Tc}$ production using a standard water target on a 13 MeV cyclotron». // Applied Radiation and Isotopes. 2012. Vol 70. С. 2308-2312.

УДК 546.791+546.795+546.798

**ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ИОНОВ
Th(IV), Np(IV), NpO₂(+), UO₂(2+) В ПЕРРЕНАТНЫХ СРЕДАХ
С ТЕТРАБУТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ МЕТОДАМИ
РЕНТГЕНСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА,
ЭКСТРАКЦИИ И UV-СПЕКТРОСКОПИЕЙ**

Сиволап А.А., Федосеев А.М.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: sivolapalina@mail.ru*

В настоящей работе исследовано комплексообразование перренатов IV, V и VI-валентных актинидов с тетрабутилдигликольамидом. Для оценки комплексообразования в растворе использовали методы UV-спектроскопии и экстракции. Структуры комплексов, выделенных в кристаллическом виде, определены методом РСА.

In the present work, the complexation of IV, V and VI-valent actinides perrenates with tetrabutyl diglycolamide was investigated. UV-spectroscopy and extraction methods were used to evaluate the complexation in solution. The structures of the complexes isolated in crystalline form were determined by X-ray.

В последние годы довольно широко изучаются разного рода органические соединения, которые могут быть использованы для выделения и разделения f-элементов. На данный момент довольно широко изучено взаимодействие диамидов дикарбоновых кислот с различными актинидами. Тетрабутилдигликольамид (TBDGA) – один из перспективных представителей этого класса. Для применения в лабораторной практике наиболее актуальной задачей было изучение взаимодействия в азотнокислых растворах, но исследование комплексообразования некоторых валентных форм в растворах азотной кислоты связано с определенными трудностями. В среде 1 М HNO₃ Np(IV) не устойчив и медленно окисляется нитрат-ионами даже при комнатной температуре. Известно, что для 1 М HCl окисление происходит очень медленно кислородом воздуха и для 1 М H₂SO₄ не происходит вовсе. Np(VI) в растворах довольно устойчив, однако в горячей 1 М HCl может восстанавливаться с заметной скоростью. Для нас довольно интересным представляется изучение поведения актинидов в различных степенях окисления с нейтральным некомплексобразующим противоионом. В качестве подобного объекта исследований намного чаще рассматривают перхлораты, нас же заинтересовали похожие, но менее изучаемые перренаты актинидов.

В ходе работы были получены кристаллические соединения комплексов перренатов Th(IV), Np(IV), Np(V), U(VI), структуры которых исследованы методом РСА.

Нами было исследовано комплексообразование перренатов актинидов в различных валентных формах при экстракции их TBDGA в смеси *n*-додекана с деканолом-1 (об. отн. 90 : 10, DD+Dec-1). На первом этапе была получена изотерма экстракции HReO_4 . При концентрации кислоты в равновесной водной фазе, равной 0,5 М, наблюдалось заполнение 40 % емкости экстрагента. Таким образом, можно предположить, что в системах с HReO_4 будет наблюдаться значительная конкурирующая экстракция кислоты. Была получена зависимость коэффициента распределения (D) Np(V) при экстракции его TBDGA в DD+Dec-1 от концентрации HReO_4 в равновесной водной фазе. График указанной зависимости имел ярко выраженный максимум при концентрации кислоты в рафинате, равной 0,4 М, что связано с конкурирующей экстракцией ренийевой кислоты. Начальный участок зависимости линеаризовался в логарифмических координатах, было определено соотношение $\text{Np(V)} : [\text{ReO}_4]^-$ в экстрагируемом соединении, равное 1 : 1, что свидетельствует об отсутствии кислоты в составе экстрагируемого соединения. Также была получена зависимость коэффициента распределения Np(V) от концентрации TBDGA в равновесной органической фазе. График зависимости линеаризовался в логарифмических координатах, было получено соотношение $\text{Np(V)} : \text{TBDGA}$ в экстрагируемом соединении, равное 1 : 3. В экстракционных системах с TBDGA в DD+Dec-1 и Np(IV) наблюдалось образование третьей фазы, что не позволило получить данные о составе экстрагируемого соединения. Была получена зависимость коэффициента распределения U(VI) от концентрации HReO_4 в равновесной водной фазе при экстракции TBDGA в DD+Dec-1. График зависимости линеаризовался в логарифмических координатах, было получено соотношение $\text{U(VI)} : [\text{ReO}_4]^-$ в экстрагируемом соединении, равное 1 : 2, что также свидетельствует об отсутствии HReO_4 в экстрагируемом соединении. График зависимости коэффициента распределения U(VI) от концентрации TBDGA в равновесной органической фазе линеаризовался в логарифмических координатах, было определено соотношение $\text{U(VI)} : \text{TBDGA}$ в экстрагируемом соединении, равное 1 : 2.

Для изучения комплексообразования в растворе было проведено спектрофотометрическое титрование в ацетонитриле. Стоит отметить, что для Np(V) и в растворе было получено молярное отношение $\text{NpO}_2^+ : \text{L} = 1 : 2$, что не характерно для пятивалентного нептуния. Титрование раствора уранила дало молярное отношение $\text{UO}_2^{2+} : \text{L} = 1 : 2$. Для четырехвалентного нептуния же мы наблюдали ступенчатое комплексообразование. Были получены соотношения $\text{Np(IV)} : \text{L} = 1 : 1$, $\text{Np(IV)} : \text{L} = 1 : 2$ и $\text{Np(IV)} : \text{L} = 1 : 3$.

УДК 544.58

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ СПИРТОВЫХ СРЕДАХ

Собенин Д.В.¹, Орличеня В.В.², Соловов Р.Д.²

¹ РТУ МИРЭА, Россия 119571, г. Москва, проспект Вернадского, д.86;

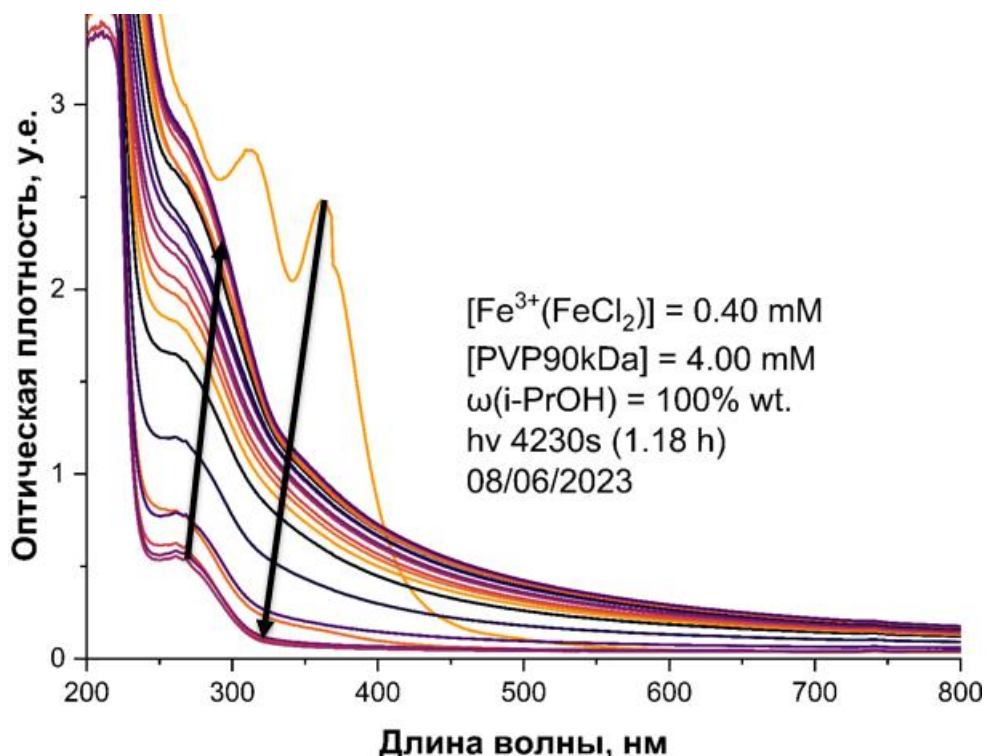
² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: sackjoj01@gmail.com

Фотохимическим методом получены наночастицы железа. Исследована зависимость их размера от различных факторов. Методом рентгенофлуоресцентного анализа доказана нулевая степень окисления. Проведён синтез в различных спиртах. Доказано, что лучшим стабилизатором в синтезе наночастиц является поливинилпирролидон.

Iron nanoparticles were obtained by photochemical method. The dependence of their size on various factors – length of hydrocarbon chain of alcohol and concentrations of precursors – was investigated. Zero degree of oxidation was proved by X-ray fluorescence analysis. Synthesis in different alcohols was carried out. It is proved that the best stabilizer in the synthesis of nanoparticles is polyvinylpyrrolidone.

Нульвалентные наночастицы железа потенциально могут применяться в таких областях, как катализ, биотехнологии, очистка воды, медицина, а также во многих других сферах. Однако, на данный момент существует мало способов их получения.



Синтез наночастиц железа затруднён тем фактом, что они подвергаются окислению в присутствии воздуха, и получать их приходится в вакууме. Множество исследователей в своих статьях утверждали, что получали нульвалентные наночастицы, однако не приводили тому никаких доказательств. В связи с этим был предложен метод их получения и доказательство их нулевой степени окисления.

В данной работе рассматривается получение наночастиц в различных спиртах – метаноле, этаноле, пропаноле, изопропаноле и н-бутаноле. Выявлена зависимость размера наночастиц от используемого растворителя и концентрации прекурсоров, а также влияние растворителя на скорость фотохимической реакции.

Ход реакции отслеживался спектрофотометрическим методом, а размеры наночастиц регистрировались методом фотонной корреляционной спектроскопии.

Экспериментально выявлена зависимость размера наночастиц от различных факторов. Наличие воды в растворителе негативно сказывается на скорости данной реакции. Наиболее быстро реакция протекает в изопропиловом спирте, что, возможно, связано с большей стабильностью образующегося в результате фотолиза радикала. Также быстро реакция протекает в пропиловом спирте, однако в процессе синтеза в пропаноле выделяется неизвестный продукт. Также было выяснено, что лучшим стабилизатором в синтезе наночастиц железа является поливинилпирролидон. Нулевая степень окисления образующихся наночастиц была доказана с помощью реакций с железом (III) и метилвиологеном, а также методом рентгенофлуоресцентного анализа.

УДК 543.544

**ПОДБОР ИМИТАТОРОВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ
Тb-161 ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ ГАДОЛИНИЕВЫХ МИШЕНЕЙ
МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Фадеева А.В.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: annafadeeva53@gmail.com*

В работе исследована возможность моделирования Тb-161 при разделении системы Тb-Gd методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии с элюентами на основе ДТПА и лимонной кислоты. В качестве имитатора Тb-161 предложен Am-241.

In this study, we examined the feasibility of modelling Tb-161 separation from the Tb-Gd system by displacement complexing chromatography using eluents containing DTPA and citric acid. To simulate the behaviour of Tb-161, we suggested using Am-241 as a imitator.

Тb-161 - перспективный для применения в ядерной медицине изотоп, рассматривается как аналог ныне применяемому Lu-177. Тb-161 и Lu-177 обладают близкими ядерно-физическими и химическими свойствами. Кроме того, Тb-161 испускает Оже-электроны и электроны конверсии, что делает его наиболее перспективным для применения в таргетной терапии [1].

В лабораторной практике при необходимости проведения серии экспериментов для подбора наилучших условий разделения существенную сложность представляет использование короткоживущих изотопов с высокой удельной активностью. Доставка облученных мишеней от места облучения до места проведения экспериментов по разделению смеси, растворение мишеней, проведение анализа после эксперимента занимают сопоставимое время по сравнению с периодом полураспада исследуемого изотопа. В связи с этим предлагается подобрать имитатор для короткоживущего Тb-161 для моделирования разделения смеси Тb-Gd в лабораторных условиях.

В качестве имитаторов в процессах разделения рассматриваются пары элементов, коэффициент разделения которых стремится к единице.

В представленной работе в качестве имитатора Тb-161 в процессах разделения смеси Тb-Gd методом ВКХ с элюентами на основе ДТПА и лимонной кислоты предложен Am-241.

Коэффициент разделения в таком случае можно представить как:

$$\alpha = K_{Tb-Am} \times \frac{1 + [A]K_{AmA} + [H][A]K_{AmHA} + [Cit]K_{AmCit}}{1 + [A]K_{TbA} + [H][A]K_{TbHA} + [Cit]K_{TbCit}},$$

где K_{Tb-Am} - константа обмена пары Тb-Am; $[H]$ - концентрация ионов водорода; $[A]$ - концентрация иона ДТПА; $[Cit]$ - концентрация цитрат-

иона; K_{AmA} , K_{TbA} , K_{AmCit} , K_{TbCit} - константы устойчивости комплексов состава AmA, TbA, AmCit и TbCit соответственно; K_{AmHA} , K_{TbHA} - ступенчатые константы устойчивости протонированных комплексов Am и Tb соответственно [2].

Таким образом, варьируя состав элюента, можно добиться значений коэффициента разделения близких к единице.

Результаты разделения согласуются с теоретическим предположением о том, что коэффициент разделения пары Tb-Am в описанных условиях близок к единице.

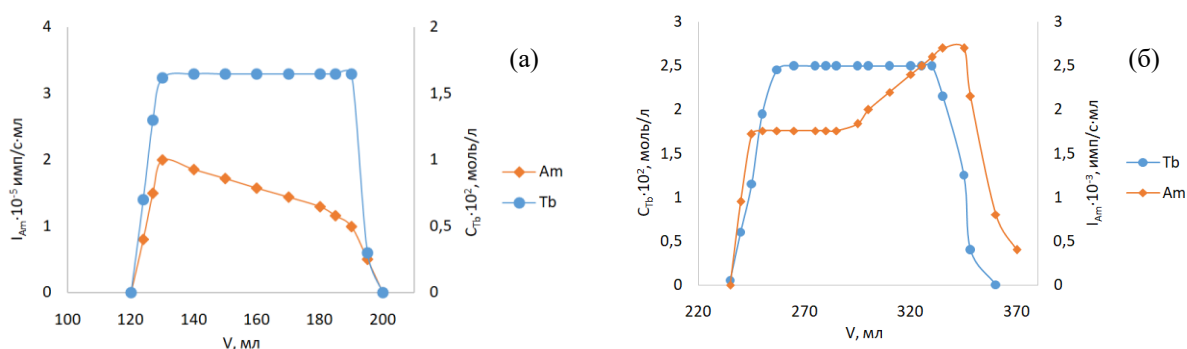


Рис. 1. Разделение Tb и Am, (а) - 0,025 моль/л ДТПА, КУ-2 в Ni-форме; (б) - 0,025 моль/л ДТПА, 0,025 моль/л лимонной кислоты, КУ-2 в Ni-форме

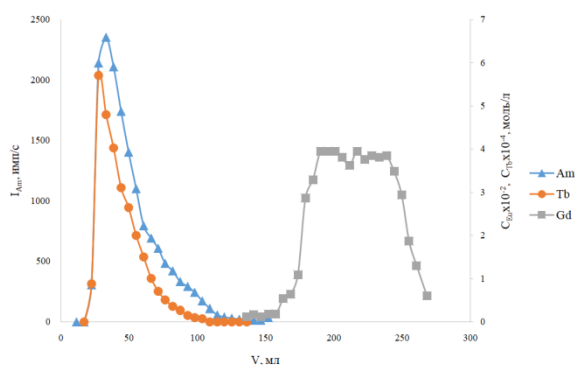


Рис. 2. Разделение модельного раствора Am-Tb-Gd 0.05 моль/л ДТПА, 0.0052 моль/л лимонной кислоты, КУ-2 в Ni-форме

Таким образом, согласно проведенному исследованию, в процессе моделирования разделения пары Tb-Gd методом ВКХ с элюентами на основе ДТПА с добавкой лимонной кислоты возможно использование Am, как имитатора Tb в связи с близким к единице коэффициентом разделения.

Литература

1. Silvia Lehenberger, Christoph Barkhausen, Susan Cohrs, [etc] // Nuclear medicine and biology. 2018. V. 38. №6. P. 917-924.
2. Харитонов О.В. Дис. ...д. хим. наук. М.: ИФХЭ РАН, 2016.

УДК 542.61

**О ПРИЧИНАХ УВЕЛИЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ ПАРЫ Am(III)/Cm(III)
ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ИХ ДИГЛИКОЛЬАМИДАМИ
ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ¹**

Шаров В.Э., Костикова Г.В., Григорьев М.С., Федосеев А.М.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
email: sharov.vladislav.4444@gmail.com*

Исследован состав экстрагируемых соединений, образующихся при экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамидом в толуоле, бензоле и хлороформе из азотнокислых растворов. Детально изучена экстракция указанных элементов N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамидом в смеси n-додекана с деканолом-1 из хлоридных сред.

The compositions of the compounds formed during the solvent extraction of Eu(III), Am(III) and Cm(III) by N,N,N',N'-tetrabutyl diglycolamide in toluene, benzene and chloroform from the nitric acid solutions were determined. The solvent extraction of the listed elements by N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide in the mixture of n-dodecane and decanol-1 from the chloride media was studied in detail.

Дигликольамиды, содержащие липофильные заместители при амидных фрагментах проявляют высокую селективность к катионам трехвалентных актинидов и могут быть использованы в качестве экстрагентов для извлечения указанных элементов из жидких радиоактивных отходов. Ранее нами была изучена экстракция Eu(III), Am(III) и Cm(III) N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамидом (TBDGA) в различных разбавителях из азотнокислых растворов [1; 2]. В ходе данного исследования было показано, что повышение концентрации HNO₃ в равновесной водной приводит к резкому увеличению коэффициента разделения (β) пары Am(III)/Cm(III).

С целью определения причины данного явления нами были детально исследованы зависимости коэффициентов распределения (D) Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции их TBDGA в бензоле, хлороформе и толуоле. Данные разбавители были выбраны, так как в экстракционных системах на их основе наблюдалась наименьшая конкурирующая экстракция кислоты. Было показано, что для всех исследованных разбавителей в состав экстрагируемых соединений в случае Eu(III) и Am(III) входит 4 нитрат-аниона, а в случае Cm(III) – только 3. Таким образом, в образовании

¹ 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.

экстрагируемых комплексов европия и америция участвует 1 молекула HNO_3 , что не наблюдается для кюрия. Указанное явление может служить причиной резкого увеличения экстрагируемости Am(III) по сравнению с Cm(III) с ростом концентрации кислоты в равновесной водной фазе.

На следующем этапе нами была исследована экстракция Eu(III) , Am(III) и Cm(III) из солянокислых растворов N,N,N',N' -тетраоктилдигликольамидом (TODGA) в смеси *n*-додекана с деканолом-1 (об. отн. 90:10, DD+Dec-1). Были получены зависимости коэффициентов распределения указанных элементов от концентрации HCl в равновесной водной фазе. Установлено, что в состав экстрагируемых соединений для всех трех металлов входит 1 молекула соляной кислоты. Также были определены соотношения M(III):TODGA в экстрагируемых соединениях, равные 1:2 во всех случаях. Получены зависимости коэффициентов распределения Eu(III) , Am(III) и Cm(III) при экстракции их TODGA в DD+Dec-1 из 2,5 М HCl и вычислены тепловые эффекты реакций экстракции.

С целью определения влияния природы высаливателя на экстракцию Eu(III) , Am(III) и Cm(III) TODGA в DD+Dec-1 были получены зависимости коэффициентов распределения указанных элементов от концентрации хлорид-ионов в равновесной водной фазе при извлечении их из растворов LiCl , NaCl , CaCl_2 и AlCl_3 . Показано, что в экстракционных системах с хлоридом лития наблюдается участие молекулы HCl в образовании экстрагируемого соединения для Eu(III) и Am(III) . Одновременно с этим происходит резкое увеличение $\beta[\text{Am(III)}/\text{Cm(III)}]$ с ростом концентрации хлорид-ионов в равновесной водной фазе.

Выделено в кристаллическом виде и охарактеризовано методом PCA соединение $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ с N,N,N',N' -тетраэтилдигликольамидом (TEDGA), имеющее состав $[\text{Am}(\text{TEDGA})_3][\text{Am}(\text{NO}_3)_6]$.

Литература

1. Шаров В.Э., Костикова Г.В. // Радиохимия. – 2023. – Т. 65. – № 1. – С. 47-53.
2. Шаров В.Э., Костикова Г.В. // Радиохимия. – 2023. – Т. 65. – № 5. – С. 418-426.

УДК 543.572.3, 543.574

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТРИБУТИЛФОСФАТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ

Шеламов К.В., Родин А.В.

*ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,
Россия, 107140, г. Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5
e-mail: shelamov@secnrs.ru*

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии исследованы экзотермические эффекты, сопровождающие термическое разложение твердого экстрагента на основе трибутилфосфата, насыщенного азотной кислотой. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии определены газообразные продукты разложения ТВЭКС-ТБФ при атмосферном давлении.

The exothermic effects occurring during the thermal decomposition of levextrel tributyl phosphate with nitric acid were investigated by differential scanning calorimetry method. Gaseous compounds formed during the thermal decomposition of levextrel TBP at atmospheric pressure were determined by gas chromatography-mass spectrometry method.

Процессы по переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), в которых применяются экстракционные методы, являются потенциально взрывоопасными в случаях нарушений нормальной эксплуатации, так как реакция азотной кислоты с органическими соединениями может сопровождаться активным тепловыделением. Для повышения безопасности и эффективности процессов переработки ОЯТ в настоящее время разрабатываются новые материалы, одними из которых являются твердые экстрагенты на основе трибутилфосфата (ТВЭКС-ТБФ). Эти материалы сочетают в себе преимущества жидкостной экстракции и ионного обмена и могут рассматриваться к применению в технологических процессах. Целью данной работы является исследование термической стабильности ТВЭКС-ТБФ.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы процессы, протекающие при нагреве ТВЭКС-ТБФ, насыщенного 37 % азотной кислотой, при атмосферном давлении. В диапазоне температур 150 – 190 °С наблюдается экзотермический эффект величиной 24 ± 2 Дж/г, сопровождаемый потерей массы образца 10 %. Данный экзотермический эффект связан с образованием бутилнитрата.

При исследовании ТВЭКС-ТБФ, насыщенного раствором имитатором на основе 37 % азотной кислоты, в которой содержались такие элементы, как уран, церий, рений, неодим, цирконий, цезий и ряд других, наблюдался экзотермический эффект величиной 20 ± 5 Дж/г в диапазоне температур 140 – 180 °С, а также ряд эндотермических эффектов в диапазонах температур 200 – 240, 270 – 320 и 330 – 420 °С, величина которых составляет 34 ± 11 , 32 ± 9 , 161 ± 52 Дж/г соответственно. В диапазоне температур 200 – 320 °С протекает пиролиз трибутилфосфата

и разложение образующихся продуктов, в диапазоне температур 330 – 420 °С разрушается стирол-дивинилбензольная матрица твердого экстрагента.

С целью изучения влияния содержания урана в образце ТВЭКС-ТБФ, насыщенном 37 % азотной кислотой, дополнительно проводились исследования, по результатам которых отмечено увеличение величины экзотермического эффекта до 34 ± 1 Дж/г в диапазоне температур 150 – 190 °С, что указывает на взаимодействие ТВЭКС-ТБФ с экстрагированным уранил-нитратом.

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии установлено выделение следующих газообразных продуктов разложения образца ТВЭКС-ТБФ:

- бутилнитрата: в диапазоне температур 100 – 260 °С;
- бутилнитрита, бутаналя, бутановой кислоты, бутилового эфира муравьиной кислоты, 1-нитробутана: в диапазоне температур 160 – 280 °С;
- бутанола-1: в диапазоне температур 160 – 320 °С;
- дибутилового эфира, бутена-1: в диапазоне температур 220 – 350 °С;
- продуктов разложения стирол-дивинилбензольной матрицы: в диапазоне температур 350 – 500 °С, основными из которых являются: стирол, этилбензол, толуол и ряд других.

Методом ДСК исследованы тепловые эффекты, возникающие при нагреве ТВЭКС-ТБФ, насыщенного 37 % азотной кислотой, в изохорных условиях. Нагрев сопровождался экзотермическим эффектом величиной 755 ± 35 Дж/г в диапазоне температур 100 – 240 °С. Отмечено значительное увеличение величины тепловыделения по сравнению с экспериментами при атмосферном давлении, а также уменьшение температуры начала протекания экзотермических процессов, что преимущественно связано с взаимодействием ТБФ с азотной кислотой.

При исследовании ТВЭКС-ТБФ, насыщенного раствором имитатором на основе 37 % азотной кислоте, наблюдалось увеличение величины тепловыделения в диапазоне температур 100 – 240 °С до 835 ± 32 Дж/г, что подтверждает взаимодействие нитратов металлов с ТВЭКС-ТБФ.

На основании исследований сделан вывод об отсутствии высокоинтенсивных экзотермических процессов при нагреве ТВЭКС-ТБФ, насыщенного 37 % азотной кислотой, при атмосферном давлении. Определены газообразные соединения, выделяющиеся при термическом разложении ТВЭКС-ТБФ. При этом нагрев ТВЭКС-ТБФ, насыщенного раствором имитатором, в изохорных условиях сопровождается значительно большим тепловыделением, что указывает на активное окисление образца твердого экстрагента присутствующей азотной кислотой и нитратами.

**СЕКЦИЯ
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

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

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

УДК 544.653.3

НОСИТЕЛИ ДЛЯ СИНТЕЗА ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ТОКООБРАЗУЮЩИХ РЕАКЦИЙ В ЩЕЛОЧНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ¹

Вернигор И.Е., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.

Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,
Россия 119071, Москва Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: msnovinna@gmail.com

Синтезированы моноплатиновые катализаторы, со сниженным содержанием Pt, на различных носителях. Показано, что с увеличением электрохимически активной поверхности носителя возрастает активность катализатора в реакции окисления водорода и восстановления кислорода в щелочном электролите.

Monoplatinum catalysts with reduced Pt content were synthesized on various supports. It has been shown that an increase in the electrochemically active surface of the support leads to an increase in the activity of the catalyst in the reaction of hydrogen oxidation and oxygen reduction in an alkaline electrolyte.

Платина, нанесенная на дисперсный носитель, остается наиболее используемым катализатором как для реакции восстановления кислорода (РВК), так и окисления водорода (РОВ). Выбор материала носителя является одной из первоочередных задач, поскольку они в значительной степени влияют на активность, стабильность и стоимость электрокатализаторов, а значит и ТЭ в целом [1]. В качестве носителей, наибольшее внимание уделяется углеродным материалам, оксидам и сульфидам переходных металлов. В качестве критерия при выборе носителя использовали величину его электрохимически активной поверхности ($S_{ЭАП}$), определенную по количеству электричества, пошедшего на зарядку поверхности.

Целью работы являлось установление влияния типа носителя на активность моно- и биметаллических платиносодержащих катализаторов в РВК и РОВ. Были выбраны носители ($S_{ЭАП}$, Кл/г): УНТ, обработанные в NaOH (75) и оксиды: Ni_2O_3 (26) и MnO_2 (11), а также MoS_2 (15).

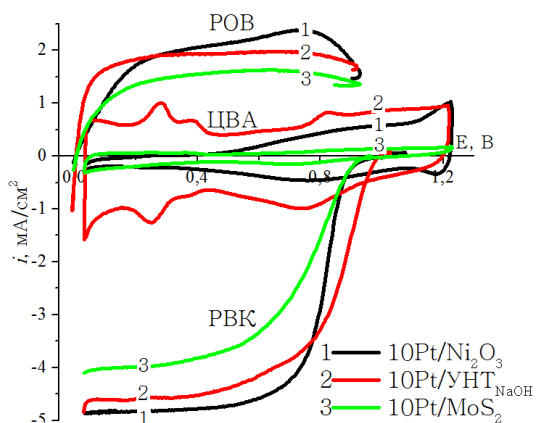


Рис.1. ЦВА (Ar, 50 мВ/с, 0 об/мин) и поляризационные кривые РВК и РОВ, записанные на исследуемых катализаторах (указано на рисунке) в 0.1М КОН; 5 мВ/с, 1500 об/мин, 20 °С, O_2 , 100 мкг кат/см².

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 23-73-00063.

Показана прямая зависимость активности носителей (значения потенциала полувольты) в РВК от величины $S_{ЭАП}$, которая возрастает в ряду: $MnO_2 < MoS_2 < Ni_2O_3 < УНТ_{NaOH}$. Полученные данные согласуются с величинами электропроводностей материалов. MnO_2 и MoS_2 характеризуются крайне низкой электропроводностью 10^{-5} - 10^{-6} См/см, Ni_2O_3 является полупроводником, $УНТ_{NaOH}$ характеризуются достаточно высокой электропроводностью (0.234 См/см). В РОВ изученные носители не активны.

На ЦВА для Pt -катализаторов, синтезированных на оксидах Ni и Mo, характерные для платины пики адсорбции/десорбции $H_{адс}$ отсутствуют (рис.1.). Их отсутствие для Pt/ Ni_2O_3 согласуется с результатами [2], где показано, что $S_{ЭАП}$ Pt снижается с увеличением массы $Ni(Ni_2O_3)$, за счет перекрывания платины оксидом.

Активность в РВК и РОВ катализаторов, содержащих Pt ~10 мас.%, коррелирует с $S_{ЭАП}$ носителей. Наибольшей активностью в этих реакциях характеризуется Pt/ $УНТ_{NaOH}$.

В РОВ относительно высокая активность Pt/ Ni_2O_3 , сопоставимая с PtNi/ $УНТ_{NaOH}$ и Pt/ $УНТ_{NaOH}$, при отсутствии характерной для платины области адсорбции/десорбции водорода, может быть связана с гидрофильными свойствами оксида (Ni_2O_3). Данное предположение подтверждается тем, что биметаллический катализатор [2], демонстрирует высокую активность, за счет большой гидрофильной поверхности (по данным метода эталонной контактной порометрии), обеспечивающей адсорбцию OH^- , принимающих участие в процессе окисления водорода в щелочном электролите.

Таким образом, $S_{ЭАП}$ носителя является одним из основных параметров, определяющих как собственную активность, так и активность платинового катализатора РВК и РОВ в щелочной среде. Синтез катализаторов проводили полиольным методом, который позволяет сохранить структуру носителей. Показано, что ускорение процесса окисления водорода в щелочной среде достигается при комбинации Pt, с оптимальной энергией связи с $H_{адс}$ и гидрофильного Ni_2O_3 . Таким образом, катализатор на основе PtNi проявляет наилучшую активность в РОВ, что делает его перспективным материалом для щелочных ТЭ.

Литература

1. Capelo, A.; Esteves, M.A.; A.I. de Sa; Silva, R.A.; Canguero, L.; Almeida, A.; Vilar, R.; Rangel, C.M. // International Journal of Hydrogen Energy 2016, 41, 12962
2. В.А. Богдановская, И.Е. Вернигор, М.В. Радина, П.А. Сеницын, В.Н. Андреев // Физикохимия поверхности и защита материалов 2023, 59, 6.

УДК 544

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО МЕТОДА
РАЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ ТПТЭ ДЛЯ БПЛА****Грудинин С.О., Смирнова Н.В.**

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
e-mail: gs177@yandex.ru*

В докладе рассматриваются основные известные методы разуглероживания применяемые в низкотемпературных водородных топливных элементах ТПТЭ. Проведен анализ применимости данных методов к стекам малых классов, которые могут использоваться на беспилотных летательных аппаратах с учетом требований к габаритам и энергопотреблению. Проведены практические испытания на модельном водороде с примесью CO 5ppm и выработан новый комбинированный метод разуглероживания, позволяющий увеличить скорость регенерации катализатора анодной области, снизить негативное воздействие на мембрану стека и сохранить стабильность электрического потенциала стека на всем периоде эксплуатации.

Водород в настоящее время является основным топливом для беспилотных летательных аппаратов (БПЛА), работающих на сверхлегких топливных элементах ТПТЭ. В этих топливных элементах применяются катализаторы из платиновой группы в качестве электродов и это накладывает ограничение на чистоту водорода.

Существенным недостатком этих катализаторов является отравление даже небольшими концентрациями CO, с последующим выходом топливного элемента из строя. Основную долю водорода в мире сейчас получают из природного газа [1] и для удаления остаточного содержания CO (около 1% после паровой конверсии CO) необходимо применять специальные методы. Доочистка водорода от CO системами КЦА, мембранной очистки сильно влияет на конечную стоимость водорода [2]. Таким образом для снижения стоимости эксплуатации ТПТЭ систем нужно либо искать более дешевые и экономичные способы очистки водорода от CO, либо разрабатывать методики обратимого восстановления катализаторов (разуглероживания), которые позволят применять недорогой водород с примесью CO.

В докладе рассматриваются основные известные методы разуглероживания применяемые в низкотемпературных водородных топливных элементах ТПТЭ [3]. Проведен анализ применимости данных методов к стекам малых классов, которые могут использоваться на беспилотных летательных аппаратах с учетом требований к габаритам и энергопотреблению. Проведены практические испытания на модельном водороде с примесью CO 5ppm и выработан новый комбинированный метод разуглероживания, позволяющий увеличить скорость регенерации

катализатора анодной области, снизить негативное воздействие на мембрану стека и сохранить стабильность электрического потенциала стека на всем периоде эксплуатации [4].

Анализ полученных результатов позволяет говорить о разработке нового метода разуглероживания твердополимерных топливных элементов, который позволяет использовать водород с более низкими требованиями к чистоте по СО.

Литература

1. *И.А. Макарян, И.В. Седов, А.В. Никитин, В.С. Арутюнов*, СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ / Научный журнал российского газового общества.2020.С.50-68.
2. *Р. В. Радченко, А. С. Мокрушин, В. В. Тюльпа*, Водород в энергетике.2014.С.25-27.
3. *Velia Fabiola Valdés-López, Tom Mason, Paul R. Shearing, Dan J.L. Brett*, Carbon monoxide poisoning and mitigation strategies for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review / Progress in Energy and Combustion Science.№79.2020.
4. *Zhiguang Hua, Zhixue Zheng, Elodie Pahon*, A review on lifetime prediction of proton exchange membrane fuel cell system / Journal of Power Sources.№12.2022.

УДК 578.23+54.03**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИПРОТЕИНА GAG
ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА ЧЕЛОВЕКА С ЛИПИДНЫМИ
МЕМБРАНАМИ МЕТОДОМ КОМПЕНСАЦИИ
ВНУТРИМЕМБРАННОГО ПОЛЯ¹****Дениева З.Г., Батищев О.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: zare103@mail.ru*

Используя метод компенсации внутримембранного поля, мы исследовали адсорбцию полипротеина Gag вируса иммунодефицита человека на плоских бислойных липидных мембранах. В результате нами были получены изотермы адсорбции Gag на мембранах различного липидного состава и оценены термодинамические константы связывания.

We investigated the adsorption of the human immunodeficiency virus Gag polyprotein at flat bilayer lipid membranes using the inner field compensation method. As a result, we obtained Gag adsorption isotherms on membranes of various lipid compositions and estimated the thermodynamic binding constants.

Полипротеин Gag является основным структурным белком вируса иммунодефицита человека (ВИЧ). Он ответственен за сборку новых вирусных частиц в инфицированной клетке, инициация которой происходит при взаимодействии данного белка с липидной мембраной клетки. К настоящему времени вопрос о вкладе электростатических и гидрофобных белок-липидных взаимодействий в этот процесс остается открытым. Для ответа на него нами был изучен процесс адсорбции белка Gag ВИЧ на модельных бислойных липидных мембранах (БЛМ).

Одним из способов регистрации электростатических эффектов, вызванных адсорбцией молекул на поверхности БЛМ, является измерение разности ее граничных потенциалов методом компенсации внутримембранного поля (КВП). С помощью данного метода нами были получены изотермы адсорбции Gag на БЛМ различного состава и оценены константы связывания данного белка с анионным фосфатидилсерином и цвиттер-ионным фосфатидилхолином с учетом влияния фонового электролита. Полученные данные свидетельствуют о том, что белок Gag способен адсорбироваться как на заряженных, так и на незаряженных модельных мембранах. Это взаимодействие, в большей степени, определяется площадью, приходящейся на одну липидную молекулу, а наличие отрицательного поверхностного заряда на БЛМ лишь увеличивает концентрацию положительно заряженного белка вблизи мембраны.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-54-14006.

УДК 544.6

**ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ
ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ¹****Догадина Е.М., Фаткуллин М.И., Бриль И.И., Шеремет Е.С.**

*НИИ ТПУ, Россия 63405, г. Томск, проспект Ленина, д. 30;
e-mail: elizavetadogadina@gmail.com*

В этой работе показан электрохимический датчик из полностью интегрированного с помощью лазера вОГ в подложку из полиэтилентерефталата (ПЭТ). Конструкция включает вОГ в качестве рабочего и противоэлектрода, а также интегрированные лазером наночастицы серебра (AgNPs) в качестве электрода сравнения.

В последние годы электрохимические датчики претерпели глубокую трансформацию, обусловленную постоянно растущим поиском инновационных материалов, способных повысить производительность и универсальность чувствительных устройств [1]. Среди этих материалов восстановленный оксид графена (вОГ) стал многообещающим вариантом благодаря хорошей электропроводности [2], значительной площади поверхности [3] и высокой электрохимической стабильности [4].

Преимущества вОГ заключаются в его двумерной углеродной решетке, которая обеспечивает большую площадь поверхности для адсорбции анализируемого вещества, а также в наличии дефектов, что облегчает перенос электронов. Благодаря этим свойствам, вОГ имеет широкое потенциальное окно [5] и селективный электрохимический отклик [6]. Поэтому в электрохимических датчиках вОГ обычно служит рабочим электродом, позволяющим ему опосредовать электрохимические реакции целевого анализируемого вещества.

Датчик обеспечивает высокую чувствительность (23 мкА мМ⁻¹) и подходящий для реального применения предел обнаружения (0,01 мМ), показанные на примере кофеина.

Кроме того, мы демонстрируем универсальность изготовленных датчиков, определяя концентрацию глюкозы в пределах диапазона, значимого с медицинской точки зрения. Примечательно, что такой подход к лазерной обработке позволил создать устройство, которое после прохождения 1000 циклов на изгиб не утратило свои чувствительные характеристики (20 мкА мМ⁻¹).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 22-12-20027 и администрации Томской области, “Электронные компоненты на основе лазерной интеграции для биосовместимых/биоразлагаемых гибких электронных устройств”.

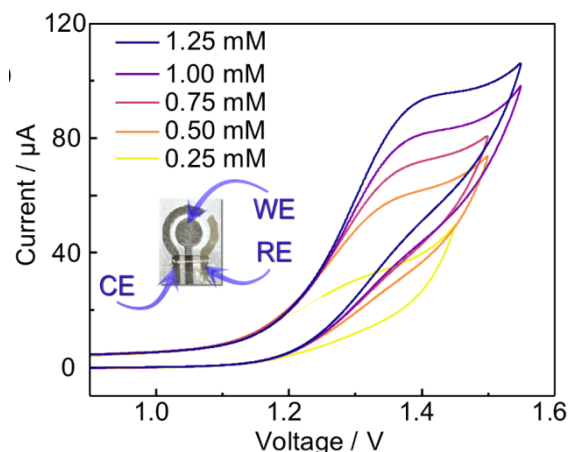


Рис. 1. Вольтамперограммы, записанные с помощью изготовленного датчика капель в присутствии кофеина с различными концентрациями в буфере Бриттона-Робинсона (рН 2). Вставка представляет собой изображение самого датчика.

Литература

1. He, Q.; Wang, B.; Liang, J.; Liu, J.; Liang, B.; Li, G.; Long, Y.; Zhang, G.; Liu, H. // *Mater. Today Adv.* 2023. 17. 100340.
2. Lawal, A.T. // *Biosens. Bioelectron.* 2018. 106. 149–178.
3. Rowley-Neale, S.J.; Randviir, E.P.; Abo Dena, A.S.; Banks, C.E. // *Appl. Mater. Today* 2018. 10. 218–226.
4. Zhu, J.; Liu, S.; Hu, Z.; Zhang, X.; Yi, N.; Tang, K.; Dexheimer, M.G.; Lian, X.; Wang, Q.; Yang, J.; et al. // *Biosens. Bioelectron.* 2021. 193. 113606.
5. Shamkhalichenar, H.; Choi, J.-W. // *J. Electrochem. Soc.* 2020. 167. 037531.
6. Wan, Z.; Nguyen, N.-T.; Gao, Y.; Li, Q. // *Sustain. Mater. Technol.* 2020. 25. e00205.

УДК 544.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА БРОМАТНОГО КАТОЛИТА ПРИ РАЗРЯДЕ ВОДОРОДНО- БРОМАТНОГО ГЕНЕРАТОРА ТОКА ¹

Задёр П.А.¹, Конев Д.В.^{1,2}, Воротынцев М.А.²

¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4

² ФИЦ ПХФ, 142432, Московская обл., Черноголовка, Пр-т. Академика Семёнова., 1
e-mail: paul.zadyor@gmail.com

Проведен термодинамический анализ эволюции состава броматного католита в ходе его электрохимического преобразования в бромид для оценки возможности регулирования концентрации молекулярного брома за счет начального соотношения бромат-кислота.

Thermodynamic analysis of the evolution of the composition of the bromate catholyte during its electrochemical transformation into bromide has been carried out to assess the possibility of regulating the concentration of molecular bromine based on the initial bromate-acid ratio.

Существенным отличием данной работы от более ранней [1] является учёт изменения концентрации ионов водорода в католите, обусловленного балансом между их генерацией на аноде (окисление водорода) и потреблением на катоде вследствие постепенного перехода кислородсодержащих форм брома (бромат, гипобромит, бромноватистая кислота) в бескислородные (молекулярный бром, бромид-анион и комплексы между ними), сопряженного с образованием воды.

Участвовавшие в расчётах бром-содержащие соединения представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Бромсодержащие компоненты раствора при электровосстановлении бромат-аниона до бромид-аниона.

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Br ⁻	Br ₃ ⁻	Br ₅ ⁻	Br ₂	HBrO	BrO ⁻	BrO ₃ ⁻	Br ₂ ^{liq}	Br ₂ ^{vap}

В работе построен алгоритм, позволяющий рассчитывать изменение редокс-потенциала броматного католита и его состава в отношении указанных в табл. 1 компонентов раствора при разных начальных содержаниях бромат-аниона и фоновой одно- или двухосновной кислоты с учетом неполной степени ее диссоциации. С использованием данного алгоритма и набора известных термодинамических констант равновесий между бромсодержащими частицами выполнен анализ состава католита в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда РФ, проект № 23-13-00428.

диапазоне для начальных концентраций бромата от 0.1М до 1М и серии концентраций серной кислоты от 0.015 до 0.3М.

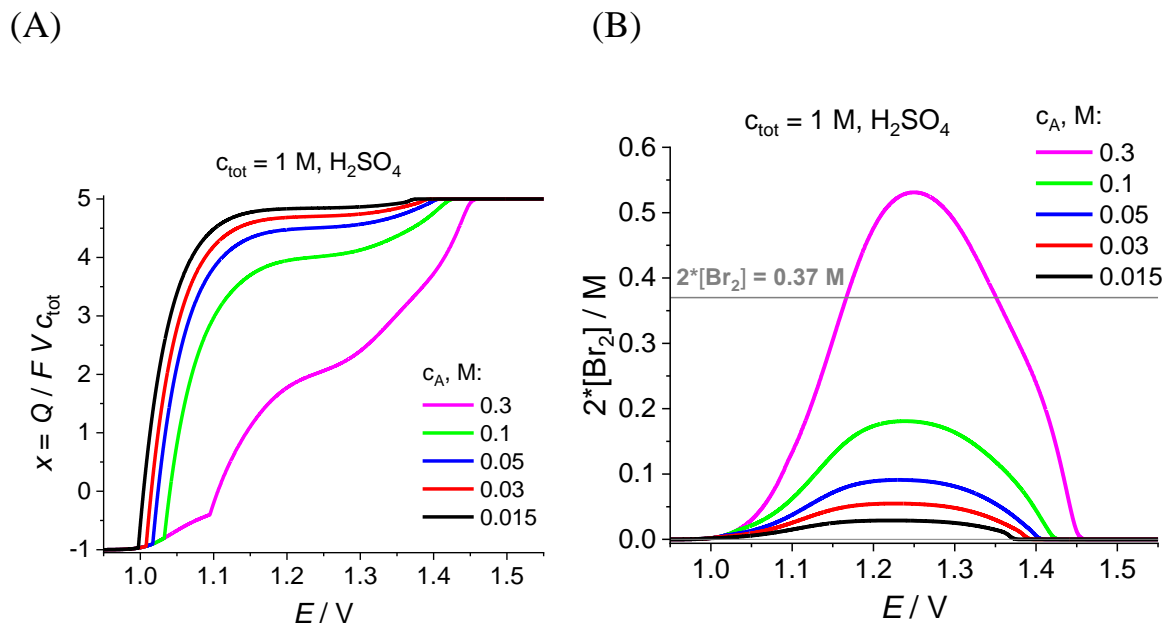


Рис. 1. Результаты термодинамического расчёта восстановления бромат-аниона: (а) – зависимость средней степени окисления атомов брома от потенциала (с.в.э.), (б) – концентрация атомов Br в виде растворенного молекулярного брома от потенциала (с.в.э.); горизонтальная линия показывает предел растворимости Br_2 в воде, который превышает при начальной концентрации бромата, равной 0.3 М

Литература

1. Petrov M.M., Konev, D.V., Kuznetsov, V.V., Antipov, A.E., Glazkov, A.T., Vorotyntsev, M.A. Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2019. Серия 836. С. 125 – 133.

УДК 544.653

НАНОСТРУКТУРЫ Ge-Co-In – НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ¹**Ковтушенко Е.В., Гаврилин И.М., Ли С.А., Кудряшова Ю.О.**

*Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.;*
e-mail: jeny4880523@gmail.com

Наноструктурные композиты Ge–Co–In были синтезированы методом катодного электроосаждения из водного электролита. Наноструктуры характеризуются высокой удельной емкостью при внедрении лития (1350 мАч/г при C/8) и демонстрируют способность работать в широком диапазоне температур от +20 до -35 °С.

Nanostructure composites Ge–Co–In were synthesized via cathodic electrodeposition from aqueous electrolyte. These nanostructures are characterized by a high specific capacity upon lithium insertion (1350 mAh/g at C/8), and show the ability to operate at a wide temperature range from +20 to -35 °C.

Растущий спрос на автономные источники питания вызван потребностью в использовании все большего количества техники и устройств для различных применений. Литий-ионные аккумуляторы на данный момент являются самыми универсальными источниками тока, емкостные характеристики которых уже практически близки к своему теоретическому пределу, однако до сих пор многие исследователи занимаются их модернизацией. В данной работе будут представлены результаты электрохимических измерений анодного материала на основе структур Ge-Co-In, а также особенности их поведения при отрицательных температурах.

Структурные свойства и элементный состав полученных образцов Ge-Co-In были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа [1]. По данным EDX-анализа, исследуемый образец содержал 84 % Ge, 7,6 % In и 8,4 % Co.

Электрохимические измерения проводились в герметичных трехэлектродных ячейках, содержащих рабочий электрод (наноструктуры Ge–Co–In) площадью 1 см², противоэлектрод и электрод сравнения (металлический литий, накатанный на сетку из нержавеющей стали). Электроды разделялись полипропиленовым сепаратором. В качестве электролита использовался 1 М LiClO₄ в смеси пропиленкарбонат –

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 20-79-10312, <https://rscf.ru/en/project/20-79-10312>).

диметоксиэтан (7:3). Количество воды в электролите проверялось с помощью кулонометрического титрования по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm) и не превышало 20 ppm. Средняя навеска наноструктур составляет 100 мкг/см².

Измерения удельной емкости полученных образцов проводились в гальваностатическом и потенциодинамическом режимах. Плотности тока при гальваностатических экспериментах варьировали от 180 до 23040 мА/г (теоретическая удельная емкость Ge–Co–In составляет 1440 мАч/г), скорости развертки потенциала при циклической вольтамперометрии составляли 0,1 и 0,2 мВ/с. Пределы циклирования составляли 0,01–3,0 В. Низкотемпературные электрохимические измерения проводили с использованием климатической камеры.

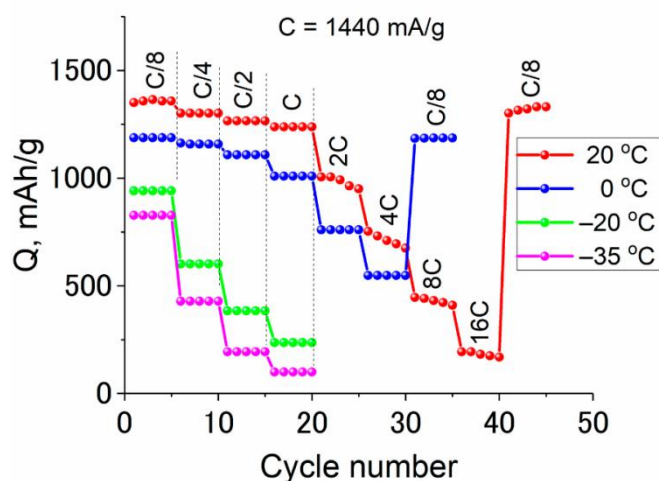


Рис. 1. Зависимость разрядной емкости Ge–Co–In от плотности тока при различных температурах.

Электрод на основе Ge–Co–In продемонстрировал удельную емкость, близкую к теоретической (1350 мАч/г) при скорости C/8, что соответствует плотности тока 180 мА/г, при комнатной температуре, а также кулоновский КПД 76 % уже на первом цикле. Наноструктуры способны обратимо внедрять ионы лития при высоких плотностях тока 23 А/г (разрядная емкость составила 240 мАч/г), а также работать в широком температурном диапазоне от

+20 до –35 °C (рис.1). Отличительной особенностью является хорошая циклическая стабильность, спад емкости не превышает 0,04 % за цикл.

Таким образом, синтезированные наноструктуры Ge–Co–In можно рассматривать как высокоемкий стабильный анодный материал для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов.

Литература

1. Gavrilov, S. A., Gavrilin, I. M., Martynova, I. K., Kulova, T. L., Kovtushenko, E. V., Skundin, A. M., Poliakov, M. V., Volkova, L. S., and Novikova, S. A. // Batteries. 2023 Vol. 9, no. 9. P. 445.

УДК 544.653

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕРМАНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ¹**Кудряшова Ю.О., Гаврилин И.М., Ковтушенко Е.В., Ли С.А.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: yulia.kudryashova@mail.ru*

В данной работе исследованы электрохимические характеристики нановолокон германия, как перспективного энергоемкого анодного материала для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

In this paper, the electrochemical characteristics of germanium nanofibers as a promising energy-intensive anode material for lithium and sodium-ion batteries are investigated.

Благодаря своим электрохимическим свойствам, таким как высокая стабильность циклирования, низкий потенциал и обратимость процессов интеркаляции и деинтеркаляции лития/натрия, наноструктурированные германиевые аноды являются перспективным материалом для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Синтез германия в наноструктурированном виде позволяет увеличить площадь поверхности материала, что способствует более эффективному протеканию процесса внедрения/экстракции ионов лития и натрия благодаря чему обеспечивается увеличение емкости аккумулятора и повышение стабильности. Теоретическая емкость германия составляет около 1624 и 1107 мАч/г при взаимодействии с литием и натрием, соответственно. Практическая емкость таких электродов, полученная после проведенных при комнатной температуре испытаний, составила 1300 мАч/г для литий-ионных аккумуляторов и 600 мАч/г для натрий-ионных аккумуляторов [1].

Получение нитевидных наноструктур Ge происходит с помощью электрохимического осаждения из водных растворов, содержащих GeO_2 . Данный способ не требует использования высоких температур и сложного технологического оборудования, а также экономически выгоден, поскольку не требует дорогостоящих и токсичных прекурсоров.

Литература

1. I.M. Gavrilin, Yu.O., Kudryashova, A.A. Kuz'mina, T.L. Kulova, A.M. Skundin, V.V. Emets, R.L. Volkov, A.A. Dronov, N.I. Borgardt, S.A. Gavrilov // High-rate and low-temperature performance of germanium nanowires anode for lithium-ion batteries. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2021. № 888. P. 1–11.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда, проект № 20-19-00720, <https://rscf.ru/project/20-19-00720/>.

УДК 544.65

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-СЕРНОГО АККУМУЛЯТОРА ¹

Ли С.А., Ковтушенко Е.В., Кудряшова Ю.О.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: li.sergey.99@mail.ru*

В данной работе выясняются причины деградации литий-серного аккумулятора, а также сравниваются электрохимические характеристики аккумуляторов с жидким и полимерным электролитом.

In this work, the reasons for the degradation of a lithium-sulfur battery are clarified, and the electrochemical characteristics of the batteries with liquid and polymer electrolytes are compared.

На рисунке 1 показано сравнение зависимостей разрядной ёмкости от номера цикла ячейки с рабочим электродом из композита серы и мезопористого углерода с жидким электролитом (1М LiTFSI в ДО-ДМЭ 1:1) и полимерной мембраной. Пусть начальная 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 значение составляет примерно 81%.

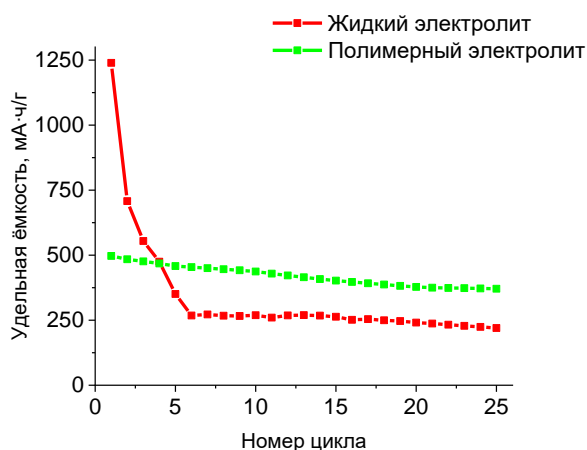


Рис. 1. Сравнение разрядной ёмкости литий-серного аккумулятора с жидким и полимерным электролитом от номера цикла

аккумулятора с жидким электролитом вещества.

Высказано предположение, что быстрое падение ёмкости ячейки с жидким электролитом обусловлено высокой растворимостью серы в органических растворителях, используемых в литий-серных аккумуляторах (ДО и ДМЭ), которая составляет около 0,2 М. Из этого следует, что использование полимерной мембраны позволит значительно улучшить циклируемость литий-серного аккумулятора, а деградация связана с убылью активного

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 615.4**СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МИКРОИГОЛЬНЫХ АППЛИКАТОРОВ ДЛЯ
ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ И МОНИТОРИНГА ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ
ПОКАЗАТЕЛЕЙ****Макринский К.И.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: kirmak1999@gmail.com*

В докладе проанализировано современное состояние микроигольных технологий для трансдермального введения и мониторинга лекарственных средств, а также представлены результаты собственных разработок микроигольных патчей.

The report analyzes the current state of microneedle technologies for transdermal administration and monitoring of medicines, and also presents the results of own development of microneedle patches.

Микроигольные патчи представляют собой подложку с расположенными на ней миниатюрными иглами. При наложении на кожу иглы безболезненно протыкают роговой слой и проникают в дерму, что позволяет существенно повысить биодоступность широкого спектра лекарственных средств.

Микроигольный подход открывает окно возможностей для создания систем доставки лекарств, отличающихся по дизайну и составу микроигл, методам изготовления, по кинетике высвобождения лекарств и т.д. Помимо систем доставки лекарств, микроиглы интересны и как основа малоинвазивных биосенсоров. Микроигольные патчи могут быть использованы, например, в качестве электродов для измерений ЭКГ/ЭЭГ или в качестве абсорбента физиологических жидкостей для дальнейшего анализа.

В последние два десятилетия в мире наблюдается существенный интерес к микроигольным системам со стороны различных медтех-компаний. В России также проводятся разработки подобных систем и уже представлен ряд решений для разных отраслей медицины.

УДК 544.643.076.2**ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧЕШУЕК В БЕЗАНОДНЫХ ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БАТАРЕЯХ****Фокин Д.В.¹, Бушева А.В.¹, Трешкина Ю.И.¹, Коваль К.А.¹,
Крюков А.Ю.¹, Десятков А.В.¹, Панченко Н.В.^{1,2}**¹*ФГБОУ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9;*²*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: danila5651@yandex.ru*

В данной работе исследовано влияние модифицирования токоотвода «безанодного» литий-ионного аккумулятора (ЛИА) на его электрические характеристики. В качестве модификатора использовали свежизготовленные углеродные наночешуйки (УНЧ). Эффективность работы ЛИА оценивали на основании разрядных кривых.

In this work examined the effect of modifying the current collector of an “anodeless” lithium-ion battery (LIB) on its electrical characteristics. Freshly prepared carbon nanoscales (CNSs) were used as a modifier. The efficiency of the LIB was estimate based on discharge curves.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются для хранения и преобразования энергии [1], однако их электрохимические характеристики не достигают прогнозируемых значений, что обусловлено влиянием различных факторов. Значительный вклад в снижение ёмкости вносит изменение структуры литиевого анода в процессе работы ЛИА [2]. Одним из путей оптимизации в этом направлении является создание "безанодных" аккумуляторов, в которых в отличие от традиционных систем отсутствует активное вещество на отрицательном электроде. Такая технология позволяет увеличить удельную энергию ЛИА (до 60%) [3], но её применению препятствует активное дендритообразование на токоотводе. Рассматривают различные возможности решения данной проблемы. В частности, исследуется эффективность модифицирования поверхности токоотвода (анода) углеродными наноматериалами.

В исследованиях, проведённых в настоящей работе, токоотводом служила медная фольга (толщина 9 мкм). В качестве модификатора поверхности фольги были рассмотрены углеродные наночешуйки (УНЧ), которые синтезировали методом химического парофазного восстановления (CVD) при 900°C с использованием катализатора MgO. Полученные УНЧ характеризуются высокоразвитой поверхностью (700 м²/г) и приемлемым электрическим сопротивлением (0.1 Омсм). Эти величины позволяют

рассматривать УНЧ в качестве перспективного электродного материала. Модифицирование фольги проводили путём нанесения на её поверхность УНЧ в виде водной суспензии, содержащей поливиниловый спирт (ПВС) в качестве связующего компонента (5 % твёрдой фазы), УНЧ:ПВС = 1:1.5.

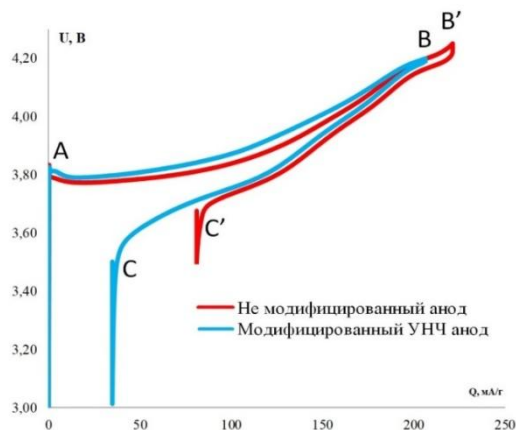


Рис. Разрядные кривые первого цикла для ЛИА с модифицированным и не модифицированным анодами (A-B и A-B' заряд, B-C и B'-C' разряд).

Влияние модифицирования токоотвода на электрохимические характеристики ЛКА оценивали на основании величин ёмкости (C, мАч/г), полученных из разрядных кривых. С данной целью готовили макеты (5x10 см), включающие исходный или УНЧ-содержащий токоотвод, катод на основе лития никель-марганец-кобальта (NMC) и электролит 1М гексафторфосфат лития (LiPF_6) в этиленкарбонате. Измерения кривых заряда-разряда (три цикла) проводили с помощью прибора Elins P-150X при плотности тока 10 мА/г активного слоя катода.

На основании данных, полученных при анализе разрядных кривых установлено, что использование УНЧ-содержащего токоотвода позволяет увеличить эффективность работы ЛИА. Это выражается в повышении ёмкости рассматриваемой электрохимической системы (C, мАч/г: 140 – система с исходным токоотводом, 170 – с УНЧ-содержащим токоотводом). Последнее может быть связано со снижением вклада процесса образования дендритов на поверхности токоотвода в увеличение необратимой ёмкости ЛИА, что, вероятно, обеспечивается присутствием УНЧ, за счёт которых реализуется большая площадь поверхности электрода.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что модифицирование токоотвода УНЧ является перспективным способом повышения эффективности «безанодного» ЛИА.

Литература

1. Масленников А.О. // Контуры глобальных трансформаций: политика, экономика, право. 2021. Т.16., №1. С. 102-127.
2. Кулова Т.Л., Скундин А.М. // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. 120 С.3.
3. Абдрахманова А., Омарова Н., Сабитова А. // Доклады НАН РК. 2023. Т. 3, № 347. С 1-20.

УДК 544.653

МАТЕРИАЛ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА (КАТОДА) НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ФЕРРОФОСФАТА ЛИТИЯ И ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА**Чиркова Е.В.¹, Архипов М.А.², Скундин А.М.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² ООО «МИНЕРАЛ ЛМЛ», Россия 601650, г. Александров, ул. Институтская, 1Б.e-mail: kate.chirkova@yandex.ru

В данной работе исследованы электрохимические характеристики катодных материалов на основе феррофосфата лития (LFP). Показано, что добавка 0.5 мас. % оксида графена к порошку LFP приводит к увеличению удельной емкости электродов на основе LFP и их способности работать при повышенных плотностях тока.

In this work, the electrochemical characteristics of cathode materials based on lithium iron phosphate (LFP) are investigated. It has been shown that the additive of 0.5 wt. % graphene oxide to LFP powder leads to an increase in the specific capacity of LFP-based electrodes and their ability to operate at increased current densities.

Феррофосфат лития (LiFePO_4 , LFP) характеризуется высокой удельной емкостью, низкой стоимостью, нетоксичностью, пожаробезопасностью и высокой стабильностью при циклировании. Недостатком LFP является его низкая электронная проводимость. Для повышения электронной проводимости феррофосфата лития используют различные приемы, в том числе, введение в электродный материал углеродсодержащих добавок.

Феррофосфат лития синтезировали гидротермальной обработкой стехиометрических смесей ($\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$) $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 85% H_3PO_4 при температуре 200 °С. Далее полученный порошок LFP использовали для получения композита LFP/C, путём пиролитического разложения сахарозы. Модифицированный образец катодного материала изготавливали с добавками оксида графена к LFP/C.

Электроды для электрохимических исследований готовили по намазной технологии (85 % LFP/C, 10 % сажи и 5% поливинилденфторида, предварительно растворенного в N-метилпирролидоне). Количество активного вещества на подложке составляло 10-12 мг/см². В качестве электролита использовали 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат-диэтилкарбонат-диметилкарбонат (1:1:1).

Результаты электрохимического тестирования показали, что добавка оксида графена к LFP/C приводит к улучшению электрохимического поведения феррофосфата лития, что связано с увеличением электронной проводимости последнего (рис. 1). Так при режиме циклирования 0.12 С, что соответствует плотности тока 20 мА/г, разрядная емкость LFP с

добавкой оксида графена и без оксида графена составила 162 и 139 мАч/г, соответственно. Оба материала показали стабильные характеристики при циклировании.

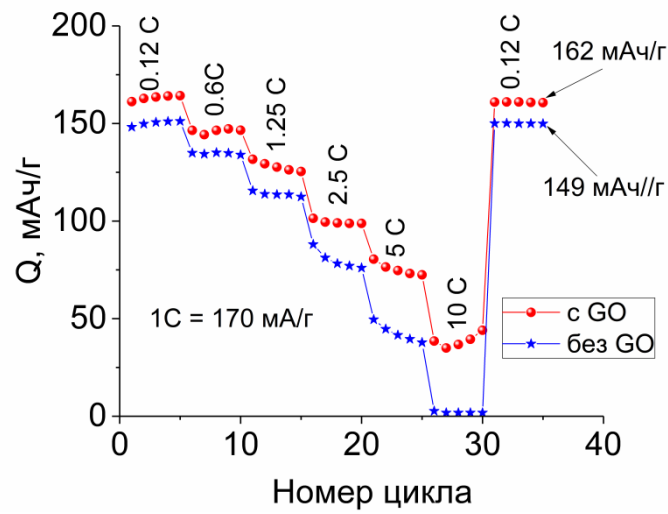


Рисунок 1 – Изменение разрядной емкости образцов феррофосфата лития при циклировании различными плотностями тока. Номера образцов и плотности тока указаны на рисунке

ОГЛАВЛЕНИЕ

«ОБЪЕДИНЕННАЯ СЕКЦИЯ КАНДИДАТОВ НАУК»

ПОВЕДЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ТЕХНЕЦИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОКСИЛАТОВ

Волков М.А., Новиков А.П...... 6

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ ПОЛИУРАНАТОВ АММОНИЯ

Гербер Е.А., Крот А.Д., Неволин Ю.М...... 7

СИНТЕЗ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ РУТЕНИЯ С АКСИАЛЬНО-КООРДИНИРОВАННЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Кройтор А.П., Дмитриенко А.А., Аракчеев А.В., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Селектор С.Л., Цивадзе А.Ю...... 9

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВЫХ ПОВМОК И ОКСИДА ГРАФЕНА

Нугманова А.Г., Князева М.А., Наумов А.В., Калинина М.А...... 12

СЕКЦИЯ

«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

УФ-ИНДУЦИРУЕМЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТА САМАРИЯ

Аракчеев А.В., Мартынов А.Г., Селектор С.Л. 15

НЕОЖИДАННО ВЫСОКАЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АГРЕГИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Бунин Д.А., Акасов Р.А., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. 16

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ФТАЛОЦИАНИНАТА ЦИНКА

Горшкова А.И., Нугманова А.Г., Калинина М.А. 18

НОВАЯ ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКА ДЛЯ СРАВНЕНИЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА Е6 В МОДЕЛЬНЫХ МЕМБРАНАХ

Данилова Д.К., Островерхов П.В., Грин М.А., Селектор С.Л. 20

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ГИПЕРТЕРМОФИЛЬНОЙ И МЕЗОФИЛЬНЫХ L-АСПАРАГИНАЗ В СОСТАВЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ С ПОЛИКАТИОНАМИ

Добрякова Н.В., Думина М.В., Генин А.К., Кудряшова Е.В. 23

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕТИЛТИО- И МЕТОКСИПРОИЗВОДНЫХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С КУКУРБИТ[6]УРИЛОМ

Иванов Д.А., Колесникова О.П., Крюков И.В., Петров Н.Х. 25

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ-КОНТЕЙНЕРОВ ИЗ КРЕМНЕЗЕМА

Ивченко А.В., Шишмакова Е.М. 27

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПВС

Казберов Р.Я., Шатохина С.А. 29

АБЛЯЦИОННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ НАНОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ВЫСОКОЙ ЭНЕРГИИ

Катаев В.С., Федотов М.А. 31

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛЕВОФЛОКСАЦИНА С ЧЕЛОВЕЧЕСКИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

Копнова Т.Ю., Якупова Л.Р., Копнов А.Ю., Кудряшова Е.В. 33

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАЦИОНАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ 102 – НОВЫЙ ПОДХОД К СОПОСТАВЛЕНИЮ ФОТОАКТИВНОСТИ ПОРФИРИНОВ

Коробков С.М., Бирин К.П., Цивадзе А.Ю. 35

УПРАВЛЕНИЕ ЭМИССИЕЙ ФЛУОРОФОРОВ, ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМОННЫХ ЧАСТИЦ ЯДРО/ОБОЛОЧКА

Кравчинский Д.М., Карцева М.Е. 37

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НИОСОМАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Крылов Д.И., Арсланов В.В., Ермакова Е.В. 38

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СБОРКА КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА В СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЯХ ПОРФИРИНАТА НИКЕЛЯ И ФТАЛОЦИАНИНАТА РУТЕНИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Мамонов М.Д., Аракчеев А.В., Куцыбала Д.С., Кройтор А.П., Дмитриенко А.А., Мартынов А.Г., Селектор С.Л. 40

ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ АНТИОБРАСТАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ

Мутовкин П.А. 41

ОПТИМИЗАЦИЯ МИКРОМЕХАНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ТИТАНОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МУЛЬТИГРАФЕНОМ

Прилипко Е.А., Ерёмин С.А., Аникин В.Н. 43

ЯВЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО РЕЗОНАНСНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ (FRET) В РАМКАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОГЕЛЕЙ

Савченко И.В., Злотников И.Д., Кудряшова Е.В. 45

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ С НАНОЧАСТИЦАМИ КРЕМНИЯ

Саяров И.Р., Тамеев А.Р. 47

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА 1,3-БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)-2-ОКСАПРОПАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ

Слободская С.С., Цебрикова Г.С., Соловьев В.П., Илюхин А.Б., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Сафиулина А.М., Степанов С.И., Цивадзе А.Ю. 49

САМОСБОРКА ГИБРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ

Соколов М.Р., Тумбинский К.А., Енакиева Ю.Ю., Япрынцев А.Д., Ширяев А.А., Звягина А.И., Калинина М.А. 51

УМНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МИЦЕЛЛЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЦИТОСТАТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В ОПУХОЛИ

Стрельцов Д.А., Злотников И.Д., Кудряшова Е.В. 53

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРОВ НАНОСТЕРЖНЕЙ ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДОМ СОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

Сухорученков К.В. 55

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ ОЛИГОХИТОЗАНОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ИХ СВОЙСТВА

Уродкова Е.К., Урюпина О.Я., Жаворонок Е.С., Грамматикова Н.Э., Сенчихин И.Н. 57

ЭПОКСИ-АМИННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНАМИ, ДЛЯ НОВЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Цыклинская А.М., Бирин К.П., Грамматикова Н.Э., Жаворонок Е.С., Тимохова Н.В., Сенчихин И.Н. 59

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ Au, Ag, Ru, Rh И БИМЕТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ В ОБРАТНО МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Чернышова К.Ф. 61

СПЕКТРЫ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ И ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНЕ

Шатохина С.А., Алехина Р.А. 63

УЛЬТРАТОНКАЯ СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ-АКТИВНОГО ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА ДЛЯ АНАЛИЗА 3,3',5,5'- ТЕТРАМЕТИЛБЕНЗИДИНА МЕТОДОМ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Ширяева О.А., Звягина А.И., Капитанова О.О., Калинина М.А. 65

НАНОКОНТЕЙНЕРЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА: СИНТЕЗ, УПРАВЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Шишмакова Е.М., Ивченко А.В. 67

СЕКЦИЯ

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

МОДИФИКАЦИЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ТРЕТ-БУТИЛАКРИЛАТА ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В
ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Бажанов Д.А., Потеряев А.А., Шапагин А.В. 70

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «АЛЮМИНИЙ-
АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ-ГРАФИТ» В ЭМУЛЬСИОННОЙ
РАЗМОЛЬНОЙ СРЕДЕ

Булатников Д.А., Ишутин А.В., Тимаков А.В. 72

La-ВТС МОФ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СЕНСОРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ
ЭЛЕКТРОННОГО НОСОВОГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ АДСОРБЦИИ
БИОМАРКЕРОВ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Гайдамавичюте В.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. 74

СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО
ГАЗА НА ОСНОВЕ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ
АДСОРБЕНТОВ

Гринченко А.А., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А. 76

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ИТТРИЯ ДЛЯ
АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА

*Мельник О.Е., Князева М.К., Школин А.В., Гринченко А.Е.,
Фомкин А.А. 78*

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ С НКТС И ВКТС

Плюснина И.О., Шапагин А.В. 80

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ОТВЕРЖДЕННЫХ
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пономаренко А.Д., Шапагин А.В. 82

СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ
«Hf-2B», ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО
ЛЕГИРОВАНИЯ

Пономарчук А.А., Ягудин Л.Д., Драник М.С. 84

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КРЕМНЕЗЕМОВ,
ЛЕГИРОВАННЫХ КАТИОНАМИ ЖЕЛЕЗА

Титов Е.Н., Смальченко Д.Е. 86

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА БИБЛИОТЕКИ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ
NIST 17 С ПОМОЩЬЮ ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ

Хрисанфов М.Д.1, Матюшин Д.Д.1, Самохин А.С. 88

СПЕЦИФИКА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ
МАТРИЦЕ, АРМИРОВАННОЙ КОНСТРУКЦИОННЫМИ
ВОЛОКНАМИ

Черевинский А.П., Шапагин А.В. 90

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ
ФАЗОВЫХ СТРУКТУР В ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ
СИСТЕМАХ

Шаров К.И. 92

СЕКЦИЯ

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

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ CoCrFeNiX (X=Mo; Mo_{0,4};
Al_{0,5}Cu_{0,5}) В КИСЛЫХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Воркель В.А., Игнатенко В.Э., Рыбкина А.А. 95

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ
В СРЕДАХ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Горностаева Г.Е., Кузнецов Ю.И. 97

СМЕШАННО-КАТИОННЫЙ МОЛИБДАТНЫЙ КОМПЛЕКС Np(VI)
CsNa[NpO₂(MoO₄)₂].4H₂O

Гусева А.И. 99

ВЛИЯНИЕ СОБСТВЕННОГО БЕТА-ИЗЛУЧЕНИЯ НИКЕЛЯ-63 НА ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАДИОНУКЛИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Ершова Н.А., Поляков Н.А. 101

ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ СМЕСЕВЫМИ КАМЕРНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ

Караулова А.В. 103

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИЛУМИНОВ АК12М2 И АК12пч НА КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В СЛАБОЩЕЛОЧНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Катенда Д.П., Монахова Е.П. 105

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЗАЩИТНЫЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАТОНКИХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМГЗ

Коновалов А.С., Кузенков Ю.А. 107

ДОБАВКИ СОЛЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Куделина А.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И. 109

ЗАЩИТА МЕДИ ОТ КОРРОЗИИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ СМЕСЬЮ СОЛЯМИ АЛКЕНИЛАНТАРНЫХ КИСЛОТ С 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛОМ

Кузнецов И.А., Вершок Д.Б. 111

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 2-ЭТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ КАМЕРНОГО ИНГИБИТОРА ЦИНКА И ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Макарова О.С. 112

ДИФФУЗИОННОСВЯЗАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Ni, Co И Cr

Малий И.В., Крутских В.М., Поляков Н.А. 114

ОЦЕНКА ГЛУБИНЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОРАЖЕНИЯ ТКАНИ ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКИМ ИНСТРУМЕНТОМ С ПОКРЫТИЯМИ СПЛАВОМ Ni-P С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА

Мягкова И.Н., Поляков Н.А., Евсеев А.К., Дровосеков А.Б., Горончаровская И.В., Кирсанов И.И., Шабанов А.К., Каниболоцкий А.А. 116

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПЛЕНКИ, СФОРМИРОВАННЫЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ ОКТАДЕЦИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ <i>Рожков А.С., Редькина Г.В., Сергиенко А.С., Графов О.Ю.</i>	118
ПРОТИВКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ СУПЕРГИДРОФОБИЗАЦИИ <i>Рыкалина У.С., Душик В.В., Семилетов А.М.</i>	120
ПАССИВАЦИЯ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РЗМ-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ <i>Сундукова А.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С.</i>	123
ЗАЩИТА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИМИ ПОКРЫТИЯМИ <i>Сухорукова В.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.</i>	126
ФОРМИРОВАНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЭТАЛАЙНА <i>Филиппов В.Л., Руднев А.В.</i>	128
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ (СО)ОСАЖДЕНИЕ La И Co ИЗ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТРИМЕТИЛФОСФАТА <i>Черепаша А.В., Зайцев О.И., Эренбург М.Р., Филиппов В.Л., Руднев А.В.</i>	130

СЕКЦИЯ

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

МОДИФИКАЦИЯ ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ <i>Абрамова Е.С., Сафонов А.В., Волков М.А., Новиков А.П.</i>	133
АУТИГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ВБЛИЗИ ШЛАМОХРАНИЛИЩА ОАО «ЧМЗ» <i>Артемьев Г.Д., Сафонов А.В.</i>	135

УСТОЙЧИВОСТЬ ИМИТАТОРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ, ПРИСУТСТВУЮЩИХ В ОБЛУЧЁННОМ ЯДЕРНОМ ТОПЛИВЕ, К ОКИСЛЕНИЮ НА ВОЗДУХЕ И В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ	
<i>Волгин М.И.</i>	137
АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ	
<i>Ершов В.А.</i>	139
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГИДРАЗИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ	
<i>Зеленин П.Г., Милютин В.В.</i>	140
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ Sr, U, Pu Am В ПРЕСНОВОДНОМ ОЗЕРЕ ДРЯЗЛО В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ТРОФНОСТИ	
<i>Зеленина Д.А., Артемьев Г.Д., Сафонов А.В.</i>	142
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Pu(VI) КАРБОГИДРАЗИДОМ В СРЕДЕ HClO ₄	
<i>Михальцова И.А., Федосеев А.М.</i>	144
НОВЫЕ ВИДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В НОВЫХ АЗОТ-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ РЕНИЯ И ТЕХНЕЦИЯ	
<i>Новиков А.П., Волков М.А., Герман К.Э., Григорьев М.С.</i>	146
РАДИАЦИОННАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЦЕТОГИДРОКСАМОВУЮ КИСЛОТУ	
<i>Объедков А.С., Белова Е.В.</i>	148
АНАЛИЗ МИГРАЦИИ УРАНА В ВЕРХНИХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТАХ ВБЛИЗИ ХРАНИЛИЩ РАО С УЧЕТОМ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО ФАКТОРА	
<i>Попова Н.М.</i>	150
ПОЛУЧЕНИЕ ⁹⁴ Mtс В ЖИДКОСТНОЙ МИШЕНИ ПРОТОННОГО УСКОРИТЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА РФЛП	
<i>Румянцев А.С., Сильченков А.В., Герман К.Э.</i>	151
ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ИОНОВ Th(IV), Np(IV), NpO ₂ (+), UO ₂ (2+) В ПЕРРЕНАТНЫХ СРЕДАХ С ТЕТРАБУТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА, ЭКСТРАКЦИИ И UV-СПЕКТРОСКОПИЕЙ	
<i>Сиволап А.А., Федосеев А.М.</i>	153

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ СПИРТОВЫХ СРЕДАХ

Собенин Д.В., Орличеня В.В., Соловов Р.Д. 155

ПОДБОР ИМИТАТОРОВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ТЬ-161 ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ ГАДОЛИНИЕВЫХ МИШЕНЕЙ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Фадеева А.В. 157

О ПРИЧИНАХ УВЕЛИЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ПАРЫ Am(III)/Cm(III) ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ИХ ДИГЛИКОЛЬАМИДАМИ ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Шаров В.Э., Костикова Г.В., Григорьев М.С., Федосеев А.М. 159

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТРИБУТИЛФОСФАТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ

Шеламов К.В., Родин А.В. 161

СЕКЦИЯ**«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

НОСИТЕЛИ ДЛЯ СИНТЕЗА ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ТОКООБРАЗУЮЩИХ РЕАКЦИЙ В ЩЕЛОЧНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Вернигор И.Е., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н. 164

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО МЕТОДА РАЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ ТПТЭ ДЛЯ БПЛА

Грудинин С.О., Смирнова Н.В. 166

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИПРОТЕИНА GAG ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА ЧЕЛОВЕКА С ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ МЕТОДОМ КОМПЕНСАЦИИ ВНУТРИМЕМБРАННОГО ПОЛЯ

Дениева З.Г., Батищев О.В. 168

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ <i>Догадина Е.М., Фаткуллин М.И., Бриль И.И., Шеремет Е.С.</i>	169
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА БРОМАТНОГО КАТОЛИТА ПРИ РАЗРЯДЕ ВОДОРОДНО- БРОМАТНОГО ГЕНЕРАТОРА ТОКА <i>Задер П.А., Конев Д.В., Воротынцев М.А.</i>	171
НАНОСТРУКТУРЫ Ge-Co-In – НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ <i>Ковтушенко Е.В., Гаврилин И.М., Ли С.А., Кудряшова Ю.О.</i>	173
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕРМАНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ <i>Кудряшова Ю.О., Гаврилин И.М., Ковтушенко Е.В., Ли С.А.</i>	175
ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-СЕРНОГО АККУМУЛЯТОРА <i>Ли С.А., Ковтушенко Е.В., Кудряшова Ю.О.</i>	176
СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МИКРОИГОЛЬНЫХ АППЛИКАТОРОВ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ И МОНИТОРИНГА ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ <i>Макринский К.И.</i>	177
ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧЕШУЕК В БЕЗАНОДНЫХ ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БАТАРЕЯХ <i>Фокин Д.В., Бушева А.В., Трешкина Ю.И., Коваль К.А., Крюков А.Ю., Десятов А.В., Панченко Н.В.</i>	178
МАТЕРИАЛ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА (КАТОДА) НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ФЕРРОФОСФАТА ЛИТИЯ И ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА <i>Чиркова Е.В., Архипов М.А., Скундин А.М.</i>	180

Научное издание

**XVIII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ И
СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2023»**

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 № 28

Отпечатано в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
<https://conf.phyche.ac.ru>