

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

ХІ КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН

ФИЗИКОХИМИЯ – 2016

6 – 8 декабря 2016

Тезисы докладов

Москва 2016

УДК 541.64(063)+678(063)

ББК 24.7я431+35.71я431

И94

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

ФИЗИКОХИМИЯ – 2016: XI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 6-8 декабря, 2016. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2016. – 165с.

ISBN 978-5-4465-1344-4

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

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

Научное издание

Подготовка материалов: *Т.А. Кулькова*

Корректоры: *В.В. Душик, А.Л. Ключев, А.В. Сафонов, Д.Н. Тюрин*

Дизайн обложки: *Н.А. Поляков*

Печать: *Д.Н. Тюрин*

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

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

Организаторы конференции:

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

Председатель конференции

академик А.Ю. Цивадзе

Заместители председателя:

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

СЕКЦИЯ
«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

*Председатель секции –
академик А.Ю. Цивадзе*

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

ТЕРМОХИМИЯ ЛЕТУЧЕГО ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ ИФХАН 112

Е.П. Ануфриенко, А.А. Щербина, Р.Р. Хасбиуллин

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

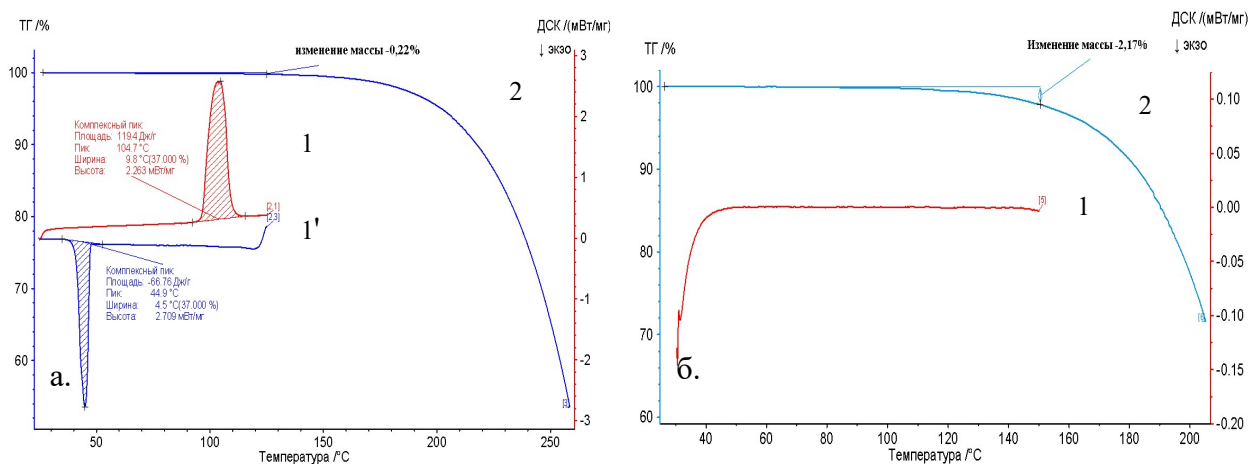
С целью выбора условий переработки композиций ингибитора коррозии с расплавом полиэтилена (ПЭ) при создании антикоррозионного пленочного материала, изучена термохимия ингибитора коррозии ИФХАН 112 (и его индивидуальных компонентов) методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ).

Измерение проводили на калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix® и термовесах TG 209 F1 “Iris” (“Netzsch”). Препарирование образцов не отличалось от традиционного. Скорости нагрева и охлаждения варьировали в диапазоне от 1 до 10 град./мин. Диапазон измерений от 20 до 200 °С соответствовал принятому диапазону переработки расплава ПЭ.

Все измерения проведены на порошках ингибитора коррозии ИФХАН 112, его компонентов и их механических смесях.

Типичные термограммы и термогравиметрические кривые приведены на рис. 1.

Рисунок 1. Термограмма (1; 1') и гравиметрическая кривая (2) компонентов:



а – компонент-1; б. – компонент-2; где 1 – нагревание, 1' – охлаждение.

Можно видеть, что компонент-1 относится к числу кристаллических соединений, компонент-2, входящий в состав ИФХАН 112, – аморфный. Температура плавления ($T_{пл}$) компонента-1 равна 104,7 °С, и температура кристаллизации ($T_{кр}$) составляет 44,9 °С. Поскольку $T_{пл} > T_{кр}$, то можно утверждать, что компонент-1 склонен к образованию переохлажденных расплавов. Активная потеря массы образцов, связанная с испарением компонентов, что было подтверждено методом оптической микроскопии, происходит при температуре 160 °С.

На рис. 2 представлены термограммы плавления смесевых композиций компонентов. Можно видеть, что пик плавления компонента-1 смещается в область низких температур при увеличении в составе смеси второго компонента. Полученная информация о смещении температур плавления и кристаллизации первого компонента была использована при построении диаграммы фазового состояния (рис. 3), которая говорит о частичной совместимости компонентов ИФХАНа 112.

Установлено, что компонент-1 и смесевые композиции на его основе находятся в метастабильном состоянии, а диапазон совместимости системы находится в области от 90 до 100 мас. % компонента-1.

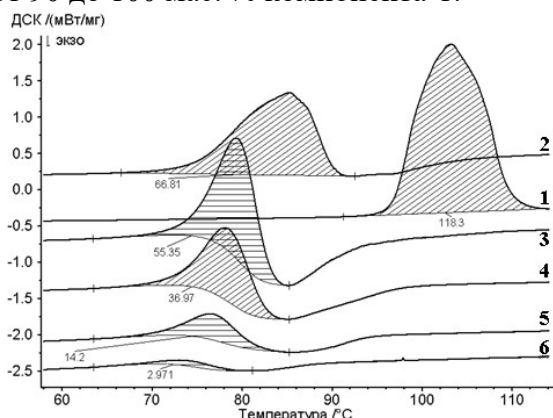


Рисунок 2. ДСК термограммы смесей летучих ингибиторов коррозии различного состава:

№ пика	1 комп %	2 комп %	S _{пика} Дж/г
1	100	0	118,3
2	90	10	66,81
3	60	40	55,35
4	45	55	36,97
5	30	70	14,20
6	15	85	2,97

Заштрихованная область под кривой соответствует теплоте плавления смеси (($\Delta H_{пл}$, Дж/г) и указана цифрами на графике.

Полученные результаты позволяют рекомендовать использовать при переработке композиций ПЭ+ИФХАН 112 щадящие режимы – температура не выше 145°C. В противном случае в процессе формирования пленочного материала будет наблюдаться большая потеря ингибитора, что должно быть учтено при выборе состава смесевой композиции.

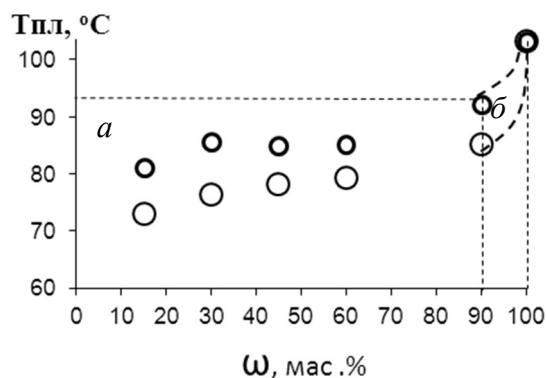


Рисунок 3. Диаграмма фазового состояния.

a. - гетерогенная область.

б. - область совместимости.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ ДИФИЛЬНЫХ СПИРОПИРАНОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА

**Н.Н. Барышев^{1,3}, Н.Л. Зайченко², В.В. Арсланов¹,
О.А. Райтман¹**

¹ ИФХЭ РАН, 119071, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, pcss_lab@mail.ru

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

³ МТУ, 119454 Москва, просп. Вернадского, 78

Создание компактных организованных молекулярно-механических, информационных и сенсорных систем является в настоящее время одной из главных задач супрамолекулярной химии. Такие системы могут быть использованы при разработке молекулярных компьютеров, наноразмерных механизмов, а так же миниатюрных сенсоров для анализа состава различных сред. Важнейшим классом органических фотохромов являются спиропираны, привлекающие пристальное внимание исследователей благодаря сочетанию в одной молекуле фоточувствительности со способностью к молекулярному распознаванию. В связи с этим в настоящей работе с помощью спектроскопии электронного поглощения, оптоволоконной спектрофотометрии, а также метода монослоев Ленгмюра изучены оптические и физико-химические свойства растворов нового дифильного спиропирана (SP1) и монослоев Ленгмюра на основе этого соединения. Установлено, что SP1 в спироформе не образует устойчивых монослоев на водной субфазе, в то время как мероцианиновая форма этого соединения полностью растекается по поверхности воды и формирует истинный монослой с давлением коллапса около 45 мН/м. Это может быть связано с тем, что изучаемый фотохром в мероцианиновой форме обладает ярко выраженными дифильными свойствами, а закрытая форма спиропирана полностью гидрофобна, и при повышении давления молекулы этого соединения скорее всего собираются в неорганизованные полимолекулярные кластеры. Кроме того, показано, что при переходе из растворенного состояния в планарное у SP1 резко возрастает склонность к формированию J-агрегатов, что подтверждается появлением и ростом полосы поглощения в области 620 нм. Разбавление молекул SP1 цетиловым спиртом позволяет понизить степень агрегации этого соединения в монослой и добиться полного растекания спиропирана по поверхности воды с одновременным сохранением фотохромных свойств вещества в планарном состоянии. Таким образом, показана принципиальная возможность использования производных спиропиранов в качестве рабочих элементов молекулярных механизмов.

СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР (MOF's) И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ MOF's

М.К. Батракова, А.В. Школин, А.А. Фомкин, А.Ю. Цивадзе

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

Металлоорганические каркасные структуры представляют собой относительно новый класс пористых кристаллических материалов с широким спектром применения. Согласно литературным их широко используют в качестве сорбентов, накопителей жидкостей и газов, катализаторов, магнитных материалов и др.

В работе, на основе известной методики [1], с некоторой модификацией, были синтезированы образцы С-300 и А-300: Тримезиновую кислоту и соль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в органическом растворителе. Растворитель представляет собой только химически чистый N,N-диметилформамид (ДМФА) или же смесь растворителей Этанол/ДМФА/Вода. После растворения исходных веществ к раствору нитрата меди по каплям добавляли раствор тримезиновой кислоты. Полученный раствор оставляли на магнитной мешалке с нагревом до образования золь голубого или белого цвета, в зависимости от исходной соли. Затем, полученный золь помещали в аналитический автоклав с фторопластовым стаканчиком и ставили в сушильный шкаф при температуре 120...140 °С. Образующийся осадок синего или белого цвета, в зависимости от исходной соли, отделяли от маточного раствора методом вакуумного фильтрования, многократно промывая горячим ДМФА. Затем образцы высушивали при температурах 120...130 °С.

В результате были получены следующие образцы: С-300 с химической формулой $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ и А-300 с химической формулой $\text{C}_9\text{H}_3\text{AlO}_6$, пористую структуру которых исследовали на специализированном анализаторе Quantochrome IQ.

Структурно-энергетические характеристики полученных образцов определяли по изотермам стандартного пара азота при 77 К, при использовании Теории объемного заполнения микропор.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики полученных образцов.

Характеристики	Образец С-300	Образец А-300
Растворитель	Этанол/ДМФА/Вода	Диметилформамид
Площадь удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	654,8	1054,4
Удельный объём микропор W_0 , см ³ /г	0,31	0,45
Средняя эффективная полуширина микропор x_0 , нм	0,40	0,81
Предельная величина адсорбции в микропорах a_0 , ммоль/г	8,9	13,0
Характеристическая энергия адсорбции азота E , кДж/моль	9,9	4,9
Стандартная характеристическая энергия адсорбции бензола E_0 , кДж/моль	30,1	14,9

Структурно-энергетические характеристики полученных MOF-структур соответствуют уровню промышленных микропористых углеродных адсорбентов.

Литература

1. David J. Tranchemontagne, Joseph R. Hunt, Omar M. Yaghi. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. Tetrahedron, 64 – 2008г.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Е.Е. Бояков, К.С. Скрипкин, С.А. Бусев, А.А. Ревина

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: zhenya88_06@inbox.ru*

На сегодняшний день альтернативные источники электрической энергии занимают довольно прочную позицию среди традиционных источников электроэнергии. Одним из таких источников являются солнечные батареи, изготовленные на основе кремния. Они успешно зарекомендовали себя как отличный преобразователь световой энергии в электрическую, но коэффициент преобразования остается довольно низким. В нашей лаборатории в группе под руководством д.х.н., проф. А.А. Ревиной предпринимаются попытки увеличения коэффициента преобразования солнечной энергии в электрическую с помощью модифицирования поверхности монокристаллических кремниевых пластин (моно-Si) наночастицами (НЧ) металлов и природными пигментами и красителями.

Целью настоящей работы является создание нанокомпозитных материалов основе пластин из моно-Si с повышенной эффективностью преобразования световой энергии в электрическую. На поверхность пластины наносились растворы НЧ, которые синтезировались в обратномиллярной системе (ОМС) ПАВ/органический растворитель методом химического и радиационно-химического восстановления ионов [1]. Мы дополнительно проводили комплексное исследование фотоэлектрических и электрокаталитических свойств нанокомпозитных материалов от способа и порядка нанесения различных компонент на электроды. В качестве материала электродов использовались одноразовые угольные электроды и пластинки моно-Si.

Методом спектрофотометрии были исследованы оптические свойства (спектры оптического поглощения и люминесценции). Данные о размерах НЧ были получены методом АСМ. Анализ результатов адсорбции НЧ металлов на поверхности монокристаллических кремниевых пластин позволил сделать вывод о том, что условия формирования НЧ оказывают влияние на их оптические и адсорбционные свойства.

Измерение электро-каталитической активности одноразовых планарных электродов с нанокомпозитными слоями на основе наночастиц металлов, УРС и светочувствительных пигментов проводилось с помощью потенциостата IPC-Pro MF. Результаты циклической вольтамперометрии (ЦВА) позволили сделать вывод о высокой электрокаталитической активности нанокомпозитов, содержащих НЧ железа [2] и провести дальнейшее исследование фотоэлектрической активности полученных композитных слоев, используя в качестве электродов пластинки из моно-Si.

В докладе будут представлены данные по сравнению оптических свойств, электрокаталитической и фотоэлектрической активностей электродов, поверхность которых модифицирована дисперсией УРС, НЧ металлов и светочувствительными пигментами.

Литература

1. Ревина А.А. Патент РФ № 2312741. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения (Chem). Бюл. № 35. 20.12.2007.
2. Бояков Е.Е., Скрипкин К.С., Бусев С.А., Ревина А.А. Сборник тезисов V Всероссийского симпозиума с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов», 2016 г., стр. 244.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Д.В. Чекмарь¹, Е.В.Щербатова²
А.А. Ревина^{1,2}, Ю.С. Павлов³

¹ Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: dimachekm@gmail.com

² Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭиН) РХТУ
им. Д.И. Менделеева, г. Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д.20

³ Лаборатория радиационных технологий ИФХЭ РАН, г. Москва, ул. Обручева, 40

Нанотехнологии рассматривают окружающие нас системы и процессы, протекающие в них, на наноуровне, что позволяет обнаружить новые аномальные эффекты, неизвестные ранее, исследовать новые механизмы взаимодействия, разрабатывать новые методы синтеза нанокompозитных материалов. Сейчас существует реальная возможность синтезировать наночастицы (НЧ) металлов, неметаллов, оксидов, биметаллов и других соединений с заданными свойствами (каталитическими, магнитными, бактерицидными) и функциональной активностью. Наночастицы металлов и полупроводников находят широкое применение в технологии, электронике, нанофотонике, медицине и сельском хозяйстве. В отличие от частиц макроскопического размера, наночастицы многих металлов имеют каталитические свойства, близкие к металлам платиновой группы, а их применение является более перспективным из-за большей распространённости в природе и более низкой стоимости. Среди многих видов синтеза выделяется метод формирования НЧ в обратномицеллярных системах. Нами были использованы два способа синтеза НЧ железа в обратных мицеллах – химическое (Chem) и радиационно-химическое (RadChem) восстановление ионов. Основное различие данных методов синтеза заключается в том, что радиационно-химическое восстановление проводится в анаэробных условиях, а химическое – в аэробных условиях и с использованием флавоноида кверцетина в качестве восстановителя ионов металла. В данной работе было проведено сравнение оптических свойств растворов НЧ железа, синтезированных обоими методами, а именно, различия в оптической плотности и люминесценции. растворов. Были установлены различия в электрокаталитических свойствах НЧ Fe, синтезированных различными методами, что, вероятно, обусловлено отсутствием кверцетина и молекулярного кислорода в растворе наночастиц, полученных радиационно-химическим методом восстановления. Также наблюдались различия в интенсивности люминесценции при изучении влияния наночастиц железа на люминесценцию раствора 0.15 М АОТ в изооктане.

Литература

1. Ревина А.А. Патент РФ №2322327.. Бюл. №11. 20.04.2008. (RadChem)
2. Ревина А.А. Патент РФ №2312741. Бюл. №35. 20.12.2007. (Chem)

ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В МИКРОКАНАЛАХ С ТЕКСТУРИРОВАННЫМИ СТЕНКАМИ

А.Л. Дубов, Т.Ю. Молотилин, Т.В. Низкая, О.И. Виноградова

*Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: alexander.dubov@gmail.com*

Микрофлюидика – одна из активно развивающихся междисциплинарных областей. Она основана на использовании систем из тонких каналов, по которым может течь однофазная или многофазная жидкость, или суспензия частиц различной природы, в том числе биологических объектов. Благодаря своим размерам, скорости и простоте работы, такие системы уже находят свои применения в области биомедицинского анализа, химического синтеза, работы с коллоидными объектами. Однако многие проблемы, которые неизбежно возникают при использовании каналов малой толщины, остаются нерешенными. Одной из наиболее актуальных из них является задача разделения коллоидных объектов в микроканале по размеру и форме.

В данной работе мы предлагаем метод разделения частиц с помощью электроосмотического течения вдоль текстурированных заряженных стенок. Сочетание анизотропной текстуры поверхности с направленным под углом к ней электрическим полем приводит к образованию такой структуры течения, при которой направление линий тока зависит от высоты. Если частицы движутся вдоль нижней стенки канала, то, в зависимости от своего размера, они оказываются на различных линиях тока и смещаются на различный угол в поперечном направлении. При этом, в отличие от течений, вызванных сдвигом или градиентом давления, электроосмотическое течение не вызывает подъемной силы, стремящейся оттолкнуть частицы от стенки, и позволяет линиям тока, вдоль которых движутся частицы, проникать глубоко в бороздки текстуры. Такое явление увеличивает эффективность управления траекториями движущихся в микроканале частиц.

Для исследования возможности электроосмотического разделения частиц мы используем гибридный метод компьютерного моделирования, который сочетает в себе метод решеточного уравнения Больцмана с методом молекулярной динамики и позволяет моделировать движение частиц в сложных течениях.

Сначала в работе исследуется зависимость общей картины течения от геометрии канала и направления электрического поля. Показано, что максимальная анизотропия течения наблюдаются при угле поворота текстуры около 45° . Затем мы изучаем зависимость траекторий одиночных частиц от их размера, их отклонение от линий тока, измеряем их поперечное смещение, которое зависит от диаметра частицы и составляет от 7° до 15° . Наконец, в заключительной части работы мы исследуем эффективность предложенного метода для разделения суспензий. Полностью промоделирован микроканал, в который вводится суспензия частиц с диаметром от 10 до 25 процентов от толщины канала. В результате исследования показано, что предложенный метод позволяет эффективно сортировать такие частицы, а также определен диапазон параметров (таких как размер и концентрация частиц, величина электрического поля), при котором может использоваться данный метод.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-32-00558)

ОБЪЯСНЕНИЕ НЕМОНОТОННОГО ХАРАКТЕРА ИЗМЕНЕНИЯ РАДИУСА КАПЕЛЬ БЕНЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ

К.А. Емельяненко¹

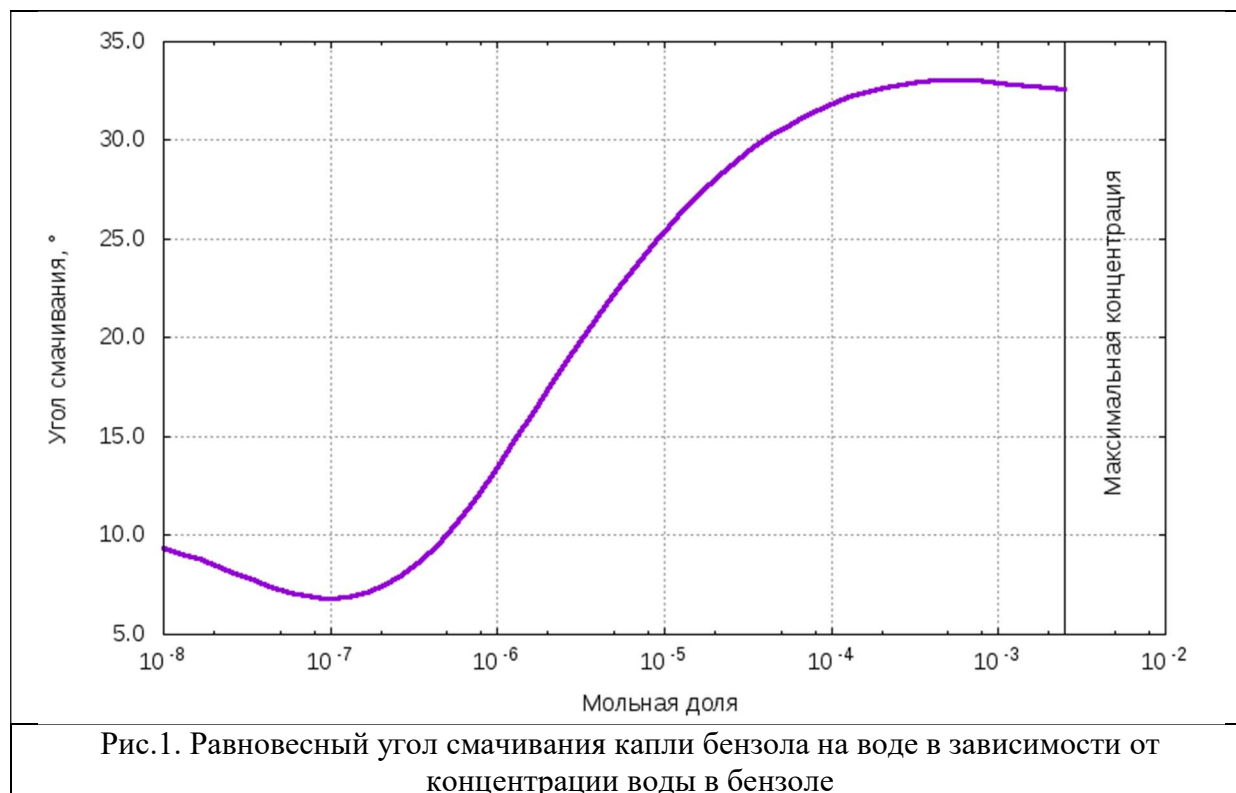
¹ *Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: emelyanenko.kirill@gmail.com*

Смачивание воды неполярными жидкостями и растекание масла на воде имеют важное фундаментальное и прикладное значение, т.к. количество и площадь нефтяных пятен на поверхности природных водоемов постоянно растет, что наносит ущерб экологии. Явление немоного растекания бензола, которое заключается в быстром растекании капли бензола с последующим собиранием в толстую линзу было обнаружено более ста лет назад. Предложенная Харкинсом [1] теория не позволяет детально объяснить физическую природу этого явления.

В этой работе мы связали поведение капли бензола на воде с растворением молекул воды в бензоле. Хотя в целом растворимость воды в углеводородах невелика и для бензола достигает $2.5 \cdot 10^{-3}$, полярные молекулы достаточно сильно меняют свойства пленки неполярной жидкости, что приводит к существенному изменению природы поверхностных сил, определяющих равновесие капли на поверхности воды. Для корректного описания такой системы требуется учитывать силы разной природы: вандерваальсовы взаимодействия границ пленки между собой и с молекулами воды в пленке, силы, вызванные поляризацией диполями воды границ пленки, взаимодействие молекул воды с дискретными зарядами, возникающими в воде на границе вода/масло. Кроме того, молекулы воды взаимодействуют между собой электростатическими силами и с водной подложкой водородными связями. Совместное действие этих сил приводит к образованию адсорбционного слоя молекул воды в пленке бензола.

На основе Дебай-Хюккелевского подхода мы вывели уравнения для потенциала, вызываемого дискретным зарядением поверхности, что позволило рассчитать избыточную энергию диполей воды в пленке в поле зарядов поверхности и их изображений. С помощью этих уравнений, а также уравнений для избыточной вандерваальсовой энергии пленки и избыточной энергии молекул воды, связанной с электростатическими и вандерваальсовыми взаимодействиями с границами и между собой [2,3], мы рассчитали изотермы расклинивающего давления для пленок с разной концентрацией воды. На основе теории смачивания Дерягина-Фрумкина получена зависимость равновесного угла смачивания капли бензола на воде (рис. 1) как функции концентрации воды в пленке.

Немоное поведение угла смачивания капли бензола на воде, полученное в наших расчетах, хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями. Так, при малой концентрации воды угол мал и падает по мере увеличения концентрации, что соответствует этапу растекания капли бензола на воде. Однако с дальнейшим ростом концентрации поведение меняется и угол начинает расти, таким образом описывая явление собирания растекшейся капли бензола в линзу.



Таким образом, учет сил изображения, вызванных растворением воды в капле бензола позволил объяснить экспериментально наблюдаемое явление растекания-собираания капель бензола на воде.

Литература

1. Harkins W. D. The physical chemistry of surface films. – Reinhold, 1952.
2. Boinovich L. B. The image-charge forces in thin films of solutions with non-polar solvent / Boinovich L. B., Emelyanenko A. M.; Advances in colloid and interface science. – 2003. – Т. 104. – №. 1. – С. 93-121.
3. Derjaguin B. V. Molecular-surface forces in binary solutions / Derjaguin, B. V., Dzyaloshinsky, I. E., Koptelova, M. M., Pitayevsky, L. P.; Discussions of the Faraday Society. – 1965. – Т. 40. – С. 246-252.

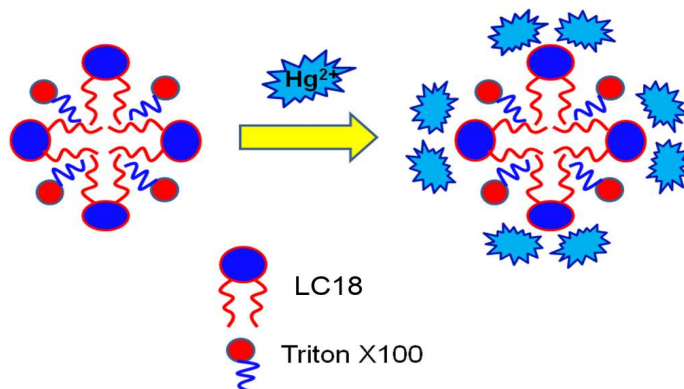
Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Физико-химические проблемы поверхностных явлений».

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА: ИММОБИЛИЗАЦИЯ ДИФИЛЬНЫХ РЕЦЕПТОРОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ МАТРИЦАХ

Е.В. Ермакова, В.В. Арсланов

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

Одним из наиболее интенсивно развивающихся разделов супрамолекулярной химии в настоящее время является наносенсорика, к актуальным направлениям которой относится разработка «интеллектуальных» миниатюрных диагностических устройств, работающих в водных средах. Наряду с достаточно хорошо изученными сенсорами с рабочими элементами на основе монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт, остаются практически не исследованными сенсорные возможности мицеллярных систем, содержащих селективные лиганды и поверхностно-активные вещества. Важность исследования таких наносистем обусловлена тем, что нерастворимые в воде лиганды, эффективно работающие в неводных средах, в случае водных растворов аналитов могут быть использованы только в составе смешанных («инженерных») прямых мицелл.



В связи с этим, в данной работе, предложены мицеллярные самоорганизованные наносенсоры на основе аминокантрахинонового лиганда LC18, функционализированного двумя этоксифосфорильными рецепторными группами и алкоксигруппами -OC18, и неионогенного ПАВ Triton X100 для определения катионов ртути в водных растворах. Процесс образования мицелл из индивидуальных компонентов LC18 и Triton X100, а также из их смесей исследовали методом флуоресцентного анализа с использованием в качестве зонда одного из наиболее эффективных репортеров - пирена. Выяснено, что при образовании смешанной мицеллы с неионогенным TX100 происходит солюбилизация лиганда LC18, обладающего ограниченной растворимостью в воде. Кроме того, выявлены оптимальные условия образования мицеллярных систем: исследовано влияние концентрационных комбинаций компонентов «инженерных мицелл» (Triton X100, лиганд LC18) на процессы их самосборки и на характеристики образующихся наносистем. Показано, что интеграция лиганда LC18 в «инженерную мицеллу» позволяет существенно увеличить интенсивность флуоресценции и в дополнение к спектрам поглощения использовать этот эффект для селективного определения катионов ртути в водных растворах смешанных мицелл.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-29-05272 Офи_м)

РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ПЛАНАРНЫХ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

**А.И. Звягина¹, А.А. Ежов², И.Н. Мешков¹, В.К. Иванов³, К.П. Бирин¹,
В. König⁴, Ю.Г. Горбунова^{1,2}, В.В. Арсланов¹, М.А. Калинина¹**

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

e-mail: pcss_lab@mail.ru

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

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

⁴ *Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg, D-93040 Regensburg, Germany*

Способность металлических наночастиц усиливать электромагнитное поле вблизи своей поверхности за счет возбуждения плазмонного резонанса лежит в основе так называемых усиленных поверхностью оптических явлений, наблюдаемых в гибридных системах на основе металлических частиц и органических молекул. К таким эффектам относятся гигантское комбинационное рассеяние, усиленная поверхностью флуоресценция и усиленное поверхностью поглощение в ближней ИК области.

Резонансное усиление оптического поглощения (РУП) в гибридных системах на основе органических молекул и плазмонных наночастиц является естественным спутником этих эффектов. Главное условие возникновения РУП эффекта – совпадение максимумов поглощения красителя и ансамбля наночастиц. В большинстве случаев настройка оптических характеристик плазмонного ансамбля осуществляется за счет изменения формы и размера наночастиц, что требует разработки новых методов синтеза или создания уникальных литографических масок для каждой конкретной системы. Другая сложность изучения РУП-эффекта связана с существенной разницей между интенсивностями поглощения органического компонента и экстинкцией наночастиц, которая может составлять несколько порядков, что, как правило, маскирует усиление сигнала от органических молекул. По этой причине до недавнего времени РУП эффект оставался малоизученным.

Цель данного исследования заключается в разработке универсальной методики получения гибридных систем на основе пленок органических красителей и двумерных ансамблей наночастиц золота, в которых возможно непосредственно наблюдать РУП-эффект в широком диапазоне оптического излучения.

Для создания плазмонного ансамбля с настраиваемыми спектральными характеристиками были использованы самоорганизованные двумерные ансамбли наночастиц золота, положение максимума поглощения которых варьируется в диапазоне 520–650 нм. Стратегия получения таких ансамблей основана на эффекте субстрат-индуцированной конденсации смешанных катион-анионных монослоев ПАВ на поверхности коллоидного раствора цитрат-стабилизированных наночастиц золота диаметром 18 нм. Адсорбция наночастиц на монослой приводит к спонтанной кристаллизации ПАВ вблизи частицы. С течением времени количество адсорбированных частиц на поверхности гидрозоля растет вплоть до образования протяженной двумерной сети наночастиц, что сопровождается смещением полосы поглощения ансамбля в длинноволновую область. За изменением спектральных характеристик ансамбля на поверхности гидрозоля наблюдали с помощью

оптоволоконной спектроскопии поглощения. При достижении необходимой структуры ансамбли переносили на твердые подложки методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ).

Для исследования РУП-эффекта в широком оптическом диапазоне был получен ряд планарных гибридных систем на основе водонерастворимых красителей с различными спектральными характеристиками. Краун-фталоцианинат рутения с двумя аксиальными заместителями $\text{RuL}(\text{EIN})_2$ ($\lambda_{\text{макс}}=625$ нм), был использован в качестве красителя, поглощающего свет вблизи длинноволновой границы поглощения плазмонного ансамбля. Родаминовый краситель TAMRA ($\lambda_{\text{макс}}=548$ нм) поглощает свет вблизи коротковолновой границы диапазона поглощения плазмонного ансамбля. Наконец, двухпалубный краун-замещенный фталоцианинат церия CeL_2 способен поглощать свет в двух спектральных областях ($\lambda_{\text{макс}}=474$, 648, и 690 нм), перекрывающихся со спектром плазмонных антенн.

На первом этапе создания гибридной системы сформированные на поверхности водной субфазы монослои красителей переносили на твердые подложки методом Ленгмюра-Блоджетт. Затем на поверхность органической пленки переносили плазмонный ансамбль с необходимыми спектральными характеристиками. В качестве контрольного эксперимента плазмонный ансамбль параллельно переносили на чистую подложку. Спектры поглощения записывали на каждом этапе создания гибридной системы. Коэффициент усиления поглощения рассчитывали как отношение экспериментально полученного спектра гибридной системы к интегральной сумме спектров органической пленки и плазмонного ансамбля.

Анализ спектров поглощения гибридных систем показал, что в случае переноса плазмонной сети с максимумом поглощения в области 630 нм на поверхность пленки $\text{RuL}(\text{EIN})_2$ коэффициент усиления составил 2.2, для трехслойной пленки поглощение гибридной системы возросло на 530% относительно модельного аддитивного спектра. Имобилизация ансамбля из отдельных наночастиц и коротких цепочек, поглощающих в области 560 нм, на поверхности пленки TAMRA, приводит к усилению поглощения на 175% относительно теоретически рассчитанного аддитивного спектра гибридной системы. На примере красителя CeL_2 была продемонстрирована возможность избирательно усиливать полосы в спектре хромофора. Максимальное усиление для данного красителя было достигнуто в сочетании с ансамблем наночастиц, состоящем из разветвленных неперколированных цепочек. Спектр поглощения такого ансамбля представляет собой широкий пик, перекрывающийся с обеими полосами поглощения CeL_2 , что обуславливает РУП-эффект во всем диапазоне поглощения красителя.

Было показано, что РУП-эффект в изученных системах обусловлен усилением поглощения органического компонента. Для подтверждения этого предположения был проведен сравнительный анализ гибридных систем на основе моно- и бислойных пленок красителя CeL_2 и плазмонных ансамблей, имеющих одинаковое строение. Было обнаружено, что коэффициент усиления в таких системах возрастает пропорционально количеству органического материала.

Таким образом, разработанная стратегия создания планарных гибридных систем на основе органического красителя и наночастиц золота позволяет не только непосредственно наблюдать резонансное усиление поглощения, но и управлять этим эффектом. Полученные результаты открывают перспективы использования таких систем для создания эффективных преобразователей солнечной энергии, таких как солнечные батареи на основе органических красителей и полимеров и фотокатализаторы, работающие в видимом диапазоне излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00070-А, 16-29-05272-офи_м, 16-29-05284-офи_м)

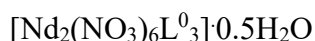
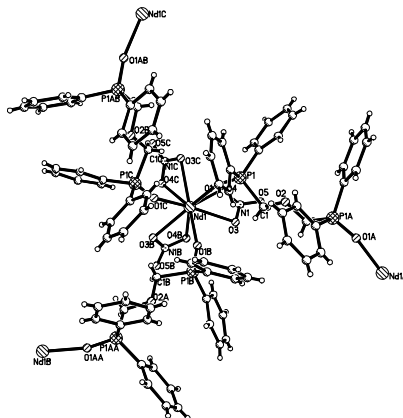
**ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛМЕТИЛОВЫХ) ЭФИРОВ
ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2 - \text{L}^n$ ($n=0-5$). СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{Lu}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$**

**Е.С. Криворотко¹, И.Н. Полякова², И.С. Иванова^{1,2}, Е.Н. Пятова^{1,2},
С.В. Демин², В.И. Жиров², В.Е. Баулин¹, А.Ю. Цивадзе¹**

¹ *Лаборатория новых физико-химических проблем, ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: ekaterina.krivorotko@mail.ru*

² *ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31;*

Изучены экстракционные свойства бис(дифенилфосфорилметиловых) эфиров олигоэтиленгликолей $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2 - \text{L}^n$ ($n=0-5$) по отношению к РЗЭ в системе 1,1,7-тригидрододекафторгептанол – вода в присутствии HNO_3 (от 0,5 до 6 моль/л). Для соединения L^2 , обладающего лучшими экстракционными характеристиками, проведена экстракция в присутствии трихлоруксусной кислоты (ТКУК). Установлено, что коэффициент распределения РЗЭ в присутствии ТХУК значительно выше, чем в азотной кислоте.



Проведен синтез комплексных соединений нитратов Nd, Eu, Lu и Er с L^0 . Методом РСА установлены кристаллические структуры нитратов Nd, Lu и Eu с L^0 : $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Lu}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III). Комплекс нитрата эрбия с L^0 получен в виде мелкокристаллического порошка.

Кристалл I является граневым изомером. Органический лиганд служит мостиком между двумя атомами Nd. Комплексы $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3]$ связаны в 3D каркас. Обширные полости каркаса (152 и 117 Å³) способны вместить несколько молекул воды. Кристаллы II и III изоструктурны I, но содержат больше воды: одну молекулу H_2O на 2Eu и 6 H_2O на 2Lu.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 15-03-03058 и 15-03-02635 и программы ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности» (ОХНМ 8.3)

ЭЛЕКТРОМЕХАНИКА МИКРО- И НАНОКАПСУЛ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

С.Р. Мадуар¹, О.И. Виноградова¹

¹ *Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: salmad@ya.ru*

Тонкие оболочки, такие как полиэлектролитные микрокапсулы, полимерные сферы и оболочки из оксида кремния привлекают особое внимание как кандидаты для направленной доставки лекарств, так как могут реагировать на внешние воздействия. Подобные оболочки могут набухать, сокращаться и даже коллапсировать под действием таких факторов, как pH, концентрация электролита, свет или механическое воздействие, например, зондом атомно-силового микроскопа (АСМ). Кроме внешних условий, поведение капсул определяется их механическими свойствами, например, модулем Юнга, коэффициентом Пуассона и толщиной их оболочки. Поэтому понимание взаимосвязи свойств окружающего раствора и механических характеристик капсулы с её деформацией при внешних воздействиях важно для дизайна и управления поведением сложных синтетических и биологических объектов.

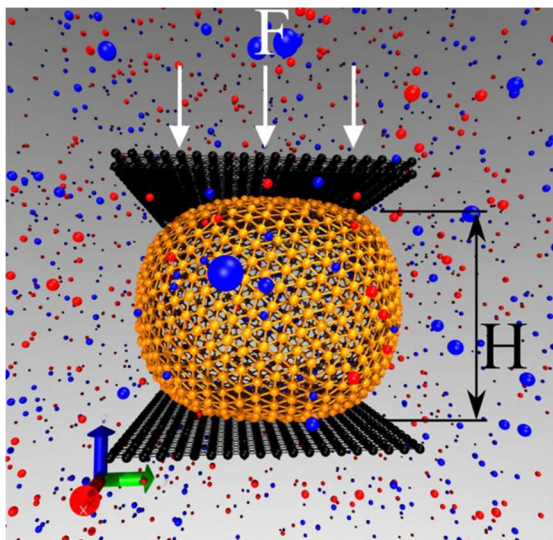


Рисунок 1: Компьютерная модель АСМ эксперимента с упругой оболочкой. Оболочка зажата между двумя поверхностями. Для каждого расстояния, H , измеряется сила, F , действующая на поверхности.

В данной работе мы исследуем то, как физико-химические свойства оболочки влияют на её набухание и упругий отклик при воздействии зондом АСМ, Рис. 1. Мы рассматриваем капсулы теоретически как заряженные упругие оболочки, помещенные в раствор электролита. Мы комбинируем теорию Пуассона-Больцмана для электростатического потенциала с теорией тонких оболочек для описания растяжения капсул.

Для проверки теории мы разработали огрубленную модель упругой оболочки для компьютерного моделирования, см. Рис.1. В модели поверхность капсулы представлена сеткой частиц, взаимодействующих посредством закона Гука и угловых потенциалов. Огрубленная модель позволяет задавать макроскопические свойства оболочки через микроскопические параметры взаимодействия частиц. Мы исследуем деформацию оболочки при различных концентрациях электролита и поверхностных

зарядах оболочки. Далее мы проводим компьютерные эксперименты по деформации с помощью АСМ, зажимая капсулу между двумя твердыми поверхностями и измеряя силу, действующую на поверхности при каждом расстоянии, H , см. Рис.1.

Сначала мы анализируем электроосмотические равновесия вблизи заряженной оболочки в растворе электролита. Нами показано, что растяжение оболочки, вызванное электростатическими силами, есть квадратичная функция заряда, и для умеренных зарядов оно может быть описано с помощью линеаризованной теории Пуассона-Больцмана.

Далее мы исследуем АСМ сжатие капсул различного типа: пустых, заполненных осмотически активным раствором и непроницаемых капсул. Мы установили, что силовая кривая для нейтральной пустой оболочки практически не изменяется при её зарядении. В этом случае упругий отклик определяется лишь свойствами оболочки, а не характеристиками раствора.

В случае заполненных капсул мы показали, что сила F есть линейная функция сжатия при малых деформациях и квадратичная -- при больших. Отметим, что абсолютная величина силы в АСМ эксперименте зависит от осмотического давления внутри капсулы.

Непроницаемые оболочки моделировались путем фиксирования их объема. Измеренная сила АСМ при этом не зависит от разности давлений между внутренней и наружной областями. Данные компьютерного моделирования находятся в хорошем согласии с более ранними теориями деформации непроницаемых оболочек.

В заключение отметим, что нами установлены аналитические выражения для описания компьютерного эксперимента с АСМ. Данные выражения могут быть использованы для количественного анализа АСМ экспериментов и для определения механических свойств оболочек в растворе электролита. Полученные выражения показывают, как упругий отклик зависит от поверхностного заряда и от проницаемости поверхности к различным молекулам и растворителю. Разработанный метод компьютерного моделирования и теоретические выражения могут быть применены для изучения деформации биологических и синтетических объектов со специфическими свойствами поверхности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ СОБСТВЕННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТОНКОМ СЛОЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

В.В. Малов, А.В. Дмитриев, А.Р. Тамеев

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: vladimir.vl.malov@gmail.com*

Исследование зарядо-транспортных свойств новых органических полупроводников с целью как изучения процессов переноса носителей заряда, так и поиска материалов перспективных для применения в электронных устройствах (транзисторы, светодиоды, солнечные элементы и т.д.) является в настоящее время актуальной задачей. Одним из важнейших параметров органического полупроводника, который можно измерить в эксперименте, является подвижность носителей заряда. Эффективность работы устройств органической электроники во многом зависит от соотношения значений подвижности электронов и дырок.

В данной работе были экспериментально определены подвижности носителей заряда в новых органических полупроводниках, содержащих группы имидазола и карбазола, известные как транспортно-активные центры для электронов и дырок, соответственно. Новые соединения были синтезированы в лаборатории Г.Л. Русинова (ИОС УрО РАН). Структурная формула исследованных веществ представлена на рисунке 1.

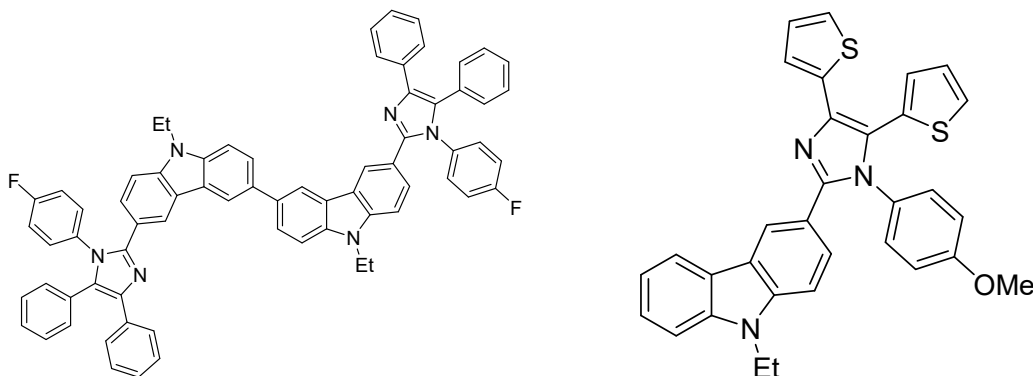


Рисунок 1. Структурная формула исследованных полупроводниковых соединений №155(слева) и №44 (справа).

Измерения подвижности носителей заряда был выполнены с помощью метода CELIV (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage), который заключается в регистрации переходного тока в образце при линейном изменении напряжения, приложенного на электроды. Данный метод позволяет избежать резкого всплеска тока смещения, который, в частности, затрудняет анализ сигнала в известном времяпролётном методе. Важно отметить, что ток в методе CELIV обусловлен преимущественно транспортом собственных тепловых носителей заряда, а не инжектированных, как в режимах ТОПЗ, времяпролётного тока и тока в полевом транзисторе.

Плёночные покрытия исследуемых соединений наносили на подложки двумя способами: поливом раствора в хлорбензоле с последующим центрифугированием подложки (spin-coating) или термо-осаждением слоев в вакууме. В первом случае плёнку толщиной около 50 нм наносили на стеклянную подложку с проводящими слоями ИТО и

ZnO. Противоположный электрод наносили термическим испарением алюминия в вакууме. Границы зон ZnO таковы, что его слой блокирует инжекцию дырок из внешней цепи во время измерений. Результаты предварительных экспериментов показали, что собственной концентрации дырок в активном слое недостаточно для получения качественного переходного сигнала. Для повышения уровня сигнала необходимо было увеличить концентрацию дырок в исследуемом слое. Идея модификации эксперимента заключалась в следующем: на первом этапе измерения на ИТО подавалось положительное смещение, что способствовало инжекции в активный слой дырок из алюминиевого контакта. Благодаря блокирующему слою ZnO дырки не могли покинуть активный слой и накапливались в нём. На втором этапе подавали линейно возрастающее напряжение в обратной полярности, и накопленные дырки вытягивались в алюминиевый контакт, при этом буферный слой ZnO препятствовал инжекции дырок из ИТО, которая могла бы исказить переходной сигнал. В данном эксперименте не учитывалось влияние электронов, т.к. ZnO не является для них блокирующим слоем. В итоге это выражается в изменении амплитуды переходного тока, но не в положении максимума. При втором способе нанесения использовали другую структуру образца. Все слои наносили последовательно методом термического испарения в вакууме. На подложку с ИТО напыляли исследуемый органический полупроводник (100 нм), затем слой LiF (20 нм) и алюминиевый контакт. Слой LiF является блокирующим для обоих типов носителей заряда, т.е. препятствует инжекции носителей заряда из Al электрода. Такая структура образца позволила исследовать описанным выше способом подвижности как электронов, так и дырок.

В таблице 1 представлены полученные значения подвижностей для дырок и электронов при различных конфигурациях образцов.

Материал	Метод нанесения	Подвижность электронов, $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	Подвижность дырок, $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$
44	Полив	–	$2,6 \cdot 10^{-7}$
	Напыление	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$
155	Полив	–	$1,4 \cdot 10^{-6}$
	Напыление	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$

Таблица 1. Полученные методом CELIV значения подвижности электронов и дырок в исследованных материалах.

Как видно из таблицы, для обоих материалов подвижность электронов приблизительно на порядок выше подвижности дырок. Также стоит отметить, что напыление материала 44 значительно повышает подвижность дырок. Данный факт свидетельствует о более высокой упорядоченности вещества при нанесении методом термического испарения. Для 155 разница незначительна, около 3 раз. Что касается сравнения двух материалов, 44 показал более высокие значения подвижности как для электронов, так и для дырок при напылении материалов.

Подвижность носителей заряда в низкомолекулярном органическом полупроводнике, содержащем группы имидазола и карбазола, сильно зависит от способа приготовления тонкого слоя полупроводника. Упаковка молекул в слое, задаваемая способом нанесения слоя, определяет эффективность межмолекулярного прыжкового переноса носителей заряда. Таким образом, показана возможность управления соотношением между подвижностями электронов и дырок в тонких слоях новых органических полупроводников.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-53-45099)

ПОЛИМЕРНЫЕ ЗВЕЗДЫ КАК ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

С.Р. Мадуар¹, Т.Ю. Молотилин¹, О.И. Виноградова^{1,2}

¹ Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: taras.molotilin@gmail.com

² МГУ имени М.В.Ломоносова, Физический Факультет, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2

Полимерные сетки долгое время были и остаются под пристальным вниманием физиков, химиков, биологов и материаловедов. В последние годы особый интерес исследователей привлекают микро- и наночастицы на основе сшитых сеток: так называемые микро- и наногели. Сочетая в себе свойства полимерных гелей и коллоидных частиц, такие объекты являются перспективными контейнерами для адресной доставки лекарств, а также функциональными добавками в косметических препаратах и смазочных материалах.

Заметным препятствием в изучении микрогелей является сочетание нескольких масштабов, определяющих свойства этих систем: полимерные звенья характеризуются размером порядка 1-10 нанометров, а сами частицы микрогеля - радиусом 1-10 микрон. По этой причине оказались крайне востребованы огрубленные модели полимерных сеток, позволяющие снизить эффективное число степеней свободы в системе без потери прямой связи с молекулярной структурой полимера. До сих пор предложенные модели позволяли проводить или качественное моделирование микрогелей без прямой связи с полимерной структурой или моделирование наногелей с короткими сшивками, содержащими порядка 10-15 мономеров.

В данной работе мы предлагаем описание сшитых сеток в хорошем растворителе в виде ансамбля полимерных звезд. При этом топология такого геля определяется числом рук у каждой звезды, а длина сшивок — числом мономеров в одной руке. Этот подход позволяет количественно описывать свойства микро- и макрогелей как целого, не теряя при этом информации о строении полимера на уровне отдельных мономеров.

Мы описываем взаимодействие двух полимерных звезд в случае, когда они свободны или связаны друг с другом, а затем переносим эти парные потенциалы на ансамбль звезд, которым является полимерная сетка. В работе получены аналитические выражения для взаимодействия звезд с произвольными длиной и числом рук, а также продемонстрирована эффективность предложенной схемы на примере гелей различной топологии. Проведено компьютерное моделирование типичных экспериментов по изотропному сжатию полимерных сеток как на уровне отдельных мономеров, так и в огрубленной модели. Показано, что результаты полностью согласуются во всем использованном диапазоне параметров.

ЗОЛЬ–ГЕЛЬ СИНТЕЗ МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ТЕМПЛАТЕ ИЗ ВЕЗИКУЛ ДИФИЛЬНОГО БАКТЕРИЦИДНОГО ПРЕПАРАТА ДЕКАМЕТОКСИНА

К. А. Наумова^{1, 2}

¹Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: helium4002@gmail.com

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

В настоящее время большой интерес представляет изучение особенностей синтеза и последующего применения мезопористых наночастиц кремнезема (МНК). Благодаря высокой удельной площади поверхности, развитой системе пор, размер которых можно варьировать от 2 до 50 нм, а также низкой токсичности, мезопористые наночастицы диоксида кремния способны выполнять функции наноконтейнеров для доставки лекарственных препаратов [1, 2].

Классическая схема создания таких частиц включает в себя золь–гель синтез на темплатах из мицелл инертных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и последующее удаление темплата. Полученные МНК могут быть загружены целевым лекарственным препаратом. Однако данный подход имеет ряд существенных недостатков, таких как низкая емкость контейнеров по целевому веществу и сложность контролирования процессов сорбции/десорбции препарата из частиц. Нами предложен новый путь синтеза МНК, основанный на использовании в качестве темплатов мицелл не инертных ПАВ, а дифильных функциональных соединений (например, некоторых гемини-ПАВ). Такой подход позволяет совмещать стадии золь–гель синтеза контейнеров и их загрузки целевым веществом [3].

В рамках настоящей работы был проведен синтез частиц кремнезема на темплате из везикул катионного гемини-ПАВ – декаметоксина (рис. 1), обладающего ярко выраженными бактерицидными свойствами.

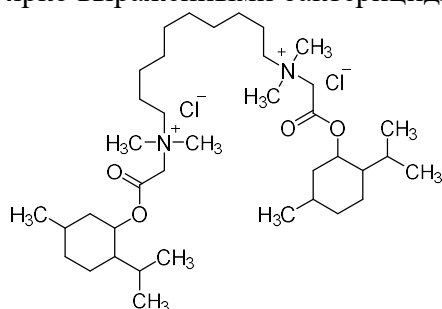


Рис. 1. Структурная формула декаметоксина

В результате проведенного исследования было установлено, что размер частиц сильно зависит от температуры реакционной смеси. В то же время структура частиц определяется как температурой, так и степенью предварительного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС).

В ходе экспериментов было обнаружено, что при золь–гель синтезе частиц SiO₂ в щелочной среде декаметоксин подвергается гидролизу, что оказывает существенное влияние как на его биологическую активность, так и на структуру образующихся частиц. Во избежание гидролиза ПАВ синтеза было решено проводить в среде фосфатного буфера (pH 7,2) с использованием в качестве катализатора фторида натрия. В таких условиях декаметоксин встраивается в кремнеземную матрицу с сохранением в молекуле сложноэфирной связи, что подтверждают данные ИК-спектроскопии для синтезированных МНК.

По результатам термогравиметрического анализа содержание декаметоксина в полученных частицах составляет 25–30 мас. %.

Согласно данным динамического рассеяния света диаметр везикул декаметоксина в водных растворах составляет примерно 250 нм. Исходя из этого, можно ожидать, что синтезированные на таком темплате частицы кремнезема будут представлять собой капсулы. Данное предположение подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), согласно которым образцы, синтезированные при комнатной температуре, представляют собой капсулы со средним диаметром 210-240 нм (рис. 2).

Эксперименты показали, что уменьшение концентрации декаметоксина в системе приводит к сокращению числа капсул и преобладанию однородных частиц кремнезема с неупорядоченной пористой структурой.

Получены предварительные данные, свидетельствующие о постепенном переходе декаметоксина из синтезированных частиц-контейнеров в водную среду.

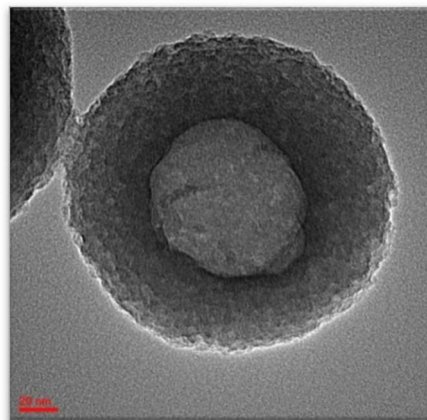


Рис. 2. ПЭМ-изображение частицы-капсулы кремнезема, синтезированной на темплате из везикул декаметоксина при комнатной температуре с использованием NaF

Литература

1. Tang F., Li L., Chen D. // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 1504.
2. Wan Y., Zhao D. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2821.
3. O.V. Dement'eva, I.N. Senchikhin, E.M. Sedykh, I.N. Gromyak, V.A. Ogarev, V.M. Rudoy // Colloid J. 2016. V. 78. P. 52.

ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ В БЛИЗИ КРОМКИ СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ТЕКСТУРЫ

Т.В. Низкая, Е.С. Асмолов, О.И. Виноградова

*Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: nizkaya@nanofluidics.phys.msu.ru*

Гидродинамические свойства супергидрофобных (СГ) текстур привлекают в последнее время большое внимание исследователей. Супергидрофобная поверхность в состоянии Касси представляет собой комбинацию твердых участков и заполненных газом углублений, над которыми жидкость скользит почти свободно (см. Рис. 1а). Свойства такой поверхности зависят от геометрического рисунка, а также глубины и текстуры. При этом особенный интерес представляют анизотропные текстуры, свойства которых отличаются в зависимости от направления течения – например, в виде параллельных бороздок заданной формы.

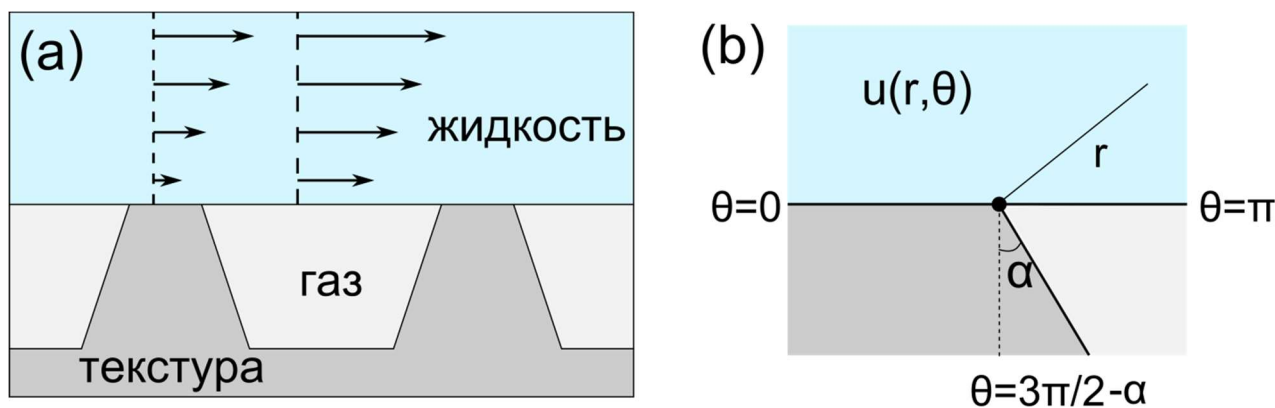


Рис. 1 Схема течения жидкости вдоль трапецевидной СГ-текстуры.

Для математического описания СГ-текстур поверхность часто заменяют на плоскость с неоднородными граничными условиями скольжения [1,2]:

$$u + \frac{\partial u}{\partial z} b(y) = 0$$

где u – касательная составляющая скорости, а $b(y)$ — локальная длина скольжения. На поверхности контакта жидкость-твёрдое тело скольжение отсутствует ($b = 0$), а над газовым участком длина скольжения может достигать величин, сопоставимых с размерами текстуры. При этом важной проблемой является установление связи между функцией $b(y)$ и реальной геометрией текстуры. В настоящий момент профили локальной длины скольжения найден лишь для бороздок прямоугольной формы [3], однако некоторые свойства этих профилей являются универсальными и могут быть получены аналитически.

При течении жидкости вблизи СГ-текстуры максимальные напряжения сосредоточены вблизи кромок текстуры, на стыке твердой и газовой фазы. Именно эта область является определяющей гидродинамических свойств текстуры, так как она определяет наклон профиля локального скольжения над газовой фазой. В данной работе мы рассматриваем задачу о течении жидкости и газа в окрестности кромки и определяем наклон профиля

локального скольжения в зависимости от угла наклона стенки α . Эта задача может быть решена аналитически в полярных координатах (см. Рис. 1b).

Для течения вдоль бороздок:

$$r \ll 1: \quad b_x = \frac{ru_x(r, \pi)}{\partial_\theta u_x(r, \pi)} = \frac{r \tan(\lambda\pi)}{\lambda} \simeq \frac{\mu}{\mu_g} \frac{2r}{\tan(\pi/4 + \alpha/2)}.$$

Для течения поперек бороздок:

$$r \ll 1: \quad b_y(r) = r \frac{u_r(r, \pi)}{\partial_\theta u_r(r, \pi)} = r \frac{\tan(\lambda\pi)}{2(\lambda - 1)}.$$

Здесь λ -дополнительный параметр, близкий к $1/2$ при большом отношении вязкости жидкости и газа:

$$\lambda = \frac{1}{2} - \frac{\mu_g}{\mu} \frac{2 \tan(\pi/4 + \alpha/2)}{\pi} + O\left(\frac{\mu_g^2}{\mu^2}\right)$$

Из полученных формул следует, что анизотропией обладают не только эффективные свойства поверхности, но и локальная длина скольжения. Действительно, наклон профилей локальной длины скольжения вдоль и поперек бороздок сильно отличается (для прямоугольных бороздок - в 4 раза). Использование бороздок трапецевидной формы позволяет управлять анизотропией за счет изменения угла наклона стенки α

Литература

1. Philip J.R. Flows satisfying mixed no-slip and no-shear conditions.// J. Appl. Math. Phys. 1972. v. 23. p. 353-372.
2. Belyaev, A.V. and Vinogradova, O.I. Effective slip in pressure-driven flow past superhydrophobic stripes// J. Fluid Mech. 2010. v.652. p. 489-499.
3. T.V. Nizkaya, E.S. Asmolov, O.I. Vinogradova, Gas cushion model and hydrodynamic boundary conditions for superhydrophobic textures // Phys. Rev. E, 90, 043017 (2014).

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТА

**А.А. Одинцов¹, О.А. Боева¹, А.А. Ревина¹,
Р.Д. Соловов², Е.В. Абхалимов², Б.Г. Ершов²**

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

² *ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

AlexanderOdintsov@yandex.ru

Наночастицы (НЧ) золота получены пятью способами.

Первый способ основан на химическом [1, 2] восстановлении соли золота в обратномиицеллярных растворах (ОМР). Обратные мицеллы представляют собой водный раствор соли/ПАВ/неполярный растворитель. В качестве исходных растворов взяты – 0.03 М, 1.1 М растворы AuCl_3 , 0.3 М раствор HAuCl_4 , в качестве ПАВ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ, Sigma-Aldrich), в качестве дисперсионной среды – изоктан (Эталонный-1). Варьируя коэффициент солубилизации ω (молярное отношение воды к ПАВ), можно менять диаметр пула мицеллы и, соответственно, размер получаемых наночастиц. Восстановление золота проводилось химическим способом с использованием различных восстановителей: кверцетина, танина, цитрата.

1. Синтез с раствором кверцетина 150 мкмоль/л ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merk) проводился в аэробных условиях в связи с тем, что в отсутствии кислорода не происходит образования наноагрегатов металлов, так как не образуется тройной комплекс между кверцетином, кислородом и ионом металла, приводящий к восстановлению иона металла.

2. Один из образцов получен восстановлением танином ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$, «ч.» Germany). Гидрозоль золота приготавливался при комнатной температуре восстановлением прекурсора (AuCl_3) («Aldrich») танином (пентадигаллоидглюкозой). К 1000 мл дистиллированной воды приливалось 20 мл 0.1 %-ного раствора танина. К 650 мл этого раствора добавлялось 2.5 мл 0.025М раствора соли металла. Танин при восстановлении золота переходит в флобафены $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{49}$. Реакция проходит в избытке танина, поэтому можно считать, что свободные ионы металла в коллоидном растворе отсутствуют.

3, 4. Другие гидрозолы золота получены восстановлением ионов AuCl_4^- цитрат-ионами при нагревании по методике Туркевича [3] или при воздействии УФ-света [4].

5. Ещё один способ получения наночастиц золота основан на первичном восстановлении AuCl_4^- цитрат-ионами с дальнейшим добавлением ионов AuCl_4^- , которые восстанавливались на поверхности Au^0 водородом.

Процесс синтеза наночастиц контролировался на спектрофотометрах Hitachi U-3010 и Varian Cary 100 Scan UV-Vis. В качестве образца сравнения использовался 0.15 М раствор АОТ/изоктан (для ОМР) и дистиллированная вода.

Методом пропитки наночастицы золота из растворов наносились на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки «Трилистник», выполняющий роль носителя активного компонента катализатора. Данный носитель выпускается Редкинским катализаторным заводом для низкотемпературных газовых процессов. Удельная поверхность – 200-220 $\text{м}^2/\text{г}$. Пористость (по воде) 30-40 %. Лёгкий, насыпной вес – 0.5-0.6 кг/л . Механическая прочность – невысокая. Система пор представлена следующими типами пор:

гексагональные, размером 1000 нм, идущие строго от периферии к центру гранулы; каналные поры, размером $4\div 10$ нм, составляющие $\sim 90\%$ от общего объема пор.

Процесс адсорбции НЧ на носитель контролировался спектрофотометрически. Полученные образцы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с нанесенным золотом прогревались на воздухе при температуре 573 К в течение 1.5 ч, а затем в высоком вакууме при температуре 573-623 К в течение 2-4 часов.

В работе исследовано 11 образцов композитных систем на основе наночастиц золота.

Каталитические свойства наночастиц изучены в реакции дейтеро-водородного обмена в широком диапазоне температур от 77 до 600 К при давлении реакционной смеси 0.5 Торр и в низкотемпературной реакции орто-пара конверсии протия при температурах 77 и 110 К.

Проведено сравнение каталитической активности частиц золота, имеющих одинаковый размер, но полученных разными методами (рис. 1).

Показано, что наночастицы золота, синтезированные в обратных мицеллах или коллоидных растворах при использовании разных восстановителей, имеют практически одинаковые значения удельной каталитической активности в реакциях $\text{H}_2\text{-D}_2$ - обмена и о-п конверсии протия.

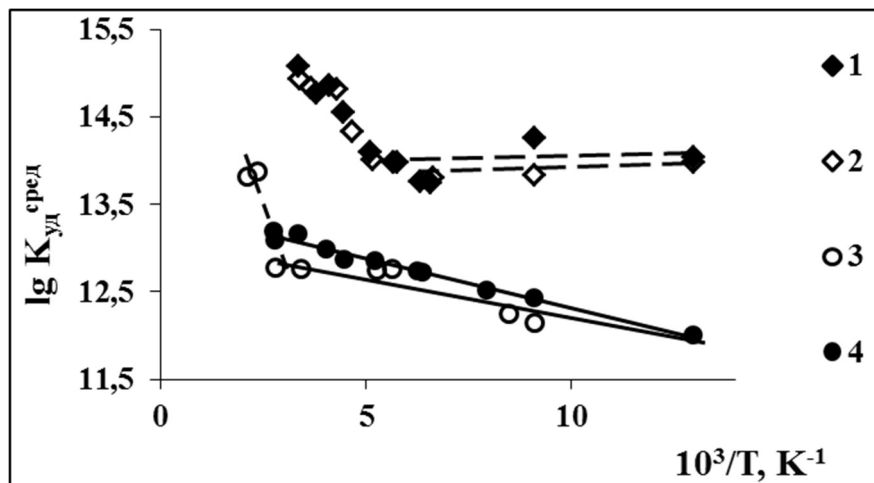


Рис. 1. Аррениусовская зависимость удельной каталитической активности в реакции дейтеро-водородного обмена НЧ золота, полученных разными методами: 1 – OMP-RadChem (1.1 нм); 2 – OMP-Chem (1.4 нм); 3 – Cit-T (19.4 нм); 4 – Танин (20.5 нм).

Литература

1. Антонов А.Ю., Боева О.А., Сергеев М.О. Патент №2477175 РФ. 2013.
2. Ревина А.А. Патент № 2312741 РФ. 2007.
3. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold// Discuss. Faraday Soc. 1951, 11, 55-75.
4. Соловов Р.Д., Ершов Б.Г. Получение наночастиц палладия заданного размера в водных // Коллоидный журнал, 2014, 76, 645-649.

СРАВНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В РЕАКЦИЯХ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА И ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ

**А.А. Одинцов¹, О.А. Боева¹, К.Н. Жаворонкова¹, А.А. Ревина¹,
Р.Д. Соловов², Е.В. Абхалимов², Б.Г. Ершов²**

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

² *ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

AlexanderOdintsov@yandex.ru

В работе показано, что наночастицы золота в отличие от массивного металла [1, 2] обладают каталитическими свойствами в реакциях, идущих с участием водорода. Для исследования свойств наночастиц взяты две реакции:

- гомомолекулярный изотопный обмен водорода (1):



- низкотемпературная орто-пара конверсия протия (2):



В зависимости от размера наночастиц золота, скорости протекания реакций могут отличаться более чем на 2 порядка. Для мелких частиц размером от 0.7 до 3-4 нм реакция $\text{H}_2\text{-D}_2$ - обмена и о-р конверсии протекают примерно с равной скоростью и имеют высокое значение удельной каталитической активности. С увеличением размера наночастиц золота удельная каталитическая активность снижается и при размере частиц 40 нм становится трудноизмеримой (рис. 1). Другая картина наблюдается в реакции орто-пара конверсии протия: с увеличением размера частиц скорость конверсии не снижается и остаётся постоянной для всех размеров (рис. 1).

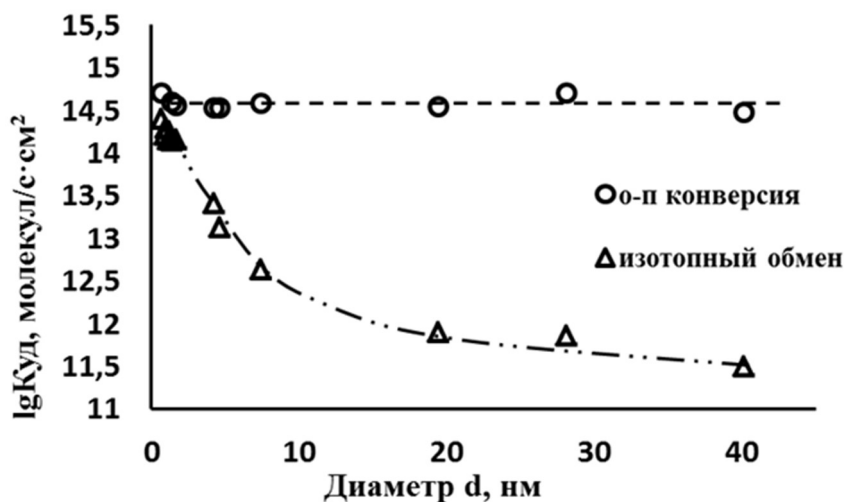


Рис. 1. Размерные зависимости удельной каталитической активности НЧ золота в реакциях орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена при $T = 77 \text{ K}$

Полученные результаты объяснены наличием разных форм адсорбированного водорода на поверхности частиц золота и, следовательно, различными механизмами протекания реакций. Выдвинуто предположение о появлении у наночастиц нового свойства, а именно, золото в наночастицах проявляет магнитные свойства [3, 4].

Литература

1. Боресков Г.К., Савченко В.И., Городецкий В.В. Влияние адсорбции атомарного водорода на каталитическую активность меди и золота в реакции дейтеро-водородного обмена. // Докл. АН СССР. 1969. № 189, С. 537-540.
2. О.А. Боева, А.А. Одинцов, К.Н. Жаворонкова. Получение и исследование каталитических свойств наноструктурированных плёнок золота. // ПОВЕРХНОСТЬ. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2016, в печати.
3. Одинцов А.А., Ревина А.А., Боева О.А. Размерный эффект в каталитических свойствах наночастиц золота // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр./РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2014. – Т. XXVIII. – Вып. 6. – С. 118-121.
4. Боева О.А., Ершов Б.Г., Жаворонкова К.Н., Одинцов А.А., Соловов Р.Д., Абхалимов Е.В., Евдокименко Н.Д. Каталитические свойства наночастиц золота в реакциях H_2 – D_2 обмена и орто-пара конверсии противя. // Доклады АН. 2015. Т. 463. № 4. С. 427-429.

ДВУХСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИ-АМИННЫХ СИСТЕМ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

И.Н. Сенчихин¹, Е.С. Жаворонок², О.Я. Урюпина¹, А.В. Панов²

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

² Московский технологический университет (МИТХТ), Москва

В последние годы системам «металл в полимерной матрице» уделяется повышенное внимание исследователей ввиду возможности создания на их основе новых материалов с уникальными характеристиками, а также устройств, которые могут быть использованы в самых различных областях – от медицины до микроэлектроники. Одним из наиболее интересных типов матриц являются эпоксидные системы, способные формировать пространственно-сшитые структуры.

В общем случае, получить металлополимерный композит можно либо введением (иными словами, наполнением) полимерной матрицы «заранее» синтезированными наночастицами (НЧ), либо путем синтеза НЧ в полимерной системе *in situ*. В случае термореактивных сшивающихся систем одновременно при этом формируется пространственная сетка, фиксирующая НЧ. Второй подход представляется более интересным и перспективным, однако в случае эпоксидных систем работ здесь пока немного. В связи с этим, целью настоящей работы является разработка нового *in situ* метода получения металлополимерных нанокомпозитов на основе эпоксидных систем и наночастиц серебра.

В качестве отправной точки был выбран так называемый полиольный синтез, активно используемый в последнее время для получения различных наночастиц. Этот синтез включает в себя восстановление неорганической соли-прекурсора полиолом (то есть многоатомным спиртом) при повышенной температуре в присутствии стабилизирующего полимера. Считается, что полиол является растворителем исходной соли металла. Параллельно с этим, при прогревании в присутствии кислорода, полиол способен окисляться до альдегида, который, в свою очередь восстанавливает катионы металла из жидкой фазы. Подчеркнем, что для образования альдегида необходима стадия предварительного прогрева полиола при повышенной температуре в присутствии кислорода. Подчеркнем, что одним из ключевых компонентов такого синтеза является многоатомный спирт, который в эпоксидных композициях будет играть роль инертного пластификатора, способного к нежелательной миграции в процессе эксплуатации изделия (выпотевание). Поэтому мы решили оценить возможность формирования наночастиц серебра в эпоксидных композициях без участия дополнительных восстановителей, тем более, что один из наших исходных олигомеров содержит определенное количество гидроксильных групп.

В качестве объектов исследования использовали диановый ЭО марки Epikote 828 ($M_n=376$, $f_{ЭП}=1.99$), алифатический полифункциональный ЭО Лапроксид 703 ($M_n=732$, $f_{ЭП}=2.43$, $f_{ОН}=0.57$), а в качестве отвердителя был выбран олигооксипропилендиамин марки Jeffamine D230 ($M_n=230$, $f_{NH}=3.99$). В качестве прекурсора НЧ использовали нитрат серебра (ч.д.а., Sigma Aldrich).

Синтез пространственно-сшитых нанокомпозитов проводили в два этапа. Первый этап основан, как мы вначале думали, на способности ОН-групп восстанавливать ионы серебра при повышенной температуре. Поэтому при его проведении смесь дианового и алифатического ЭО (1:1 по массе) термостатировали в масляной бане в течение 30 мин при 145 °С при постоянном перемешивании, а затем вводили заданное количество $AgNO_3$ (не более 0.6 мас.%). Через 5 мин реакционная смесь приобретала бурый цвет, после чего реакцию останавливали путем погружения реактора в холодную воду (6–8°С) с

последующим переносом в морозильную камеру (-16°C). На втором этапе охлажденную бинарную смесь ЭО, уже содержащую наночастицы серебра (продукт первого этапа синтеза), нагревали до комнатной температуры и вводили стехиометрическое количество отвердителя (в расчете на общее содержание эпоксидных групп в системе), тщательно перемешивали, поднимали температуру до 60°C и проводили отверждение до максимально достижимой степени превращения. Полиольный синтез и получение композитов проводили последовательно в течение одного дня.

Исследования вели методами термогравиметрии с использованием прибора TGA Q500 TA Instruments при скорости нагрева в атмосфере аргона 10 K/мин ; динамического светорассеяния (ДРС) на приборе Zetasizer Nano (Malvern, Великобритания) при 23°C , данные усредняли по пяти последовательным циклам измерений, каждый из которых, в свою очередь, был результатом автоматической обработки 10–15 «прогонов». Спектры экстинкции жидких продуктов, полученных на первом этапе синтеза, в ультрафиолетовой и видимой областях спектра регистрировали с помощью спектрофотометра Evolution 300 (Thermo Electron Corp.). Оценку размеров и формы наночастиц, включенных в отвержденную эпоксиаминную матрицу, проводили в растровом электронном микроскопе (РЭМ) с полевым катодом Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды) в высоком вакууме $(3\text{--}5) \times 10^{-5}$ Торр) при ускоряющем напряжении 20 кВ . Использовали образцы в виде тонких ($30\text{--}40\text{ мкм}$) пленок композитов, предварительно обработанных в установке ионного травления с последующим напылением слоя металла толщиной не более 40 нм .

Олигомеры были взяты в соотношении 1:1 не случайно. Во-первых, из-за вязкости: диановый ЭО при комнатной температуре – достаточно вязкая жидкость, не очень удобная для получения наночастиц; к тому же ОН-групп в нем практически нет. Вязкость же Лапроксида, в свою очередь, могла оказаться недостаточной для стабилизации наночастиц при комнатной температуре. Во-вторых, из-за термостабильности: можно было бы вести синтез в Лапроксиде, который обладает низкой вязкостью и высоким (по сравнению с диановым ЭО) содержанием гидроксильных групп. Однако методом термогравиметрии показано, что Лапроксид уже при 150°C приближается к началу термодеструкции; смесь же олигомеров существенно термостабильнее. Наконец, в-третьих, как было показано в наших прошлых работах, при смешении олигомеров образуются разветвленные смешанные (межмолекулярные) агрегаты молекул, в которых ОН-группы более доступны для атакующих реагентов; наибольшим образом этот эффект проявляется именно в смесях с равным содержанием олигомеров.

Эксперименты показали, что в условиях предложенного синтеза действительно образуются НЧ серебра, что подтверждено методом динамического светорассеяния. Установлено, что интенсивность и число частиц имеют мономодальные распределения по размерам. При этом средний диаметр НЧ серебра, определенный из распределения интенсивности, составляет примерно 20 нм при 22°C и остается постоянным, по крайней мере, в течение 3 ч. Повышение температуры синтеза до 160°C не приводит к изменению размера частиц. В пользу образования именно НЧ серебра свидетельствует наличие на спектрах экстинкции пика с максимумом вблизи 425 нм , характерного для плазмонного резонанса наночастиц этого металла. При хранении продуктов первого этапа синтеза размер частиц по данным динамического светорассеяния остается постоянным, по крайней мере, в трех месяцев (при -16°C).

Введение олигоамина в полученную на первом этапе систему, а также последующее повышение температуры от комнатной до 60°C способствует довосстановлению ионов серебра, что отражается, в частности, в изменении цвета реакционной смеси с болотно-зеленого (после добавления амина в реакционную смесь) на коричневый (для продукта отверждения). Более того, оказалось, что в среде индивидуального амина и ЭО без ОН-групп все равно происходит образование НЧ серебра, что делает наличие полиола-восстановителя необязательным. Результаты растровой электронной микроскопии свидетельствуют, что в отвержденных нанокompозитах наночастицы серебра объединены в цепочечные агрегаты.

Размер индивидуальных НЧ в таких агрегатах (30–45 нм) явно больше, чем в неотвержденном продукте первого этапа синтеза (15 нм). Таким образом, НЧ, полученные на первом этапе синтеза, можно рассматривать как затравочные для дальнейшего формирования нанокомпозита. Оценена термостабильность полученных композитов, а также определена их предельная температура стеклования.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ АЭРОЗОЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ВОЛОКНИСТЫХ ФИЛЬТРАХ С ТРЕХМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ

А.В. Шабатин, В.А. Кириш

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

Исследование процесса тонкой фильтрации субмикронных аэрозолей волокнистыми фильтрами необходимо из-за высоких требований к степени очистки газов для решения целого ряда проблем, в частности, для снижения опасных выбросов в атмосферу, защиты органов дыхания, обеспечения чистоты технологических газовых сред для промышленных и медицинских технологий. Поиск адекватных гидродинамических моделей является едва ли не важнейшей задачей теории фильтрации.

В качестве модели был предложен фильтр, в котором четные ряды волокон повернуты относительно нечетных на угол, равный 90° , причем и те, и другие образуют между собой гексагональную структуру, а вместе – двойную гексагональную модель (ДГМ). На рис. 1 показаны рассчитанные линии тока около волокон в ДГМ.

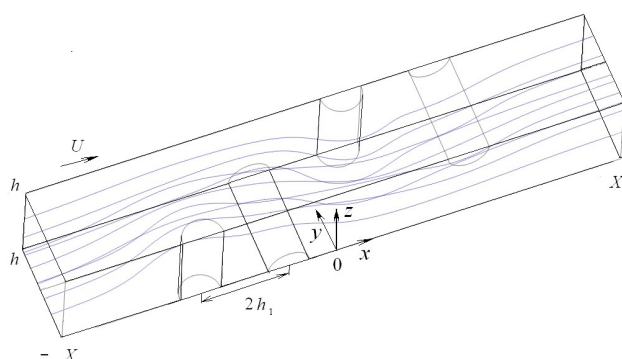


Рис. 1. Расчетная ячейка ДГМ-фильтра. Линии тока в боковых сечениях фильтра при $Re = 20$, $\alpha = 0.0726$.

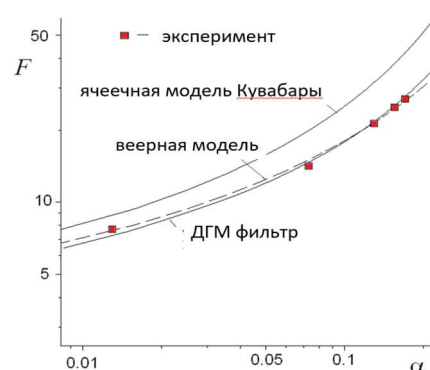


Рис. 2. Зависимости сил сопротивления волокна от плотности упаковки.

Средние значения сил для ДГМ-фильтра из 20 слоев волокон аппроксимируются формулой

$$F = 4\pi(-0.5 \ln \alpha - 0.46 + 2\alpha^2)^{-1}. \quad (1)$$

Соответствующая безразмерная сила сопротивления волокна в веерной модели равна

$$F = 4\pi(-0.5 \ln \alpha - 0.52 + 0.64\alpha)^{-1}. \quad (2)$$

На рис. 2 показаны зависимости сопротивления волокна от плотности упаковки для различных моделей и сравнение с данными эксперимента. Рассчитанные значения для ДГМ хорошо согласуются с экспериментальными данными и не существенно отличаются от значений силы, найденных для эмпирической трехмерной веерной модели.

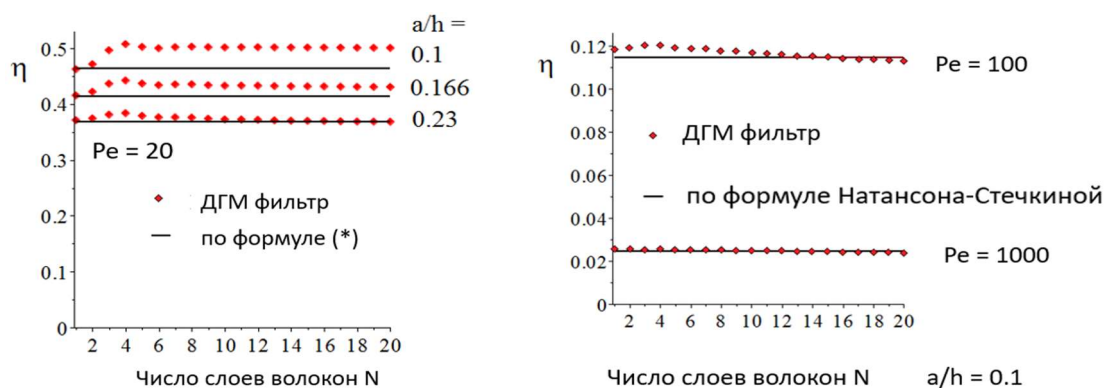


Рис. 3. Зависимость коэффициента захвата от числа слоев волокон; $Pe = 20, 100$ и 1000 .

Расчет коэффициентов захвата был выполнен для 20 рядов волокон (рис.3). Полученные при этом средние коэффициенты захвата представлены на для чисел Пекле $Pe = 20, 100$ и 1000 . Для сравнения приведены зависимости, построенные по формуле, установленной для двумерных структур (3). Как и в гексагональной модели, в результате входного эффекта наблюдается сначала рост коэффициента захвата, а затем его уменьшение с ростом числа слоев в фильтре. При этом оно оказывается меньшим, чем в двумерных моделях, а для высокопористых моделей это уменьшение можно не учитывать.

$$\eta = 2.9(F/4\pi)^{-1/3} Pe^{-2/3} + 0.624/Pe \quad (3)$$

На рис. 4 представлено сравнение моделей с трехмерным сечением и данными эксперимента в зависимости от числа Пекле. Этот график еще раз показывает хорошую применимость двойной гексагональной модели, причем по сравнению с веерной моделью она является гораздо более простой и удобной для расчетов. Эмпирическая веерная модель на протяжении десятилетий является основной моделью для расчета реальных фильтров, но ее трудно напрямую рассчитывать на компьютере, в отличие от ДГМ.

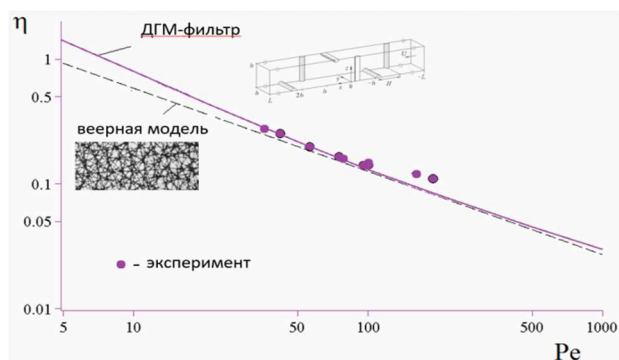


Рис.4 Зависимость коэффициента захвата от числа Пекле для ДГМ и веерной модели в сравнении с данными эксперимента.

На основе полученных результатов двойную гексагональную модель с четко определенной трехмерной структурой и с осесимметричным обтеканием всех волокон, предлагается использовать в качестве модели реальных волокнистых фильтров, поскольку она адекватно отражает их гидродинамические и фильтрующие характеристики.

Литература

1. Кирш В.А., Шабатин А.В. Осаждение наночастиц в многослойных модельных волокнистых фильтрах с трехмерной структурой// Коллоидный журнал, 2015, том 77, № 1, с. 37–43

Работа поддержана Грантом Президента РФ для молодых ученых (грант № МД-4903.2014.3).

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ МОНОФОСФОРИЛ-ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА (II)

**А.А. Синельщикова¹, Ю.Ю. Енакиева¹, М.В. Волостных¹,
С.Е. Нефедов², Ю.Г. Горбунова^{1,2}, А.Ю. Цивадзе^{1,2}**

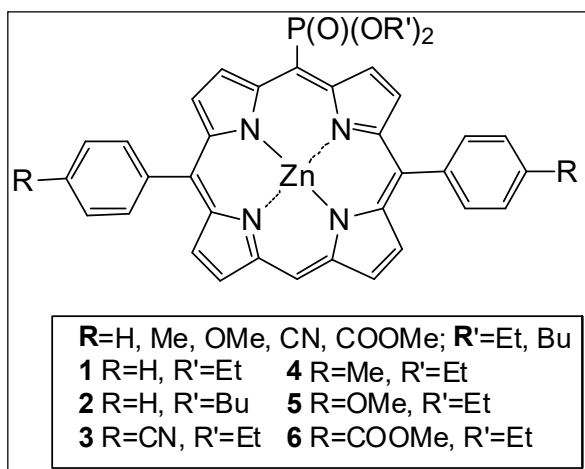
¹ Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: asinelshchikova@gmail.com

² ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

Супрамолекулярные ансамбли на основе тетрапиррольных соединений лежат в основе важнейшего процесса в живой природе – фотосинтеза. С помощью синтетических супрамолекулярных систем на основе порфиринов ученые проводят моделирование процесса преобразования солнечной энергии в химическую аналогично тому, как это происходит в живых системах. Структура и тип связывания супрамолекулярных ансамблей влияет на свойства, которые они проявляют. Для изучения самосборки порфиринов в растворе и в твердом виде используется широкий набор физико-химических методов, таких как рентгеноструктурный анализ, электронная спектроскопия поглощения, фотолюминесценция и ЯМР-спектроскопия, электрохимические методы и различные виды микроскопии. Описание кристаллических упаковок порфиринов, способных к самосборке, является отдельной непростой задачей. Классические подходы часто затруднены тем, что между частями супрамолекулярного ансамбля существуют лишь слабые контакты различной природы, определяющие упаковку. Кроме того молекулы замещенных порфиринов достаточно объемные, что приводит к сложностям понимания и описания их кристаллических упаковок. При анализе структур на основе супрамолекулярных ансамблей порфиринов необходимо учитывать весь набор слабых межмолекулярных взаимодействий и проводить упрощение структур для понимания упаковок.

В связи с этим в данной работе проведен систематический анализ серии кристаллических структур на основе порфиринов, способных к самосборке, и анализ их упаковок с использованием современных топологических методов.

Несимметричные порфирилаты цинка (II) с фосфорильным заместителем в *мезо*-положении типа A₂B были получены в нашей лаборатории [1]. Поскольку такие соединения представляют интерес для изучения их супрамолекулярной самосборки в

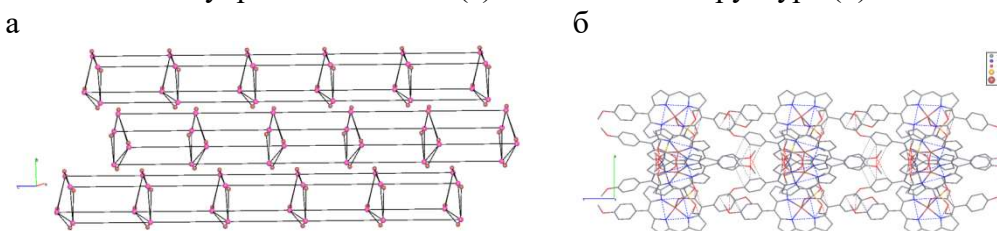


растворе и в твердом виде, они были выделены и охарактеризованы набором физико-химических методов. Для шести порфиринов цинка (II) с фосфорильным заместителем в *мезо*-положении и различными заместителями в двух других *мезо*-положениях были выращены монокристаллы и методом рентгеновской дифракции определены структуры. Анализ кристаллических упаковок и определение их топологии проведены в пакете программ ToposPro [2].

Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что во всех структурах кислород фосфорильной группы образует координационную связь с металлоцентром

соседней молекулы порфирина. Длина связи O-Zn значительно короче, чем длина контакта в аналогичных дифосфорил-замещенных соединениях [3] и составляет 2.07 – 2.11 Å.

Несмотря на одинаковую природу связывания порфириновых молекул между собой, в кристаллической структуре они упакованы по-разному. С помощью стандартного упрощения в TorosPro можно увидеть тип связывания молекул в структуре. При стандартном упрощении в качестве металлоцентра был выбран атом цинка (II), а в качестве лиганда – молекула порфирина. При таком упрощении сложная органическая молекула заменяется на псевдо-атом – центр масс лиганда. В результате было показано, что соединения **1**, **2** и **3** образуют 1-D координационные полимеры в кристаллической структуре. Соединения **4**, **5** и **6** связываются координационными связями O-Zn в ансамбли, состоящие из четырех молекул порфирина цинка (II), которые затем упаковываются за счет Ван-дер-Ваальсовых контактов между соседними ансамблями-тетрамерами. На рисунке приведен пример упаковки тетрамеров соединения **5** в упрощенном виде (а) и в исходной структуре (б).



Для упрощенных структур становится возможным определение типа топологии, а именно взаимное расположение упрощенных элементов друг относительно друга. Для соединений **1**, **2** и **3** показано, что цепочки упакованы вдоль одного из кристаллографических направлений и между ними существуют лишь Ван-дер-Ваальсовы контакты. Кластерное упрощение для структур **4**, **5** и **6** позволяет определить, как тетрамеры расположены друг относительно друга. В частности для соединений **4** и **5** тетрамеры образуют линейные цепочки за счет Ван-дер-Ваальсовых контактов между ансамблями. В структуре **6** Ван-дер-Ваальсовых контактов между соседними молекулами гораздо больше за счет размера и природы карбометоксильного заместителя в фенильном кольце, поэтому тетрамеры образуют трехмерную сеть.

Таким образом, в работе проведено систематическое исследование кристаллических структур монофосфорил-замещенных порфиринов цинка (II) с различными заместителями. С помощью упрощения в программе TorosPro установлены типы упаковок молекул в кристаллах, и определена топология таких структур.

Литература

1. Enakieva Yu.Yu., Michalak J., Abdulaeva I.A., Volostnykh M.V., Stern C., Guillard R., Bessmertnykh-Lemeune A.G., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. and Kadish K.M. General and Scalable Approach to A2B- and A2BC-Type Porphyrin Phosphonate Diesters // Eur. J. Org. Chem. 2016. Vol. 2016. №28. P. 4881–4892.
2. V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, D.M. Proserpio Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro// Cryst. Growth Des. 2014. 14. P. 3576-3586.
3. Enakieva Yu.Yu., Bessmertnykh A.G., Gorbunova Yu.G., Stern C., Rousselin Y., Tsivadze A.Yu., and Guillard R. Synthesis of *meso*-polyphosphorylporphyrins and example of self-assembling// Organic Letters. 2009. V. 11. № 17. P. 3842-3845.

ПРИКАТОДНЫЙ БУФЕРНЫЙ СЛОЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СОЛНЕЧНОМ ЭЛЕМЕНТЕ, НАНОСИМЫЙ МЕТОДОМ ПОЛИВА ИЗ РАСТВОРА

**С.Н. Степаненко, М.Г. Тедорадзе, А.Р. Тамеев, А.В. Ванников,
А.Ю. Чернядьев, А.Ю. Цивадзе**

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

Выполнено сравнительное исследование влияния катодного буферного слоя TiO_x , NaF и LiF на фотовольтаические характеристики органических солнечных элементов (ОСЭ). В качестве фотоактивного слоя ОСЭ служила стандартная полимерная композиция P3HT:PC₇₀BM (1:0.8 вес.), в которой формируется объемный гетеропереход, где акцептором электронов выступает производный фуллерена PC₇₀BM, а донором - полимер P3HT. Комплекс поли(3,4-этилендиокситиофен) и полистиролсульфоновой кислоты (PEDOT:PSS) был использован в качестве электропроводящего анодного буферного слоя для согласования электронных уровней фотоанода с электронными уровнями фотоактивного слоя. Роль прикатодного буферного слоя заключается в блокировании дырок. В работе определены условия приготовления прикатодного буферного слоя поливом из жидкого раствора вещества в метаноле. Такой метод нанесения прикатодного буферного слоя, способный заменить метод вакуумного термического осаждения, например LiF, делает перспективным применение более простых печатных технологий в разработках ОСЭ.

Результаты измерений вольтамперных характеристик (ВАХ) ОСЭ показывают, что прикатодный буферный слой из любого материала увеличивает КПД ОСЭ с 3.39% (без буферного слоя) до 4.36 (в случае TiO_x), 4.52% (в случае NaF) и 3.46 (в случае LiF) (табл. 1).

Повторные измерения ВАХ ОСЭ, выполненные спустя месяц, позволили оценить степень деградации образцов в зависимости от материала прикатодного буферного слоя. Установлено, что слой LiF лучше других препятствует деградации ОСЭ, хотя имеет меньшее исходное значение КПД.

Таблица 1. Характеристики ОСЭ.

Структура ОСЭ	J_{sc} , мА/с м ²	U_{oc} , В	FF	η , %
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₇₀ BM/Al	14.5	0.59	0.40	3.39
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₇₀ BM/TiO _x /Al	17.1	0.59	0.42	4.36
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₇₀ BM/NaF/Al	13.7	0.66	0.50	4.52
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₇₀ BM/LiF/Al	9.6	0.66	0.54	3.46
<i>Характеристики ОСЭ после 1 месяца хранения в инертной атмосфере</i>				
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₇₀ BM/Al	8.66	0.57	0.27	1.42
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₇₀ BM/TiO _x /Al	10.8	0.44	0.30	1.45
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₇₀ BM/NaF/Al	8.9	0.57	0.30	1.51
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₇₀ BM/LiF/Al	8.71	0.64	0.45	2.50

Исследование выполнено при поддержке РНФ в рамках проекта №15-13-00170.

ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИ-АМИННЫХ СИСТЕМ И ОЛИГОГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОВ

Е.В. Харитонова¹, Е.С. Жаворонок², И.Н. Сенчихин¹

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

² Московский технологический университет (МИТХТ), Москва

Эпоксидные олигомеры (ЭО) относятся к одним из наиболее востребованных в настоящее время высокомолекулярных соединений. Модификация ЭО и составов на их основе в настоящее время является основным способом направленного улучшения их свойств. В качестве модификаторов ЭО используют огромное количество неорганических и органических веществ, в том числе олигомеров и полимеров. Особый интерес вызывают модификаторы, которые содержат функциональные группы, способные реагировать с ЭО и/или отвердителем. Это позволяет им химически связываться с полиэпоксидной матрицей, в результате чего модифицирующий эффект заметно усиливается. Новыми интересными модификаторами такого рода могут быть олигогексаметиленгуанидины (ОГМГ) – проявляющие выраженное антимикробное действие. Введение таких олигомеров в эпоксидные композиции позволило бы заметно улучшить стойкость отвержденных составов к различным микроорганизмам, причем закрепление фрагментов ОГМГ в эпоксидной сетке обеспечило бы стойкий длительный эффект. Однако в открытой литературе информация об эпоксидных материалах, модифицированных ОГМГ, крайне ограничена. В этой связи большой научный и практический интерес представляет исследование модификации эпоксидных систем ОГМГ и создание новых модифицированных композиций на их основе. Именно этому и посвящена настоящая работа.

В качестве основных объектов исследования использовали диановый ЭО Epikote 828 (Hexion) с $M_n=376$ и средней функциональностью по эпоксидным группам $f_{ЭП}=1.99$ и алифатический ЭО – полиглицидиловый эфир олигооксипропилентриола Лапроксид 703 (Макромер) с $M_n=742$ и $f_{ЭП}=2.43$. В качестве модификатора был выбран гидрохлорид олигогексаметиленгуанидина ОГМГ-Гх (Фарма-Покров) с $M_n=951$ и средним количеством разветвлений на молекулу 0.47 экв/моль. В качестве отвердителей модифицированного ЭО использовали диамины различной природы: этилендиамин с $M_{NH}=15.0$ (ч.д.а., Aldrich) и олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230 с $M_{NH}=57.6$ (Huntsman). Также дополнительно использовали водорастворимые органические растворители: ацетон (х.ч.), тетрагидрофуран (х.ч.), диметилсульфоксид (х.ч.), диметилформамид (х.ч.), этиловый спирт (х.ч.).

Растворы исходных компонентов готовили путем механического перемешивания. Оценку растворимости вели визуально и с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Диановый ЭО перед использованием предварительно выдерживали при 60°C в течение 3 часов в вакуумном термощкафу для удаления возможных кристаллитов, с последующим охлаждением до 22°C.

Образцы для отверждения представляли собой смеси ЭО или их смеси со стехиометрическим количеством диамина, введенным в расчете на общее содержание эпоксидных групп, в присутствии модификатора, введенного различным образом. Отверждение проводили при 22°C, считая временем начала реакции момент смешения отвердителя и ЭО.

Одним из самых простых способов введения ОГМГ в эпокси-аминные системы является использование водоразбавляемых эпокси-аминных систем, так как олиго- и полигексаметиленгуанидины (и, тем более, их соли типа гидрохлоридов) представляют собой гидрофильные вещества. Подобными системами могут быть предлагаемые на рынке водные дисперсии ЭО в сочетании с водоразбавляемыми аминными отвердителями, не нарушающими стабильность дисперсии, а также обычные ЭО в сочетании с эмульгирующими полиаминами, выступающими не только в роли отвердителя ЭО, но и как ПАВ для него. Такие отвердители, как правило, включают в свой состав неионогенные полярные фрагменты (например, оксипропиленовые) – это позволяет надеяться, что аддукты олигооксипропилендиаминов и ЭО могут быть компонентами указанных отвердителей. Но при комнатной температуры даже такие аддукты достаточно вязки (1500–7000 сР при 22°C) и плохо растворимы в воде (несмотря на то, что сам амин хорошо растворяется в ней), что препятствует введению ОГМГ-Гх в эпокси-аминную систему этим способом. А совмещение с гидрофобными веществами, к которым как раз и относится ЭО, не приносит успехов (это доказывают проведенные эксперименты: содержание растворенного вещества в ЭО составляло менее 0.1 мас.%). Еще более простым и традиционным способом введения плохо совместимого модификатора в полимерную матрицу является его предварительное растворение в низкомолекулярном растворителе. Нами была исследована растворимость ОГМГ-Гх в ряде водорастворимых органических растворителей причем оказалось, что лучше всего он растворяется в диметилсульфоксиде и этаноле. Отметим, что 10 мас.% спиртовой раствор ОГМГ-Гх хорошо совместим с Epikote 828, причем при выдерживании этой системы в течение 7 сут при 22°C формируется твердая эластичная масса с температурой стеклования 11.5°C (по данным ДСК при $w^+=10$ К/мин). Это указывает на протекание химического взаимодействия ОГМГ с ЭО, которое, по всей видимости, осуществляется прежде всего по реакции эпоксидных групп ЭО с аминогруппами гексаметилендиаминовых концевых фрагментов ОГМГ. Таким образом, этот путь введения ОГМГ в состав эпокси-аминной системы обладает хорошей перспективой, хотя его значительным недостатком является использование летучего органического растворителя, который в свою очередь увеличивает пожароопасность и токсичность покрытия, а также портит визуальный вид пленки за счет усадки.

Известно, что амины сами по себе являются гидрофильными и, часто, водорастворимыми веществами, поэтому вероятность хорошей растворимости ОГМГ в них высока. Однако исследования показали, что, несмотря на то, что и этилендиамин и Jeffamine D-230 хорошо растворяются в воде (растворимость при 22°C не хуже 0.4 г/мл), ОГМГ-Гх растворим только в первом из них. Поэтому для дальнейших исследований использовали 70 мас.% раствор ОГМГ-Гх в ЭДА. Оказалось, что он хорошо (без помутнения) совмещается с диановым ЭО Epikote 828, причем закономерности отверждения такого состава, по-видимому, принципиально не отличаются от закономерностей отверждения немодифицированной эпокси-аминной системы. Термограммы ДСК полностью отвержденных составов также характеризуются единственной предельной температурой стеклования (определенной по термограммам, полученным при повторном сканировании недоотвержденных образцов): 53°C для немодифицированной эпокси-аминной системы и 37°C – для модифицированной ОГМГ-Гх, что свидетельствует об отсутствии выделения ОГМГ-Гх в отдельную фазу при отверждении: таким образом, он выступает в качестве пластификатора или флексибилизатора эпокси-аминной матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-38-70052 мол_а_мос).

ОПТИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧИТЕЛИ НА ОСНОВЕ НАНОКОНЬЮГАТОВ СЭНДВИЧЕВЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЕВРОПИЯ(III) С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

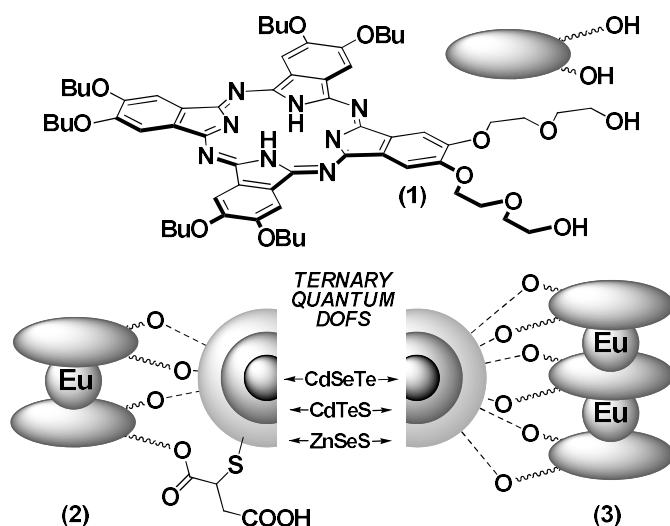
**Ягодин А.В.,^{1,2} Oluwole D.O.,³ Мартынов А.Г.,² Горбунова Ю.Г.,^{2,4}
Nyokong T.,³ Цивадзе А.Ю.^{2,4}**

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

²Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской
академии наук, 119071, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, Россия

³Department of Chemistry, Rhodes University, Grahamstown 6140, South Africa.

⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук, 119991, Ленинский пр., 31, Москва, Россия.



Разработка лазеров, генерирующих свет с большой интенсивностью, привела к быстрому развитию такой дисциплины как нелинейная оптика. Однако это же привело к росту опасности такого излучения для общества, поскольку, например, человеческий глаз высокочувствителен в видимом диапазоне спектра, в котором существует большое разнообразие мощного лазерного оборудования. Эти обстоятельства послужили причиной значительного роста

интереса к созданию эффективных и надежных ограничителей интенсивности опасного лазерного излучения. Стандартные фталоцианины сами по себе являются хорошими оптическими ограничителями, однако эти свойства возможно улучшить за счет получения новых материалов на основе несимметричных соединений, сэндвичевых комплексов, а также синтезом композитов фталоцианинов с наноматериалами, такими как наночастицы и квантовые точки. Пришивка может осуществляться через различные якорные группы, а удобным синтетическим предшественником для таких соединений могут служить фталоцианины с гидроксильными группами.

В данной работе разработан подход к получению оптических ограничителей, основанных на квантовых точках, ковалентно пришитых к сэндвичевым двух- и трёхпалубным фталоцианинатам европия. С этой целью на основе фталоцианина (1), содержащего фрагменты диэтиленгликоля впервые были синтезированы сэндвичевые комплексы европия.

Соединения были получены исходя из тетрагидропиранил-защищенного производного фталоцианина (1) [1] с ацетатом европия в кипящем октаноле. Показано, что введение в реакцию органического основания 1.8-диазабикло[5.4.0]ундецена-7 (DBU) позволяет управлять селективностью комплексообразования – в присутствии основания DBU с выходом 73% был получен двухпалубный комплекс, в отсутствие DBU селективно образуется трехпалубный комплекс. После снятия защитных

тетрагидропиранильных групп было проведено взаимодействие сэндвичевых комплексов с КТ (CdSeTe/CdTeS/ZnSeS), покрытыми меркаптоянтарной кислотой.

Нелинейно оптические свойства полученных наноконъюгатов **(2)** и **(3)** были изучены методом Z-сканирования (длина волны 532 нм) в сравнении с соответствующим исходным свободным фталоцианином. Данный метод показал, что переход от двух- к трехпалубному комплексу и последующая пришивка к поверхности квантовых точек приводит к значительному усилению способности к оптическому лимитированию. Так, наноконъюгат **(3)** на базе трёхпалубного комплекса, характеризуется порогом ограничения в 0.5 Дж см^{-2} , что превышает известные аналоги, основанные на углеродных наноматериалах. Такие высокие показатели оптического ограничения связаны как с низким уровнем симметрии системы хромофора, так и с эффектом тяжёлого атома, вызванного присутствием иона Eu(III) и квантовых точек.

Литература

1. Britton J., Martynov A.G., Oluwole D.O., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Yu., Nyokong T.//Improvement of nonlinear optical properties of phthalocyanine bearing diethyleneglycole chains: influence of symmetry lowering vs. heavy atom effect // J. of Porphyrins and Phthalocyanines, 2016, v. 20, DOI: 10.1142/S1088424616501042

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00977 ЮАР_а и программы исследований Президиума РАН П1.39 «Физико-химические проблемы поверхностных явлений».

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

*Председатель секции –
член-корреспондент РАН Л.Б. Бойнович*

*Ученый секретарь –
Д.А. Попов*

ЗАМЕДЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАПЕЛЬ ВОДЫ НА СИЛОКСАНОВОЙ РЕЗИНЕ ПРИ НИЗКИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**А.А. Бездомников, А.М. Емельяненко,
К.А. Емельяненко, Л.Б. Бойнович**

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

Интенсивная работа в области создания противообледенительных систем для авиации, судостроения, электроэнергетики и других областей экономики инициирует концентрирование усилий научного сообщества на исследовании факторов, снижающих обледенение и накопление снега и льда на конструкциях, эксплуатирующихся в тяжелых погодных условиях [1]. Одним из наиболее важных направлений работ здесь является анализ механизмов, способствующих значительному замедлению кристаллизации капель переохлажденной воды, попадающих на поверхности конструкций при отрицательных температурах. Результаты многочисленных исследований, проводимых во всем мире в последние годы, указывают, что на гидрофобных и супергидрофобных поверхностях при отрицательных температурах время замедления при кристаллизации сидящих капель переохлажденной воды может варьироваться от десятков секунд до десятков часов [1,2]. При этом, как было показано в литературе [1, 2], величина времени замедления зависит от размеров капель, особенностей текстуры поверхности, ее смачивания, влажности воздуха и скорости воздушного потока. Создание методов обработки поверхности, приводящих к значительному увеличению времени замедления при кристаллизации водных капель чрезвычайно актуально в электроэнергетике при транспортировке электроэнергии по воздушным линиям электропередач (ВЛЭП). Это позволит в значительной мере снизить экономические потери от обледенения элементов ВЛЭП. В частности, подавление обледенения электрических изоляторов, основным материалом которых в последнее время является силиконовая резина, позволит существенно снизить потери на токи утечки по поверхности изоляторов. В данной работе мы исследовали процессы кристаллизации капель воды на пластинах силиконовой резины, получаемых в соответствии с современной технологией отливки изоляторов, и на пластинах, текстурированных с применением наносекундной лазерной обработки. Исследовались текстурированные поверхности, как подвергаемые только лазерной обработке, так и лазерной обработке с последующим нанесением фтороксисиланов. Показано, что тип обработки влияет на времена нахождения сидящих капель в переохлажденном состоянии. Наибольшие времена замедления кристаллизации наблюдались для водных капель на супергидрофобной поверхности силиконовой резины, получаемой лазерным текстурированием с последующим нанесением фтороксисиланов. На таких поверхностях времена жизни сидящих водных капель в переохлажденном состоянии при температуре $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ могут достигать 60 часов.

Литература

1. L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko. *Mendeleev Commun*, 2013, 23, 3–10.
2. L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko, V.V. Korolev, A.S. Pashinin. *Langmuir*, 2014, 30, 1659–1668.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МАЛДИ ДЛЯ СКРИНИНГА ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ НДМГ

А.Е. Карнаева, А.К. Буряк

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

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ, гептил) широко применяется как один из компонентов ракетного топлива. Он и его продукты трансформации являются высокотоксичными веществами, так, НДМГ и нитрозодиметиламин относятся к веществам первого класса опасности, оказывают канцерогенное и мутагенное действие на биологические объекты. При оценке воздействия НДМГ на окружающую среду важно экспрессно и с высокой надежностью определять продукты трансформации НДМГ.

В работе исследовали образцы НДМГ, подвергшегося окислительной трансформации в течение 25 лет в условиях станции заправки топливных баков, вышедшей из эксплуатации. Для определения качественного состава производных НДМГ в исследуемых образцах использовали масс-спектрометрию с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ). Проведено сравнение методов пробоподготовки для анализа масс-спектрометрическим методом. Было выяснено, что в качестве растворителей лучше всего подходят диметилформамид и пиридин. В растворах обнаружены триметиламин, диметилгидразон глиоксаля, тетраметилтетразен. Предложена структура компонента, соответствующая пику с наибольшей интенсивностью.

Также методом МАЛДИ проанализированы растворы после частичной сорбции продуктов трансформации НДМГ на шунгите. Полученные результаты расширяют данные полученные ранее [1].

Литература

1. Голуб С.Л., Ульянов А.В., Буряк А.К. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 5. С. 855-868.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МАЛДИ КЛАСТЕРОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Е.С. Кузнецова, И.С. Пыцкий

*Лаборатория синтеза и исследования сорбентов ИФХЭ РАН, 119071, Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: eskuznetsova8@yandex.ru*

Кластеры на сегодняшний день являются важными объектами исследований в связи с активным развитием нанотехнологий. Понимание процессов кластерообразования на поверхности и в объеме в различных условиях необходимо для изучения влияния поверхностных явлений на свойства веществ и механизмов кластерообразования [1]. Кластеры благородных металлов широко используются в нанотехнологиях, в частности при получении катализаторов, поэтому их исследование новыми методами представляется актуальным. Метод масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбционной ионизацией (MALDI) позволяет обнаружить и идентифицировать на поверхностях разного типа кластеры различной природы [2, 3]. Для увеличения эффективности ионизации широко используются углеродные материалы с развитой поверхностью. Углеродные сорбенты занимают важное место среди разнообразия пористых и высокодисперсных материалов для решения задач физики, химии, медицины, фармацевтики, пищевой промышленности, сельского хозяйства и многих других. Успех применения пористых углеродных материалов обусловлен их следующими отличительными особенностями: высокая адсорбционная и каталитическая активность, широкий диапазон значений удельной поверхности от 0.1 до 10^3 - $3 \cdot 10^3$ м²/г и эффективного размера пор от 1 нм до сотен микрон, высокая прочность, гидрофобность, а также возможность направленного синтеза с заданными геометрическими характеристиками, пористой структурой и химическим состоянием поверхности [4]. Кроме того, для углеродных сорбентов представлен широкий ассортимент форм – от порошка, гранул и блочных изделий до пленочных, волокнистых и тканых материалов.

Целью данной работы является исследование процессов кластерообразования благородных металлов на поверхности углеродных сорбентов. В качестве объектов исследования выбраны различные соли Ag, Pt и Pd. Для инициирования процесса ионизации применяли углеродную бумагу. Метод МАЛДИ позволил идентифицировать некоторые кластеры благородных металлов. В работе показана эффективность использования углеродных материалов для процессов кластерообразования.

Литература

1. Pytskii I.S., Pashinin A.S., Emel'yanenko A.M., Buryak A.K. Application of contact angle analysis and surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry to studying the surface state of AMg-6 and Ad-0 aluminum alloys Colloid Journal. 2015. T. 77. № 1. С. 65-70
2. Kuznetsova E.S., Buryak A.K. Experimental and theoretical investigation of amino acids dimers and associates adsorption on carbon surface Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011. С. 73-79.
3. Kuznetsova E.S., Buryak A.K., Petukhova G.A. HPLC off-line mass spectrometry MALDI of amino acids in carbon sorbents Chromatographia. 2011. T. 73. № 55-65.
4. Kuznetsova E.S., Buryak A.K. Effect of surface chemistry of carbon sorbents on high-performance liquid chromatography and mass-spectrometric analysis of amino acids, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2011. T. 47. № 6. С. 713-720.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ДРЕВЕСНО-КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Т.А. Кулькова¹, Ян Седлячек², Ю.П. Топоров¹,
Г.А. Петухова¹, А.К. Буряк¹**

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

²Технический университет, Зволен, Словакия, e-mail: sedliacik@tuzvo.sk

Создание новых функциональных материалов на основе древесины, клея и сорбирующего наполнителя с повышенными эксплуатационными характеристиками: износостойкость, влагостойкость, эластичность и прочность и пониженная эмиссия свободного формальдегида из материала является актуальной задачей. В качестве основы связующего в предлагаемой клеевой композиции, выбран карбамидоформальдегидный клей марки KBÚ Kronores 1000-1800 с классом эмиссии по формальдегиду E1. В качестве активного наполнителя апробирована серия сорбентов: мелкодисперсные порошки шунгита, сибунита, активного угля БАУ, сажиразличного зернения. Кроме того, в состав вводились образцы минеральных сорбентов (каолины марок КЖВ и КБЕ-2 и кислотно-активированный монтмориллонит).

Для увеличения адсорбционной способности исследуемые образцы сорбентов прошли предварительную обработку: механический размол на вибромельнице МТА KUTESZ (Венгрия); измельчение при помощи бисерной мельницы DYNO-MILL MULTI LAB (Испания) с применением технологии мокрого размола (коллоидное измельчение до фракции наноразмеров при помощи гранул циркония в жидкой среде под воздействием механических сил); механоактивацию способом сухого помола до порошкообразного состояния до гранул (размер частиц менее 40 мкм); кислотную активацию в среде 2М H₂SO₄ при температуре 97 °С в течение 7,5 часов; термообработку в печи при T=400°C и 600°C; воздействие электромагнитного поля (ЭМП СВЧ). Указанные способы модифицирования позволяют достичь устойчиво стабильных размеров мелкодисперсных материалов и обеспечить измельчение до размеров его частиц порядка 90нм ÷ 40 мкм, а также увеличивают удельную поверхность образцов в 3-5 раз.

Изучена эмиссия формальдегида из композитных материалов. Показано, что сорбционные наполнители снижают эмиссию формальдегида в два раза по сравнению с контрольным образцом без сорбционной добавки. Установлено, что наиболее перспективным сорбентом является образец механоактивированного шунгита с фр. <40 мкм в количестве 15 % от массы древесно-клеявого композита. Кроме того, показано, что введение сорбента в композицию способствует процессам клееобразования, улучшая кинетику проникновения в шпон, гомогенность распределения по поверхности и уменьшению расхода клея. Введение наполнителей сопровождается увеличением прочности в 2 раза. Прочность полученных образцов определяли на испытательной машине серии LABTEST в соответствии с EN 314-1. Показано, что наибольшая прочность (4.37 МПа) достигается при введении механоактивированного шунгита.

АДСОРБЦИЯ И СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ЗАКРЕПЛЕНИЕ БЕЛКОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

**М.В. Лопухова, А.В. Бычкова, А.Н. Милютина, Т.А. Данилова,
В.С. Акинфиев, А.П. Чикунова, П.Г. Пронкин, М.А. Розенфельд**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
биохимической физики имени Н. М. Эмануэля Российской Академии наук
119334, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4 e-mail: mahlop1@yandex.ru*

Магнитные наночастицы (МНЧ) имеют широкий спектр перспектив применения в медицине и биологии. Для достижения успеха в этих областях на поверхности МНЧ может быть создано белковое покрытие. Белковое покрытие позволяет защитить частицы от биологических жидкостей, придает частицам свойство биосовместимости. Также белковое покрытие способно предотвращать агрегацию наносистем в дисперсии [1].

Было проведено исследование влияния различных факторов на адсорбцию и сшивание макромолекул белков на МНЧ методами спектрофотометрии и динамического светорассеяния. Закрепление белкового покрытия на магнитных наночастицах осуществлялось с применением свободнорадикального подхода. Этот подход основан на способности белков вовлекаться в реакции свободнорадикального сшивания под действием активных форм кислорода [2]. Генерацию свободных радикалов проводили на поверхности МНЧ магнетита [3, 4].

Для оценки генерации $\text{OH}\cdot$ на поверхности МНЧ использовали о-фенилендиамин, продукт окислительной модификации которого имеет максимум поглощения на 420-455 нм. В ходе работы для получения белковых покрытий на поверхности МНЧ были использованы белки: бычий сывороточный альбумин (БСА), ЧСА (человечий сывороточный альбумин) и IgG (иммуноглобулин G). Работы проводились в 0,05 М фосфатном буфере с pH 5,8-7,4 в наличии и отсутствии 0,15 М NaCl. С помощью фибриногена (ФГ) проводили проверку прочности сформировавшегося покрытия на поверхности МНЧ [5, 6].

На основании полученных данных обнаружена зависимость устойчивости покрытий из сывороточного альбумина (БСА, ЧСА) от соотношения белок/наночастицы, продолжительности инкубации, влияния температуры (в диапазоне 10-32°C), pH среды и ионной силы сделаны выводы о предпочтительных условиях получения устойчивых покрытий. Для IgG показано, что эффект кластеризации МНЧ в белковом покрытии уменьшается с ростом значения pH и растет с увеличением ионной силы.

Для оценки свойств альбумина в системах МНЧ-белок использовали флуоресцентные зонды ТКБ (3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-4,5,4',5'-дифенил-9-этилтиакарбоцианин-бетаин) и ОКБ (3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-5,5'-дифенил-9-этилоксакарбоцианин-бетаин). ОКБ и ТКБ образуют устойчивые комплексы с альбумином, получены данные о высоких эффективных концентрациях альбумина, закрепленного на поверхности наночастиц.

Литература

1. Бычкова А. В., Сорокина О. Н., Розенфельд М. А. и др. Многофункциональные биосовместимые покрытия на магнитных наночастицах // Успехи химии. 2012. 81 (11). С. 1026–1050.

2. Stadtman E.R., R. L. Levine. Free radical mediated oxidation of free amino acids and amino acid residues in proteins // *Amino Acids*. 2003. V. 25. P.207-218.
3. Бычкова А. В., Розенфельд М. А., Леонова В. Б. и др. Свободнорадикальное окисление молекул сывороточного альбумина на поверхности наночастиц магнетита в водной дисперсии // *Коллоидный журнал*. 2013. Том 75. № 1. С. 9–16.
4. Патент РФ на изобретение № 2484178 от 10.06.2013. Заявка на Патент РФ № 2011136972, приоритет от 08.09.2011. Розенфельд М.А., Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Коварский А.Л., Леонова В.Б., Ломакин С.М., Макаров Г.Г. Способ получения белковых покрытий на поверхности твердых тел, содержащих ионы металлов переменной валентности.
5. Бычкова А. В., Сорокина О. Н., Коварский А. Л. и др. Взаимодействие белков плазмы крови с наночастицами магнетита // *Коллоидный журнал*. 2010. Том 72. № 5. С. 694–700.
6. Бычкова А. В., Пронкин П. Г., Сорокина О. Н. и др. Исследование сшитых по свободнорадикальному механизму белковых покрытий на магнитных наночастицах методом спектрально-флуоресцентных зондов // *Коллоидный журнал*. 2014. Том 76. № 4. С. 420–428.

Работы по созданию функциональных белковых покрытий из альбумина и иммуноглобулина G на магнитных наночастицах, разработка подходов к контролю генерации свободных радикалов системой Фентона в растворе и на поверхности магнитных наночастиц выполняются при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-33-70019 «мол_а_мос». Исследование структурной и химической модификации белков крови при окислении в растворе и на поверхности нанообъектов выполняется при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-34-60244 мол_а_дк. Спектрально-флуоресцентные измерения проводятся при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00735.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОрБЕНТОВ

Д.Д. Матюшин

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

Хроматографический сорбент «Гиперкарб» представляет собой пористый графитированный углерод (ПГУ) и находит широкое применение в жидкостной хроматографии. Данный сорбент хорошо удерживает как полярные, так и неполярные молекулы, например, на ПГУ возможно проводить анализ смесей аминокислот и олигопептидов без дериватизации. Другими важными особенностями ПГУ являются: применимость в широком диапазоне рН и сильная зависимость времени удерживания от структурных особенностей молекулы [1], что делает его эффективным при анализе изомеров. Времена удерживания и порядок выхода соединений существенно отличаются от таковых для классических сорбентов, применяемых в обращено-фазовой хроматографии. Это связано с особым характером взаимодействия углерод-адсорбент.

Молекулярно-статистический метод использовался для описания взаимодействия органических соединений с графитированной термической сажей (ГТС), имеющей сходную с ПГУ структуру, и предсказания хроматографических характеристик при использовании ГТС в качестве сорбента в газовой хроматографии. Данный метод позволяет предсказывать характеристики сорбции для целого ряда классов веществ с хорошей точностью.

Однако используемый метод молекулярно-статистических расчетов имеет ряд ограничений. В связи с тем, что молекула в данном методе предполагается жесткой и не подверженной внутреннему вращению, он неприменим для соединений, имеющих множество конформаций. Другой проблемой является то, что такие расчеты требуют знания параметров двуцентровых атом-атомных потенциалов взаимодействия с атомом графита для всех присутствующих в молекуле типов атомов. Атом-атомный потенциал записывается в форме Бакингема-Корнера.

Непосредственное применение этого метода к жидкостной хроматографии невозможно из-за отсутствия учета влияния растворителя, однако было показано, что наблюдается корреляция между результатами молекулярно-статистического расчета и временем удерживания на ПГУ в условиях жидкостной хроматографии, что свидетельствует о сходном механизме взаимодействия адсорбент-адсорбат [2-3].

Целями данной работы были усовершенствование метода молекулярно-статистических расчетов и преодоление данных ограничений, а так же изучение факторов влияющих на удерживание в условиях жидкостной хроматографии на ПГУ с помощью этого метода.

Был найден способ подбора параметров потенциалов, основанный на минимизации среднеквадратичных отклонений рассчитанных и измеренных констант Генри адсорбции с помощью метода сопряженных градиентов. Способ был проверен на хлораренах, показано, что правильный выбор параметров атом-атомных потенциалов для атомов углерода, хлора и водорода позволяет правильно предсказывать порядок выхода изомеров при хроматографировании на ГТС без ввода дополнительных поправок на положение заместителей. Так же было показано, что использование потенциала в форме Леннарда-Джонса, позволяет предсказывать термодинамические

характеристики и порядок выхода изомеров с помощью метода молекулярно-статистических расчетов. Были использованы литературные значения параметров потенциала из набора GAFF (General AMBER Force Field).

Для учета внутреннего вращения в методе молекулярно-статистических расчетов был применен метод Монте-Карло (алгоритм Метрополиса), для учета вклада всех возможных конформаций молекулы. Оценка внутренней энергии той или иной конформации производилась обычным для классической молекулярной механики методом, с использованием параметров из набора GAFF.

Разработанный метод был протестирован на целом ряде классов органических соединений – алкилбензолов ($C_6H_5-CH_3$ – $C_6H_5-C_6H_{12}$), алканов (C_4 – C_{12}), простых эфиров, хлоралканов. Во всех случаях наблюдалось очень хорошее совпадение экспериментально измеренных и рассчитанных констант Генри адсорбции на ГТС. В тоже время, в приближении жестких молекул, то есть без учета внутреннего вращения, расчет давал неудовлетворительные предсказания для таких веществ.

Для исследования влияния специфического взаимодействия с ПГУ на времена удерживания молекулярно-статистическим методом, с использованием метода Монте-Карло, были рассчитаны константы Генри адсорбции на ГТС для ряда органических молекул: замещенных фенолов, бензальдегидов, коричной и бензойной кислот, фурфурола, кумарина и их производных. Полученные данные были сопоставлены с экспериментально измеренными временами удерживания.

Было показано, что зависимость коэффициента удерживания на сорбенте «Гиперкарб» для производных бензальдегида от рассчитанной константы Генри на ГТС удовлетворительно описывается линейной функцией ($R^2=0.98$). Для всех рассмотренных кислородсодержащих молекул была найдена зависимость вида

$$\ln k = a \ln K_1 + bN_{m-OH} + cN_{COOH} + d$$

где K_1 – рассчитанная константа Генри на ГТС, N_{m-OH} , N_{COOH} , – количество фенольных гидроксильных групп, расположенных в мета-положении к другому электроотрицательному заместителю и количество карбоксильных групп. Данные группы наиболее подвержены ионизации в растворе. Это позволяет сделать поправку на взаимодействие с растворителем. Найденная зависимость соблюдается с хорошей точностью. Таким образом, было показано, что для оценки удерживания на ПГУ применимы методы классической молекулярной механики.

Для использования модифицированного метода молекулярно-статистических расчетов (с использованием метода Монте-Карло) было разработано специальное программное обеспечение.

Литература

1. Савченкова А.С., Буряк А.К., Курбатова С.В. Особенности сорбции производных 4-карбоксихинолина из водно-ацетонитрильных растворов на поверхности пористого графитированного углерода // Журнал физ. химии. 2015. Т. 89. Вып. 9. С. 1450-1454.
2. Милушкин А.Л., Буряк А.К. Применение молекулярно-статистических расчётов термодинамических характеристик адсорбции пептидов для предсказания их характеристик удерживания на углеродном сорбенте Гиперкарб в варианте ОФ ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 3. С. 379-389.
3. Кузнецова Е.С., Буряк А.К. Сопоставление термодинамических характеристик адсорбции аминокислот и их ассоциатов, рассчитанных молекулярно-статистическим методом, и их величин удерживания на углеродном сорбенте Гиперкарбе в варианте ОФ ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 5. С. 616-626.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ АДСОРБИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

И.Е. Меньщиков, А.А. Фомкин, А.В. Школин, Е.М. Стриженов

*Лаборатория сорбционных процессов им. М.М. Дубинина ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
E-mail: i.menshchikov@gmail.com*

За последние годы интерес к технологии хранения и транспортировки природного газа в адсорбированном (АПГ) состоянии значительно вырос во всем мире. Это связано с нарастающей зависимостью современной энергетической отрасли от природного газа как топлива широкого применения вследствие его распространенности, дешевизны и экологической чистоты продуктов сгорания.

Главным звеном в технологии АПГ, определяющим ее эффективность, является применяемый тип адсорбента. Из анализа литературных данных следует, что наиболее перспективными пористыми материалами для этой задачи являются микропористые активные угли и металлоорганические каркасные структуры MOF, COF, PPN и др. Несмотря на привлекательность последних в следствие широкой вариантности свойств пористой структуры и химии поверхности, они часто не отвечают требованиям стабильности и механической прочности. В связи с этим, в данной работе внимание уделено исследованию адсорбентов на основе углерода.

Проведен комплексный анализ условий, влияющих на эффективность систем АПГ: а) структурно-энергетических параметров пористой структуры адсорбента и б) термодинамических P, T - условий работы системы. Для поиска оптимальных значений пористой структуры проведены масштабные экспериментальные исследования адсорбции метана в ряде микропористых углеродных адсорбентов, различающихся по происхождению и значениям структурных характеристик, с предварительным изучением их пористой структуры. Выявлены значения ключевых структурно-энергетических характеристик адсорбентов, влияющих на емкость систем АПГ.

На основе Теории объемного заполнения микропор Дубинина проведены расчеты адсорбции метана на модельных микропористых щелевидных углеродных структурах и определены оптимальные параметры пористой структуры адсорбентов для заданных термодинамических P, T - параметром системы. На основе моделирования показано, что общепринятый подход для оценки перспективности материала по величине $S_{БЭТ}$ не является универсальным, так как при определенных термобарических условиях существует максимум адсорбции, характерный для конкретной пористой структуры (типа модельного адсорбента), при этом ее удельная поверхность не максимальна.

На рис. 1 приведены полученные в результате теоретического изучения адсорбции метана изобарные поверхности адсорбции, которые одновременно учитывают значения температуры, давления и тип модельного адсорбента. Данные поверхности указывают на экстремальный характер изобарической функции $a(T, N)$, где N – тип модельного адсорбента. На основе проведенного анализа зависимостей адсорбции метана показано, что для достижения максимального эффекта адсорбционного аккумуляирования природного газа, при заданных параметрах P и T , требуется определить оптимальные структурно-энергетические характеристики адсорбента, отвечающие только этим параметрам. Увеличение удельной поверхности

адсорбента $S_{БЭТ}$, при высоких величинах поверхности, не приводит к увеличению адсорбции метана.

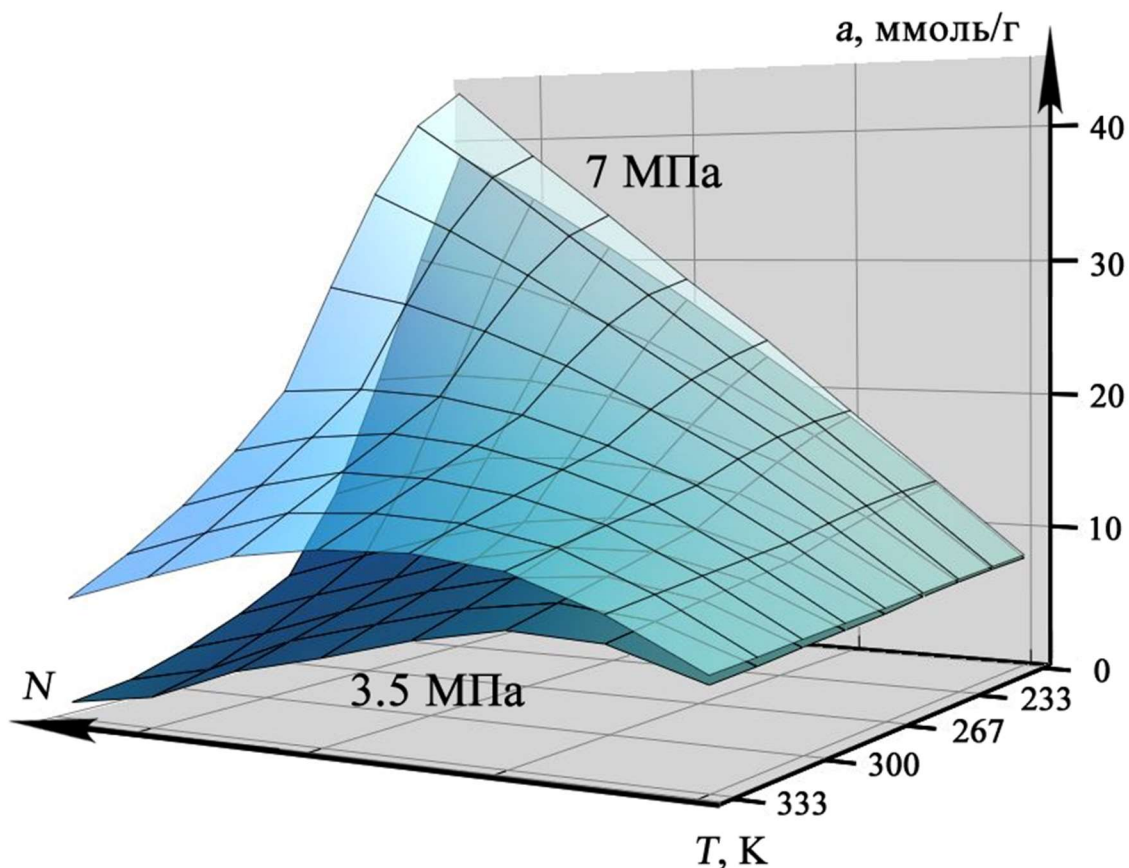


Рис. 1. Изобарные поверхности адсорбции в зависимости от температуры и типа модельного адсорбента (МАУ) при 3.5 МПа и 7 МПа для МАУ с двуслойной стенкой между порами.

Изучено влияние насыпной плотности адсорбента на удельные объемные характеристики запасаемого природного газа метана. Разработаны масштабированные образцы адсорбционных блоков повышенной плотности из оптимального промышленного адсорбента, проведены экспериментальные исследования полупромышленной адсорбционной системы АПГ.

Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы».

Соглашение №14.607.21.0079. Уникальный идентификатор проекта:
RFMEFI60714X0079.

ВЛИЯНИЕ ВТОРИЧНОЙ МЕЗОПОРИСТОСТИ В СТРУКТУРЕ КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5 НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ АРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА

С.А. Михайлов, Л.М. Кустов

ИОХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.47;

e-mail: n9268218870@mail.ru

Процесс ароматизации метана в последнее время рассматривается в качестве альтернативного способа рациональной утилизации природного и попутного нефтяного газа. Для обеспечения высокоселективного превращения метана в ароматические углеводороды необходимо наличие активного металл-цеолитного катализатора, обладающего оптимальной совокупностью физико-химических свойств. Создание вторичной мезопористости в цеолитных носителях, увеличивающей доступность активных центров, является объектом многих исследований. Формирование вторичной мезопористости в цеолитной матрице может способствовать улучшению распределения молибдена в порах цеолита.

Целью данной работы явился синтез цеолитов типа MFI (ZSM-5) со вторичной мезопористой структурой, образованной при введении нанопорошка углерода в качестве вторичного темплата на стадии приготовления кристаллизационного геля, сравнение физико-химических свойств синтезированных крупнокристаллических цеолитов с коммерческим ZSM-5. На основе полученных цеолитов были приготовлены образцы молибден-цеолитных катализаторов ароматизации метана Mo/ZSM-5-комм., Mo/ZSM-5 и Mo/ZSM-5M, содержащие 4 мас. % Mo, исследованы их физико-химические и каталитические свойства.

Данные рентгенофазового анализа были использованы для характеристики образцов цеолитных носителей, синтезированных с использованием в качестве вторичного мезотемплата нанопорошка углерода (ZSM-5M) и без него (ZSM-5). Хорошо разрешенные пики на рентгенограммах образцов ZSM-5 и ZSM-5M свидетельствуют о высокой кристалличности синтезированных цеолитов (95%) и по фазовому составу соответствуют цеолиту типа MFI. Создание мезопористой структуры при добавлении в качестве вторичного темплата нанопорошка углерода не изменяет морфологии кристаллов. При этом средний диаметр кристаллитов цеолитов ZSM-5 и ZSM-5M составляет около 1,5 мкм (рисунок 1).

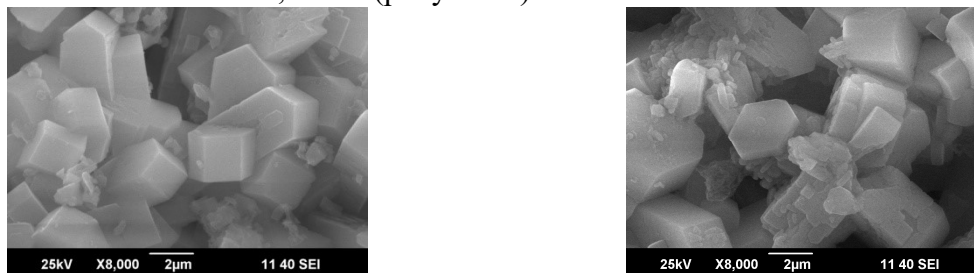


Рисунок 1 - Микрофотографии образца ZSM-5 (а) и ZSM-5M (б), полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Удельная площадь внешней поверхности при введении вторичного темплата увеличивается с 328 до 336 м²/г, а площадь микропор практически остается без изменений (242-244 м²/г). Введение нанопорошка углерода способствует увеличению общего объема пор вследствие увеличения объема мезопор с 0,03 до 0,06 см³/г. Объем микропор при этом незначительно увеличивается с 0,11 до 0,12 см³/г.

В таблице 1 даны атомные отношения Mo 3d/Si 2p по данным РФЭС и результаты каталитических испытаний.

Таблица 1 – Атомное отношение Mo(3d)/Si в катализаторах Mo/ZSM-5-комм., Mo/ZSM-5 и Mo/ZSM-5M и результаты каталитических испытаний

Катализатор	Атомное отношение Mo(3d)/Si	Конверсия метана, %	Выход ароматических углеводородов, %
Mo/ZSM-5-комм.	0,958	5,0	3,7
Mo/ZSM-5	0,719	8,0	6,7
Mo/ZSM-5M	0,592	9,5	7,5

Энергии связи Mo 3d_{5/2} электронов на поверхности Mo/ZSM-5-комм., Mo/ZSM-5 и Mo/ZSM-5M (232,5 – 232,6 эВ) показывают, что Mo в них находится в электронном состоянии 6+. По данным, приведенным в таблице 1, можно заключить, что наибольшая концентрация Mo находится в поверхностных слоях катализатора Mo/ZSM-5-комм (Mo(3d)/Si = 0,958). Увеличение размера кристалла цеолита способствует снижению атомного отношения Mo(3d)/Si на поверхности до 0,719. Наличие мезопористой структуры цеолита в катализаторе Mo/ZSM-5M способствует большей локализации молибдена в мезопорах, о чем свидетельствует уменьшение атомного отношения Mo(3d)/Si с 0,719 до 0,592. Мезопористая структура ZSM-5M облегчает миграцию молибдена в каналы цеолита в ходе приготовления катализатора, что увеличивает число центров Брэнстеда, доступных для взаимодействия с молибденом.

Образец с мезопористой структурой носителя Mo/ZSM-5M по конверсии метана превосходит образец с микропористой структурой Mo/ZSM-5. Конверсия метана на катализаторе Mo/ZSM-5M составила 9,5%, что выше, чем на Mo/ZSM-5 (8,0%) и на Mo/ZSM-5-комм. (5,0%).

Максимальный выход ароматических соединений на Mo/ZSM-5M (7,5%) выше выхода БТН на Mo/ZSM-5 (6,7%) и Mo/ZSM-5-комм. (3,7%). Согласно данным ТПО, количество высокотемпературных коксовых отложений после катализа на поверхности катализаторов с мезопористой системой ниже, чем на микропористых катализаторах. Образец катализатора Mo/ZSM-5 показал менее высокие значения конверсии метана и выхода БТН по сравнению Mo/ZSM-5M, поскольку имеет меньший объем мезопор и хуже распределение молибдена в объеме катализатора. Меньший объем мезопор ускоряет побочные реакции уплотнения с формированием поликонденсированных ароматических соединений, блокирующих выходы из микропор цеолита.

Таким образом, изучено влияние формирования вторичной мезопористой структуры крупнокристаллического цеолита на каталитические свойства молибденсодержащих катализаторов. Создание вторичной мезопористости в структуре цеолита ZSM-5 способствует лучшему распределению молибдена в объеме пор катализатора и повышает диффузию продуктов реакции из порового пространства.

Литература

1. Na K., Choi M., Ryoo R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites // Microporous Mesoporous Mater. – 2013. – V. 166. – P. 3–19.
2. Egeblad K., Christensen C.H., Kustova M., Christensen C.H. Templating Mesoporous Zeolites // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – P. 946-960.
3. Meng X., Nawaz F., Xiao F.-S. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties // Nano Today. – 2009. – V. 4. – P. 292-301.
4. Perez-Ramirez J., Christensen C. H., Egeblad K. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design // Chem. Soc. Rev. – 2008. – V. 37. – P. 2530–2542.

ПРИМЕНЕНИЕ РАСЧЕТОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДсорбции для ПРедсказания ХАРАКТЕРИСТИК УДЕРЖИВАНИЯ ПЕПТИДОВ С ЗАЩИЩЕННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ НА СОРБЕНТЕ ГИПЕРКАРБ в ВАРИАНТЕ ОФ ВЭЖХ

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

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

Пептиды – важный объект исследований. Обладая высокой физиологической активностью, они регулируют различные биологические процессы. Обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ) является одним из основных методов анализа и разделения пептидов. Для качественного разделения смесей веществ, в частности пептидов, необходимо изучение характерных особенностей их структуры и адсорбционных свойств.

Молекулярно-статистическим методом рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) на графитированной термической саже (ГТС) для ряда пептидов с защищенными функциональными группами. Показано, что выбор геометрии молекул имеет важное значение для определения их ТХА. Методом ВЭЖХ проведен анализ удерживания исследуемых пептидов на углеродном сорбенте Гиперкарб. Процесс проводился при различных градиентных режимах с подвижной фазой ацетонитрил/вода. Проведен сравнительный анализ ТХА, рассчитанных молекулярно-статистическим методом и коэффициентов удерживания пептидов, определенных экспериментально. Наблюдается удовлетворительная корреляция экспериментальных данных с теоретически рассчитанными значениями термодинамических характеристик адсорбции. Выявлено, что наибольшая корреляция достигается, учитывая энергию гидратации и фактор липофильности исследуемых молекул. Показано, что характеристики удерживания пептидов на углеродном сорбенте Гиперкарб в варианте ОФ ВЭЖХ могут быть представлены на основе термодинамических характеристик адсорбции этих веществ на ГТС, рассчитанных молекулярно-статистическим методом.

Литература

1. Буряк А.К. Применение молекулярно-статистических методов расчета термодинамических характеристик адсорбции при хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений// Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 788.
2. Милюшкин А.Л., Буряк А.К. Применение молекулярно-статистических расчетов термодинамических характеристик адсорбции пептидов для предсказания их характеристик удерживания на углеродном сорбенте Гиперкарб в варианте ОФ ВЭЖХ// Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 3. С. 379-389.
3. Kuznetsova E.S., Buryak A.K. Experimental and theoretical investigation of amino acids dimers and associates adsorption on carbon surface// Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects. 2011. Т. 383. № 1-3. С. 73-79.
4. Kuznetsova E.S., Ul'yanov A.V., Buryak A.K. Molecular statistics calculations of thermodynamic characteristics of the adsorption of isomeric amino acids on graphitized thermal black// Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2008. Т. 44. № 3. С. 241-247.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ президиума РАН № 8

СРАВНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ С ИНЕРТНЫХ И НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

И.С. Пыцкий, Е.С. Кузнецова

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии
и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail:ivanpic1@rambler.ru*

Масс-спектрометрический метод поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации (ПАЛДИ) широко используется для выполнения имиджинга сложных объектов (животных и растительных тканей, тонких плёнок, полупроводниковых материалов). Суть метода в точечной лазерной ионизации объектов, закреплённых на инертной поверхности металла, участвующей в процессах ионизации и позволяющей эффективно переводить в газовую фазу компоненты пробы с тонких плёнок или закристаллизованных из раствора объектов. Ранее авторами была показана возможность проведения исследований не только на предлагаемых фирмами-производителями специально подготовленных поверхностях, но и на поверхностях конструкционных материалов. Так была показана возможность исследования морфологии поверхности алюминиевых и магниевых сплавов методом ПАЛДИ и применения для них имиджинга с разрешением до 50 мкм.

В настоящей работе проведено многостороннее исследование проблем перехода от инертных поверхностей к реальным на примере алюминиевых сплавов.

Литература

1. Пыцкий И.С., Ревельский И.А., Буряк А.К. Изучение состава кластерных ионов систем нитрат серебра–галогениды калия с использованием масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией // Масс-спектрометрия. 2010. Т. 7. № 1. С. 35–40.
2. Пыцкий И.С., Буряк А.К. Масс-спектрометрическое исследование химии поверхности сплавов Ад-0 и АМг-6 методом лазерной десорбции/ионизации // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 1. С. 100–105.
3. Пыцкий И.С., Буряк А.К. Применение масс-спектрометрии с матрично- и поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией для исследования поверхности материалов АМг-6 и Ад-0 // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 630–635.
4. Гончарова И.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К., Иванов Н.Г., Федоров В.В. Масс-спектрометрия ПАЛДИ при исследовании кластеров в составе низкотеплопроводных отложений // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т.13. №5. С. 712–719.
5. Пыцкий И.С., Буряк А.К. Сравнение термодинамических характеристик десорбции и ионизации галогенидов серебра с поверхностями нержавеющей стали и алюминиевых материалов по данным масс-спектрометрии // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 94–98.

ХРОМАТОГРАФИЯ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ НДМГ

С.Д. Ярцев, И.С. Пыцкий, А.К. Буряк

¹ *Лаборатория физических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: yartsew1@yandex.ru*

НДМГ (несимметричный диметилгидразин) – компонент широко используемого в ракетной технике топлива. При попадании в окружающую среду, а также при операциях слива и заполнения топливных баков НДМГ подвергается трансформации, при этом как исходное вещество, так и продукты его трансформации оказывают вред окружающей среде, а, кроме того, могут являться причиной коррозии емкостей для хранения. Обладая информацией о химии поверхности конструкционных материалов, можно обнаружить процессы коррозии на ранних этапах. Поэтому важно идентифицировать вещества, находящиеся на поверхностях материалов, контактирующих с НДМГ.

В работе исследовали баки хранения компонентов ракетного топлива. Для анализа поверхности применяли комплекс хроматографических и масс-спектрометрических методов. Помимо описанных в литературе продуктов трансформации НДМГ в смывах с поверхностей обнаружены алкилфталаты, трифенилфосфаты, и алкилсебацаты, которые используются в качестве пластификаторов. Также в ацетоновых смывах с поверхностей, контактировавших с НДМГ, обнаружены многочисленные олигомерные соединения, которые на основании масс-спектрометрии высокого разрешения можно отнести к продуктам конденсации ацетона. Изучены закономерности ионизации этих соединений в условиях МАЛДИ и электрораспылительной ионизации. Так как описанные соединения обнаружены только в случае поверхностей, контактировавших с НДМГ, по их наличию в смывах можно экспрессно установить, с какими компонентами топлива контактировали конструкционные материалы, что важно при утилизации отдельных частей ракет-носителей.

Литература

1. Болотник Т.А., Ярцев С.Д., Смоленков А.Д. и др. Определение среднелетучих углеводородных топлив в растениях методом газовой хромато-масс-спектрометрии с парофазным анализом экстракта // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 10. С. 5-10.
2. Зенкевич И.Г., Ульянов А.В., Голуб С.Л., Буряк А.К. Хроматографическая составляющая идентификации продуктов превращений 1,1-диметилгидразина в присутствии серы // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. № 6. С. 923-931.
3. Буряк А.К., Сердюк Т.М. Хромато-масс-спектрометрия в ракетно-космической отрасли // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 369-392.
4. Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В. Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газохроматографии/масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2004. Т. 1. № 2. С. 147-152.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ президиума РАН № 10

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*

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ 5-МЕРКАПТОПЕНТИЛ-3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА НА ЛАТУНИ Л63 В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ**И.А. Архипушкин^{1,2}, Л.П. Казанский¹**¹Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов,
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., 9
e-mail: arhi90@mail.ru

Среди исследуемых в последнее время ингибиторов коррозии меди, хорошую эффективность показал 5-меркаптопентил-3-амино-1,2,4-триазол (МПАТА). В данной работе была исследована адсорбция и защитная способность этого ингибитора применительно к медно-цинковому сплаву Л63.

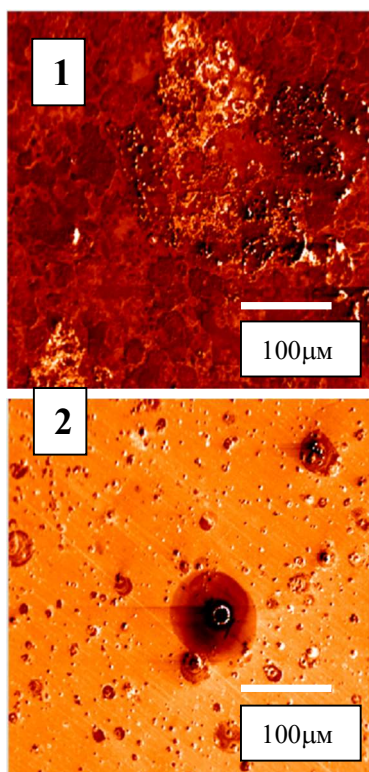


Рис.1. Поверхность латуни после выдержки в камере соляного тумана.
1-без ингибитора,
2-с ингибитором МПАТА

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) определены состав и толщина плёнок, которые образуются на поверхности латуни при выдержке в растворе с МПАТА. За 17 часов выдержки толщина комплекса достигает ~3-5 нм. Наличие в РФЭС-спектрах пиков S2p и N1s электронов указывает на адсорбцию ингибитора, даже после отмывки образца в ультразвуковой ванне. С помощью поляризационных кривых показано существенное снижение анодного тока, вплоть до полного подавления растворения.

Защитная способность МПАТА была исследована на образцах латуни в камере соляного тумана (КСТ). Образцы без обработки полностью покрываются продуктами коррозии через 4 часа испытаний, образцы с ингибитором даже после 4 суток сохраняют блеск и имеют менее 1% повреждённой поверхности. С помощью электронного микроскопа, установленного на спектрометр нового поколения «Omicron ESCA+», удалось получить фотографии отдельных участков поверхности и очагов локального растворения (питтинга), а также определить химический состав внутри этих повреждений. Установлено,

что после выдерживания латуни в КСТ, поверхность образцов без ингибитора в основном покрыта цинком, в то время как поверхность образцов, обработанных ингибитором, состоит как из меди, так и цинка.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЁВ Bi НА Pt(111) И НАНОЧАСТИЦАХ Pt (100)

И.Г. Ботрякова, М.Р. Эренбург, А.И. Данилов

Лаборатория строения поверхностных слоев, ИФХЭ РАН, 119071,
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: mnemozina86@list.ru

Свойства Pt наночастиц (НЧ) с контролируемой формой заметно зависят от структуры их поверхности. Долю поверхностных доменов (111) на НЧ оценивают при помощи модификации поверхности Bi [1]. В работах Фелью (монокристаллы) [2] и Солла-Гульона (наночастицы) [1] показано, что долю доменов (111) можно определить по пику в области 0.62–0.68 В. Адсорбция Bi на платине приводит к необратимому исчезновению пиков адсорбции/десорбции водорода в области 0.05–0.6 В.

Обычно адсорбционные слои Bi получают на воздухе в подкисленных растворах оксида висмута (III) различной концентрации. На вольтамперограммах адслоев висмута на Pt(111) имеются характерные пики при 0.68 В; в результате повторного выдерживания в растворе оксида висмута на кривой появляются «плечи», соответствующие сверхмонослойной адсорбции, т.е. образованию так называемых сверхкомпактных монослоев с $\theta_{\text{Bi}} > 0.33 \text{ ML}$ (рис.1а) [3]. Их развитие наблюдается в присутствии низких концентраций ионов Bi^{3+} в растворе после длительного циклирования (45 циклов) (рис.1б).

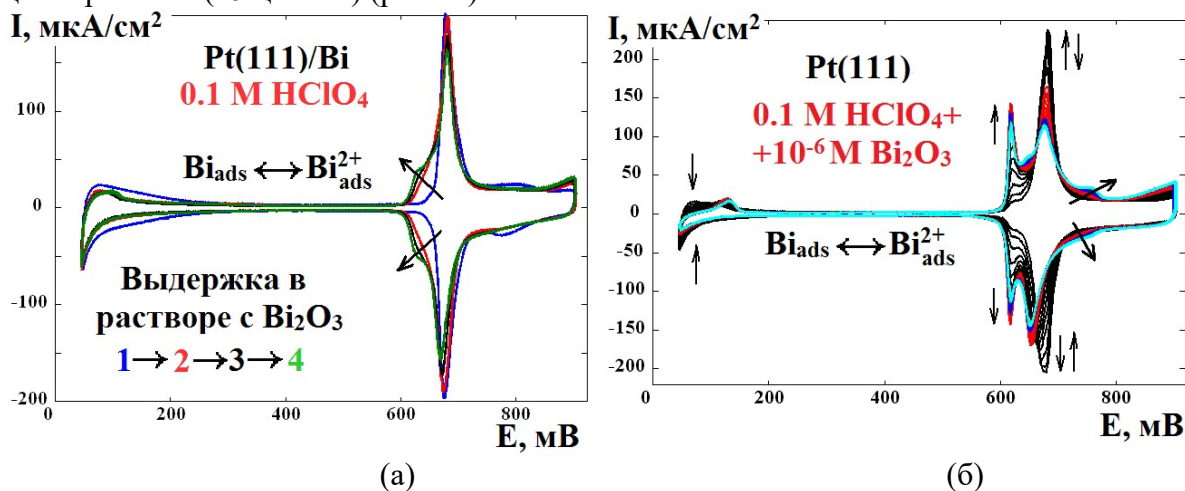


Рис.1. (а) ЦВА Pt(111)/Bi_{ads} в 0.1 М HClO₄, адслой получен выдержкой в растворе с $c_{\text{Bi}} \approx 10^{-3} \text{ М}$ в течение 100с несколько раз (1–4) с последующим переносом в рабочую ячейку; (б) ЦВА на Pt(111) в 0.1 М HClO₄+10⁻⁶ М Bi³⁺ (45 циклов). Скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Подобные исследования были проведены и на кубических наночастицах (НЧ) Pt (Pt(100)НЧ). При адсорбции на воздухе характерные для доменов Pt(111)/Bi пики в области 0.58 – 0.77 В не наблюдались. В то же время в присутствии ионов Bi^{3+} после длительного циклирования (55 циклов) пики этого редокс-процесса на кубических платиновых наночастицах все же проявляются, как видно из сравнения с вольтамперограммой монокристалла Pt (111) с адслоем висмута (рис.2). Видно также, что токи на наночастицах в водородной области практически полностью отсутствуют, что характерно для полного адслоя висмута на поверхности. Наличие пиков редокс-переходов адсорбированного висмута $\text{Bi}(0) \leftrightarrow \text{Bi}(\text{II})$ свидетельствует о том, что на

исследуемых кубических наночастицах Pt присутствуют домены (111), хотя и в незначительных количествах.

Полученные электроды применяли для исследования электрокаталитического восстановления нитрата. На модифицированных Bi электродах Pt (111) (в Bi-содержащих растворах) восстановление нитрат-аниона в области потенциалов, где на

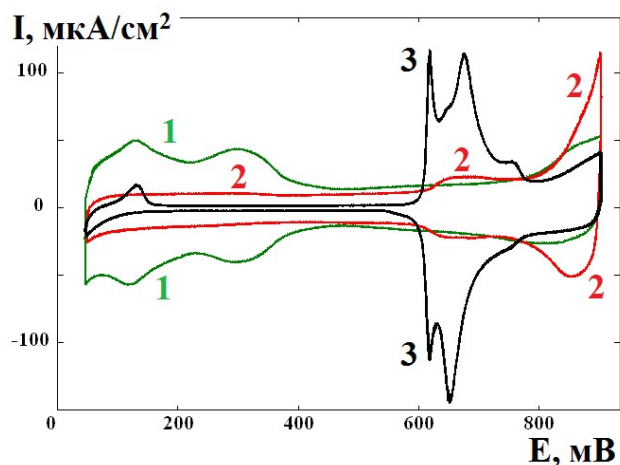


Рис.2. ЦВА НЧ Pt(100), нанесённых на СУ, в 0.1 М HClO_4 (1), в 0.1 М $\text{HClO}_4 + 10^{-6}$ М Bi^{3+} (2); для сравнения ЦВА на Pt(111) в 0.1 М $\text{HClO}_4 + 10^{-6}$ М Bi^{3+} (3). Скорость развёртки потенциала 50 мВ/с.

Его частичное растворение начинается при более высоких потенциалах, в результате перехода $\text{Bi}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$.

В то же время, на модифицированных Bi кубических Pt НЧ в нитрат-содержащих растворах (рис.3, кр. 2) появляется лишь небольшой широкий пик в области 0.2 В, т.е. на НЧ Pt, модифицированных Bi с $\theta_{\text{Bi}} > 0.33$ ML, восстановление нитрата практически полностью ингибировано.

- [1] R.M. Arán-Ais, F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J.M. Feliu, *Electroanalysis*. 27 (2015) 945
 [2] J. Clavilier, J.M. Feliu, A. Aldaz. *J. Electroanal. Chem.*, 243 (1988) 419
 [3] R.W. Evans, G.A. Attard, *J. Electroanal. Chem.*, 345 (1993) 337

поверхности адсорбирован Bi^{2+} , протекает более активно, чем в не содержащих висмут растворах. В то же время, при более катодных потенциалах токи электровосстановления нитрат-аниона и его продуктов ниже в присутствии атомов Bi, чем в их отсутствие. Таким образом, адсорбция Bi не полностью ингибирует процесс электровосстановления нитрата, а лишь смещает окно потенциалов, при котором оно происходит. При этом процесс восстановления нитрата протекает параллельно с редокс-переходами атомов Bi. При циклировании в области до 0.9 В висмут не уходит с поверхности, а лишь окисляется до состояния Bi(II) .

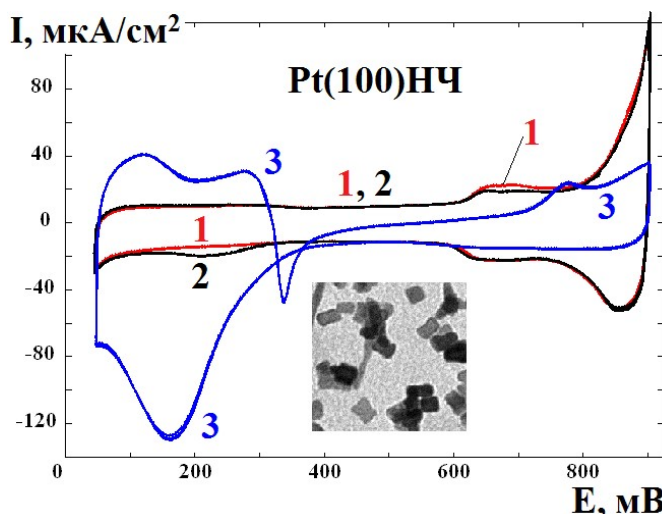


Рис.3 ЦВА НЧ Pt(100), нанесённых на СУ, в 0.1 М $\text{HClO}_4 + 10^{-6}$ М Bi^{3+} (1); в 0.1 М $\text{HClO}_4 + 10^{-6}$ М $\text{Bi}^{3+} + 10^{-3}$ М NaNO_3 (2); в 0.1 М $\text{HClO}_4 + 10^{-3}$ М NaNO_3 (3). Скорость развёртки потенциала 50 мВ/с.

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

Д.О. Чугунов, А.А. Чиркунов

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: dimachug93@mail.ru*

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

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

Показана эффективность фосфонатов для модификации поверхности стали с целью создания тончайшей пассивирующей пленки и последующей обработки смесью органических ингибиторов: олеат натрия и БТА, АКН и БТА. Получаемые таким образом пленки обладают лучшими защитными свойствами, чем ингибиторы и их смеси по отдельности.

Литература

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

ЛОКАЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПРИ ПОСТОЯННОЙ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

А.Н. Гладких, М.А. Петрунин, М.А. Малеева

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

Наиболее распространенным методом защиты подземных сооружений от коррозии является электрохимическая защита (ЭХЗ), которая эффективно снижает скорость коррозии металла. Однако, известно, что один из наиболее опасных видов коррозионного разрушения – коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) происходит на подземных трубопроводах, на которых работает ЭХЗ. Это указывает, что при катодных полтениах могут протекать локальные коррозионные процессы [1]. Поскольку возникновение питтингоподобных дефектов часто является первой стадией коррозионного растрескивания [2], целью настоящей работы явилось изучение процессов возникновения и развития локальных (питтингоподобных) дефектов при катодной поляризации и выявление факторов, определяющих интенсивность процессов дефектообразования.

Наблюдение за изменением поверхности рабочего образца осуществляли в боратно буферном растворе (рН6,7) с добавками хлорида натрия с использованием “in situ” оптической микроскопии, снимая изображение поверхности на видеокамеру. Полученные изображения обрабатывали в графическом редакторе. Электрохимические испытания проводили с помощью потенциостата в трехэлектродной ячейке.

Одновременное использование оптических и электрохимических методов исследования позволило зафиксировать появление питтингообразных дефектов в области катодной защиты подземных сооружений. Последующая обработка изображений позволила детально изучить кинетику начальных стадий локального растворения стали при катодных полтениах. Было исследовано влияние величины полтениала на возникновение и развитие питтингоподобных дефектов. С высокой точностью определены: инкубационный период возникновения дефектов, скорость заполнения поверхности металла дефектами, кинетика развития индивидуальных дефектов на поверхности.

Поскольку смещение полтениала в область отрицательных значений сопровождается увеличением скорости наводороживания металла, исследовали влияние проникновения электролитического водорода в металл на процессы возникновения локальных дефектов, для чего в рабочий электролит добавляли промотер наводороживания – тиомочевину, параллельно измеряя скорость проникновения водорода в сталь. Установлено, что даже при малых концентрациях до 1 мМ тиомочевина способствует интенсификации процесса дефектообразования при катодных полтениах.

Литература

1. Маршаков А.И., Петров Н.А., Ненашева Т.А. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 4. С. 13.
2. Van Bonen G., Chen W., Rogge R. // Acta Materialia. 2007. № 55. PP. 33 – 37.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-08-00445)

АДСОРБЦИЯ 5-(4'-АМИНОФЕНИЛ)-10, 15, 20-(4'-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

О.Ю. Графов, Л.П. Казанский

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

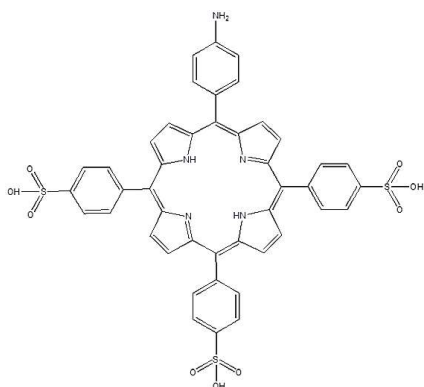
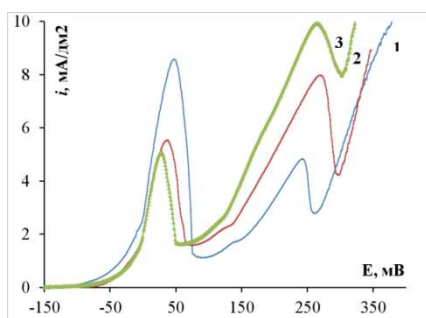


Рис. 2. Структурная формула **SP**



на поверхности металла.

Рис. 3. Поляризационные кривые анодного растворения меди. 1-в фоновом растворе, 2- в растворе с $C_{\text{инг}}=7$ нмоль/л, 3- в растворе с $C_{\text{инг}}=120$ нмоль/л.

В последнее время возрастает интерес к макроциклическим соединениям, таким как порфирины. На их основе созданы лекарственные средства, катализаторы, их используются как блескообразователи в электролитах никелирования, а так же для ингибирования коррозии меди.

В данной работе изучалось электрохимическое поведение меди в водном растворе 5-(4'-аминофенил)-10, 15, 20-(4'-сульфофенил)порфина (SP) (Рис.1), содержащего 0,5 М NaCl.

При помощи рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовалась адсорбция данного вещества на поверхности металла.

Из поляризационных кривых следует, что с увеличением концентрации ингибитора в растворе снижается плотность тока коррозии. (Рис.2)

Методом РФЭС определены состав и толщина пленок, образующихся на поверхности меди при выдержке в растворе порфирина. Наличие в РФЭС-спектрах пиков N1s и S2p указывает на адсорбцию SP

На основании Оже-спектра CuLMM мы сделали вывод об образовании комплекса меди, толщина слоя которого составляет 1,6 - 2 нм.

**ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА КИСЛОТНОГО РАСТВОРА,
СОДЕРЖАЩЕГО Fe(III), НА ЗАЩИТУ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ
СТАЛИ КОМПОЗИЦИЕЙ ИФХАН-92 И KCNS****О.А. Киреева, Я.Г. Авдеев**

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

Травление стальных изделий в растворах минеральных кислот, вследствие растворения покрывающей их окалины, а также окисления кислородом воздуха катионов Fe(II), попадающих в раствор в результате реакции окалины и металла с кислотой, сопряжено с накоплением в нем солей Fe(III) [1], которые могут существенно снижать защитное действие ингибиторов коррозии металлов, вводимых в раствор травления [2].

Уникальной особенностью композиции 3-замещенного 1,2,4-триазола – ИФХАН-92 с KCNS является ее способность эффективно замедлять коррозию низкоуглеродистой стали в растворе H_3PO_4 , содержащем добавки фосфата Fe(III). В основе наблюдаемого эффекта лежит способность этой ингибиторной композиции в кислой фосфатной среде, наряду с торможением деполяризации протонов, сильно замедлять восстановление катионов Fe(III) [2]. Представляется важным понять: возможно ли для смеси ИФХАН-92 и KCNS сохранение наблюдаемого эффекта в других кислых средах, содержащих Fe(III). В качестве испытуемых сред выбран раствор H_3PO_4 , широко применяемые для травления сталей растворы HCl и H_2SO_4 , а также растворы смесей этих кислот с H_3PO_4 . В качестве ингибитора коррозии стали исследовали композицию ИФХАН-92 с добавкой KCNS, рекомендуемой нами для повышения защитного действия азотсодержащих ингибиторов в растворах H_3PO_4 [3].

В связи с вышесказанным целесообразно оценить возможность торможения коррозии низкоуглеродистой стали композицией ИФХАН-92 с KCNS в содержащих катионы Fe(III) растворах индивидуальных кислот (HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4) и их смесей ($HCl + H_3PO_4$, $H_2SO_4 + H_3PO_4$).

По коррозивности в отношении стали 08Пс в диапазоне $t = 20 \div 80^\circ C$ растворы исследованных кислот располагаются в ряду: $2\text{ M } H_2SO_4 > 1\text{ M } H_2SO_4 + 1\text{ M } H_3PO_4 > 2\text{ M } H_3PO_4 > 2\text{ M } HCl > 1\text{ M } HCl + 1\text{ M } H_3PO_4$. Хотя в присутствии высоких концентраций Fe(III) для растворов H_3PO_4 , HCl и $HCl + H_3PO_4$ с $t = 60 \div 80^\circ C$ зависимость может нарушаться. Катионы Fe(III) в $2\text{ M } H_2SO_4$ существенно усиливают коррозию стали, в $2\text{ M } HCl$ и $1\text{ M } HCl + 1\text{ M } H_3PO_4$ при $C_{Fe(III)} \leq 0,01\text{ M}$, наблюдается только замедление коррозии стали, но при $C_{Fe(III)} \geq 0,05\text{ M}$ ее ускорение, в $2\text{ M } H_3PO_4$ и $1\text{ M } H_2SO_4 + 1\text{ M } H_3PO_4$ при $t \leq 40^\circ C$ катионы Fe(III) ускоряет коррозию, а при $t \geq 60^\circ C$ – замедляет.

Смесь ИФХАН-92 с KCNS замедляет коррозию низкоуглеродистой стали в растворах HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HCl + H_3PO_4$, $H_2SO_4 + H_3PO_4$ (рис.). Ее минимальный защитный эффект проявляется в растворе HCl, а максимальный – в растворе H_3PO_4 .

Присутствие катионов Fe(III) ухудшает защиту стали композицией ИФХАН-92 с KCNS в растворах минеральных кислот и их смесях. Наличие фосфат анионов снижает негативное воздействие Fe(III) на защиту стали смесевыми ингибиторами вследствие связывания ими катионов Fe(III) в прочные фосфатные комплексы. Смесь ИФХАН-92 и

KCNS формирует на поверхности стали хемосорбированный полимолекулярный слой ингибитора, способный эффективно тормозить восстановление фосфатных комплексов Fe(III) [3]. Этот эффект наиболее ярко выражен в растворах H_3PO_4 и $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ с высоким содержанием H_3PO_4 .

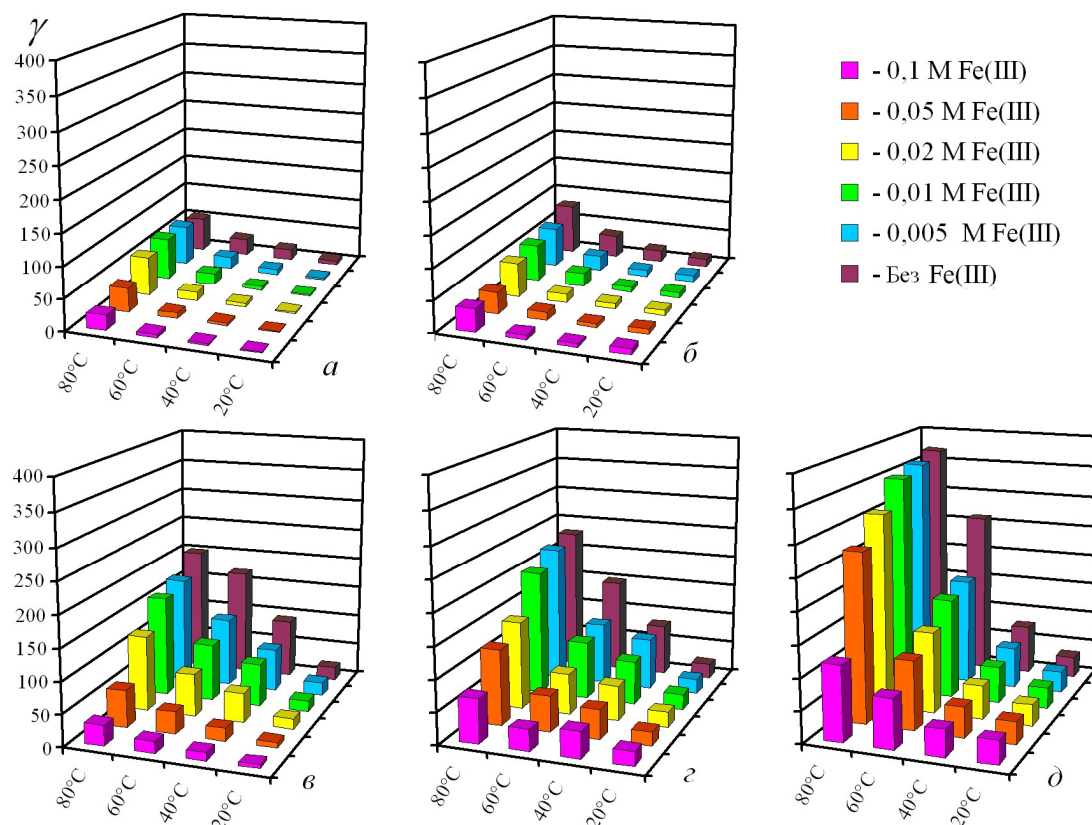


Рис. Влияние катионов Fe(III) на коэффициенты торможения коррозии стали 08ПС в 2 М HCl (а), 1 М HCl + 1 М H_3PO_4 (б), 2 М H_2SO_4 (в), 1 М H_2SO_4 + 1 М H_3PO_4 (г) и 2 М H_3PO_4 (д), содержащих 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KCNS.

Продолжительность опытов – 2 ч.

Для травления сталей или кислотной промывки стального оборудования, в случае потенциальной возможности накопления в таких средах солей Fe(III), ускоряющих коррозию металла, рекомендуются растворы H_3PO_4 или ее смеси с H_2SO_4 , ингибированные композицией ИФХАН-92 с KCNS, поскольку в таких растворах минимизируется коррозия стали за счет ее взаимодействия с соединениями Fe(III).

Литература

1. Авдеев Я.Г., Белинский П.А., Кузнецов Ю.И., Зель О.О. Влияние катионов железа на защиту от коррозии стали в 2М H_2SO_4 ингибитором ИФХАН-92. // Коррозия: материалы, защита. 2009. №1. С. 20-27.
2. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И. Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 3. Влияние катионов железа. // Коррозия: материалы, защита. 2014. №1. С. 18-25.
3. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И., Пронин Ю.Е., Казанский Л.П. Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 2. // Коррозия: материалы, защита. 2013. №6. С. 17-23.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОКСИДИРОВАНИЯ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ Д16 И В95

А.С. Корякин, Ю.А. Кузенков

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

Известно, что сплавы системы Al-Cu-Mg-(Zn) обладают невысокой коррозионной стойкостью, как в атмосферных, так и в водных средах. Для формирования защитных конверсионных покрытий на медь- и цинк содержащих алюминиевых сплавах длительное время использовались хроматсодержащие конвертирующие составы. Однако сейчас их использование ограничено по экологическим соображениям. Альтернативой известным хроматным составам для получения защитных конверсионных покрытий на медьсодержащих алюминиевых сплавах являются многостадийные процессы церирования /1-3/, а также ряд технологий основанных на применении конвертирующих составов, содержащих комплексные соединения циркония, марганца, титана или молибдена /4/.

Ранее показана возможность получения защитных бесхроматных КП на ряде алюминиевых сплавов, в том числе медьсодержащих (Д16 и В95) в конвертирующем составе типа ИФХАНАЛ-3. Оксидирование сплавов в таком составе способствует модификации состава и структуры получаемых покрытий благодаря использованию ингибиторов коррозии алюминия. По данным электрохимических испытаний показано, что добавление трилона-Б в конвертирующий состав лучше других модифицирующих добавок повышает защитные свойства покрытий на сплаве Д16, что подтверждается коррозионными испытаниями в камере влажности. А на сплаве В95 лучше проявили себя модифицирующие добавки класса азолов. В связи с этим, в настоящей работе была исследована оптимизация физико-химических параметров оксидирования с добавками комплексообразующих агентов с целью усиления защитных свойств получаемых конверсионных покрытий на сплавах Д16 и В95.

Коррозионными и электрохимическими методами изучены кинетика формирования конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах Д16 и В95 в бесхроматном конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3 с добавлением комплексообразующих агентов и защитные свойства таких покрытий в хлоридных растворах.

С целью отработки параметров оксидирования, было рассмотрено снижение температуры и pH оксидирующего раствора. Исследованные модифицирующие добавки снижают концентрацию разнородных оксидов в составе конверсионных покрытий обоих сплавов, способствуя адсорбции ингибиторов коррозии и увеличению их защитных свойств. Снижение pH оксидирующего раствора уменьшает толщину покрытий в два раза, как на сплаве Д16, так и на сплаве В95, тем самым снижая их защитные свойства. Тогда как, снижение температуры оксидирования для сплава В95 в растворе ИФХАНАЛ-3, модифицированном ингибиторами класса азолов, практически не влияет на защитные свойства формируемых покрытий. При многократном использовании конвертирующего состава толщина покрытий меняется незначительно, а их защитные свойства остаются на высоком уровне.

Литература

1. Rivera B.F., Jonson B.Y., O'Keefe M.J., Fabrenhaltz W.J. //Surface and Coat. Technol., 2004, v.176, №3, p.349.
2. S.S. Kale, V.S. Raja, A.K. Balare The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control, 2014, V. 49, № 2, P.116-123
3. M. Forsyth, M. Seter, M. Y. Tan B. Hinton The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control, 2014,V.49, #2, P. 130-13.
4. Izagirre, Y. Belaustegi, J.B. Jorcin, F.J. Cano, N. Lapeña Applied Surface Science, 2015, V. 345, №8, P. 24-35

**ЗАЩИТА СТАЛИ 08Х18Н10Т В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 160°С****Д.С. Кузнецов¹, Я.Г. Авдеев^{1,2}, С.В. Олейник¹**¹ Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: avdeevavdeev@mail.ru² КГУ им. К.Э. Циолковского, 248023, г. Калуга, ул. Степана Разина, д.26.

Изучена коррозия хромоникелевой стали 08Х18Н10Т в 2 М НСl в широком диапазоне температур $t = 0 \div 160^\circ\text{C}$. Хромоникелевая нержавеющая сталь обладает низкой коррозионной стойкостью в растворах НСl, особенно, в условиях высокотемпературной коррозии при $t \geq 80^\circ\text{C}$ (рис. 1). Ранее [1, 2] для защиты низкоуглеродистой стали в такой среде нами была рекомендована смесь производного триазола – ИФХАН-92 и уротропина. Индивидуальный ИФХАН-92 или его композиция с уротропином (1 : 4) позволяет защищать сталь 08Х18Н10Т в 2 М НСl лишь при температурах до 120°C включительно. Более эффективна в этом отношении трехкомпонентная смесь ИФХАН-92, KI и уротропина (1 : 1 : 4) существенно замедляющая коррозию хромоникелевой стали при температурах до 160°C включительно (рис. 1) и в диапазоне концентраций НСl от 2 до 6 М. Такая смесь может сохранять защитное действие в растворе кислоты, как минимум, 8 ч.

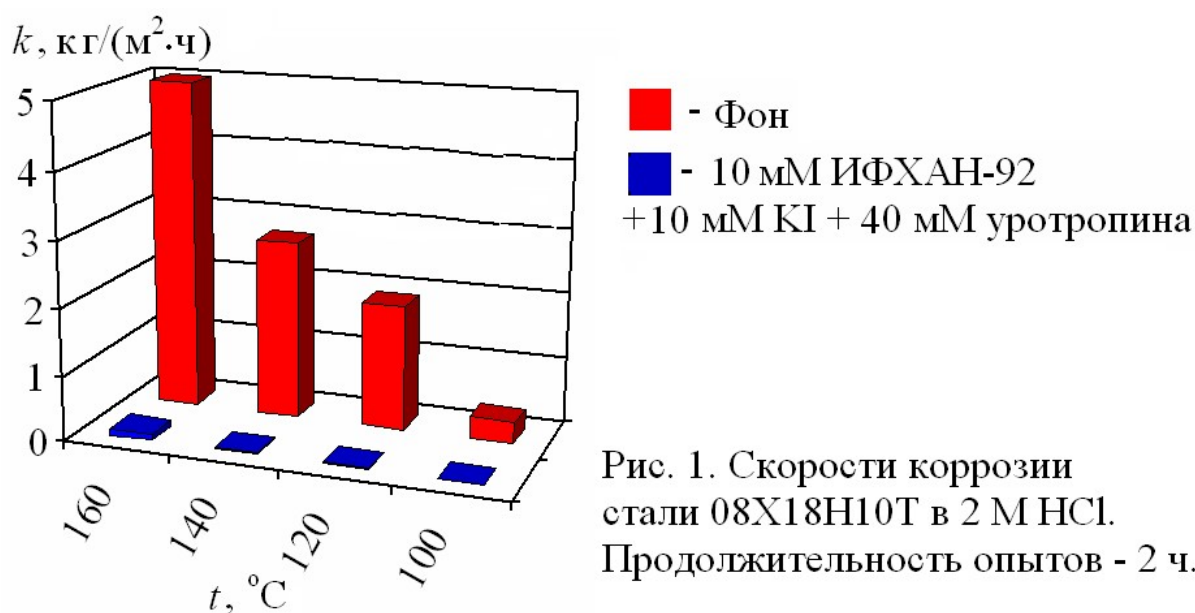


Рис. 1. Скорости коррозии стали 08Х18Н10Т в 2 М НСl. Продолжительность опытов - 2 ч.

Композиция ИФХАН-92, KI и уротропина (1 : 1 : 4) также надежно защищает низкоуглеродистую сталь в растворах НСl с широки диапазоном его концентраций (2÷6 М) при температурах до 160°C включительно (рис. 2).

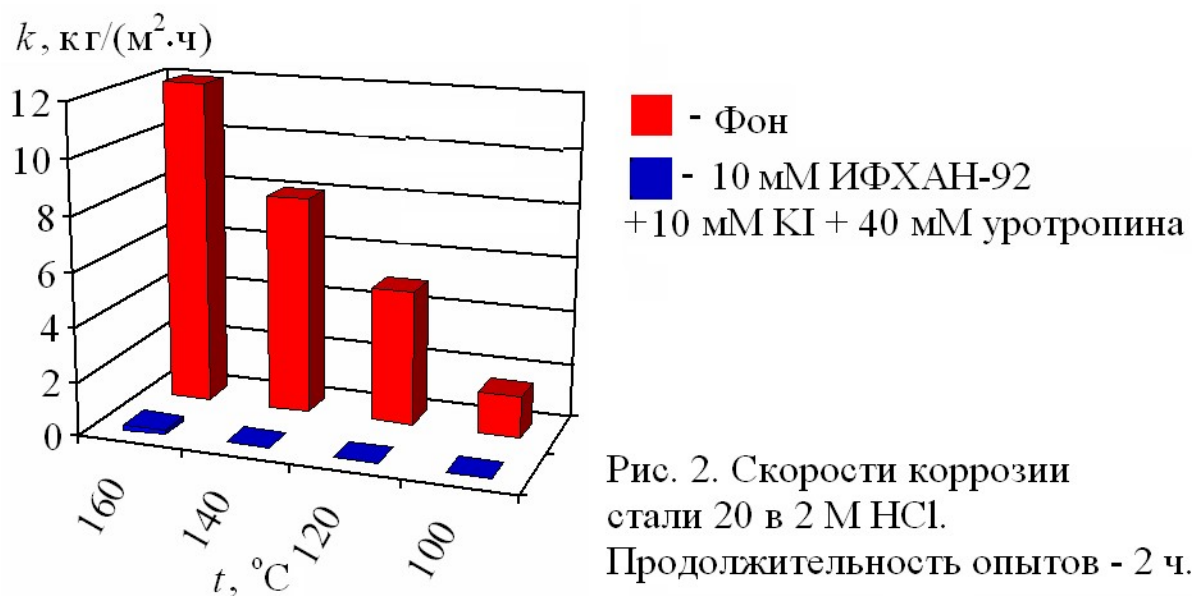


Рис. 2. Скорости коррозии
стали 20 в 2 М НСl.
Продолжительность опытов - 2 ч.

Литература

1. Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И., Горичев И.Г., Тюрина М.В. Защита низкоуглеродистой стали в солянокислых растворах в условиях высокотемпературной коррозии (до 160°C). // Коррозия: материалы, защита. 2011. №10. С. 26-31.
2. Avdeev Ya.G., Luchkin A.Yu. Effect of IFKhaN-92 inhibitor on electrode reactions and corrosion of mild steels in hydrochloric and sulfuric acid solutions. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2013. V. 2. № 1. P. 53-66.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Калужской области (грант № 14-43-03037).

ЛАУРАТ НАТРИЯ КАК ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ МЕДИ**И.А. Кузнецов**

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

Карбоксилаты могут успешно использоваться в качестве ингибиторов коррозии на меди. Лаурат натрия ($C_{11}H_{24}COONa$) отличается от известных ингибиторов коррозии меди, таких как 1,2,3-бензотриазол (БТА), бензимидазол, бензотиазол и их производных меньшей токсичностью и большей экономической доступностью [1, 2].

В настоящей работе исследованы адсорбция, защитное и пассивирующее действие натриевой соли лауриновой кислоты (NaC_{12}) на меди в боратном буферном растворе с pH 7.4. Адсорбция NaC_{12} на меди при $E = 0.0$ В имеет полимолекулярный характер. Первый монослой можно описать с помощью уравнения Тёмкина и определить энергию адсорбции ($-\Delta G_a^0$), которая в нашем случае оказалась равна 64 кДж/моль, что позволяет предположить возможность хемосорбции лаурата. Защитные свойства изучались электрохимическими и коррозионными методами. Рассматривались анодные поляризационные кривые меди в боратном буфере pH 7.4 с содержанием 10 ммоль NaCl для повышения агрессивности среды. Эффективность пассивации наблюдалась по снижению тока в пассивной области, а также сдвигу потенциала, при котором появлялось коррозионное поражение образца. Проведены эксперименты, в которых измерялось время появления первого коррозионного поражения образцов, обработанных растворами ингибитора различной концентрации в условиях периодической конденсации влаги.

По полученным данным проведено сравнение исследуемого вещества с другими известными ингибиторами коррозии меди, в том числе карбоксилатного типа [3].

Литература

1. Yu.I. Kuznetsov. Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part I. Adsorption. //Int. J. Corros. Scale Inhib. 2015. V 4, № 4, 284 – 310.
2. Ю.И. Кузнецов, Л.П. Казанский. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов //Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 227-242
3. М.О. Агафонкина, Ю.И. Кузнецов, Андреева Н.П. Ингибирующие свойства карбоксилатов и их адсорбция на меди из водных растворов //ЖФХ, 2015. Т.89. 1013-1019

МОРФОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА УОТТСА С ПИРИДИНКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Е.Н. Наркевич, Н.А. Поляков

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

Электролиты никелирования на основе электролита Уоттса широко распространены и применяются в различных областях промышленности в качестве защитно-декоративного покрытия, а также для улучшения твердости и износостойкости поверхностей деталей.

Физико-химические и физико-механические свойства электролитически осажденных никелевых покрытий определяются их микроструктурой, которая изменяется в зависимости от условий осаждения: состава электролита, температуры, pH, плотности тока, – что в конечном итоге влияет на размер, форму и ориентацию зерен в металле [1-3].

В отсутствии специальных добавок из электролита Уоттса осаждаются матовые никелевые покрытия. Для получения блестящих покрытий и покрытий с улучшенными свойствами в электролит вводят блескообразующие, выравнивающие, снижающие внутренние напряжения добавки и др.

Целью данной работы было изучение влияния различных концентраций добавок пиридинкарбонových кислот (в т.ч. их смесей): изоникотиновой кислоты (ИНК) (γ -пиридинкарбонová кислота), никотиновой кислоты (НК) (β -пиридинкарбонová кислота) и пиколиновой кислоты (ПК) (α -пиридинкарбонová кислота) в электролит Уоттса на морфологию и химический состав никелевых покрытий.

Ранее было исследовано влияние добавки изоникотиновой и никотиновой кислоты в электролит Уоттса в количестве 0,25-1,5 г/л на процесс электроосаждения никеля [4].

Для сравнения в электролит Уоттса была введена ПК в количестве 0,5-3 г/л. По литературным данным известно, что введение пиколиновой кислоты позволяет получать никелевые покрытия со значительно меньшими внутренними напряжениями [5]. Никелевые покрытия получали при тех же условиях, что и в процессе электроосаждения из электролита с ИНК и НК:

- катодная плотность: 4 А/дм²
- pH раствора – 4-5,5
- температура раствора 25-45 °С.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что качество покрытий из электролита Уоттса с добавлением ПК заметно отличаются от покрытий, полученных с введением в электролит ИНК и НК. При использовании свежеприготовленного раствора покрытия получались матовыми, но по истечении времени покрытия с ПК представляли собой черное покрытие. В сравнении трех этих добавок, можно отметить, что значения выхода по току никеля с ПК сильно отличаются от выхода по току с ИНК и НК.

Исследования морфологии поверхности никелевых покрытий из электролитов с добавками ИНК и НК, полученных при различных условиях электроосаждения, проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа. Обнаружено, что с

введением ИНК покрытия получают более гладкие, чем из раствора с НК. Однако введение добавки ИНК в электролит Уоттса приводит к образованию более трещиноватых покрытий.

Исследования химического состава покрытий с помощью рентгенфотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что в поверхностном слое никелевых покрытий присутствуют NiO и Ni(OH)_2 , а при введении в электролит добавок ИНК и НК на спектрах РФЭС фиксируются дополнительно линии фотоэлектронов C1s с энергией связи 287,8 и 287 эВ, соответственно, которые отвечают связи C=O .

Литература

1. Ямпольский А. М., Меднение и никелирование. Изд. 4-е, доп. и перераб. Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние), 1977 г. 112 с. Выпуск 3.
2. Полукаров Ю. М., Семенова З. В. Структура и механические свойства осадков никеля, полученных в присутствии поверхностно-активных веществ//Электрохимия. – 1976. – Т12, №7. – С.1153 – 1156.
3. Гамбург Ю. Д. Гальванические покрытия: Справочник по применению. – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.
4. Гаврилина Е.Н., Поляков Н.А., Данилов А.И. "Влияние пиридинкарбоновых кислот на процесс электроосаждения никеля и свойства никелевых покрытий из электролита Уоттса", X конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН "ФИЗИКОХИМИЯ – 2015", 1 – 3 декабря 2015 г. С.67-68.
5. Патент SU 1357463.

ЗАЩИТА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ПЛЕНКАМИ АЛКОКСИСИЛАНОВ И КАРБОКСИЛАТОВ

А.М. Семилетов

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

При длительном хранении и транспортировке полуфабрикатов и изделий из алюминиевых сплавов следует использовать средства временной защиты металлов. Эффективным и технологически простым способом защиты металлических изделий является создание на поверхности металла сверхтонких защитных пленок, способных перевести его в пассивное состояние. Пассивное состояние может достигаться не только за счет образования стабильной оксидной пленки или образования труднорастворимых соединений, но и благодаря адсорбции органических ингибиторов коррозии (ИК). В качестве эффективных пассиваторов весьма привлекательны не только высшие аминокислоты, карбоксилаты и алкилфосфонаты, но и кремнийорганические соединения – триалкоксисиланы (ТАС). Недавно было показано [1], что [3-(2-аминоэтиламино)пропил]-триметоксисилан (АЭАПТС) обладает высокой пассивирующей способностью, а его водные растворы отличаются высокой стабильностью. Однако АЭАПТС слабо эффективен при защите от локальной депассивации хлоридами.

В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка усилить ингибирующее действие АЭАПТС и винилтриметоксисилана (ВС) в совместных композициях с алкилкарбоксилатами, способных стабилизировать пассивное состояние. Исследована возможность получения защитных наноразмерных пленок ИК на алюминиевых сплавах (АД31 и АМг6) для защиты от атмосферной коррозии. Эффективность защиты металлов оценивали электрохимическими измерениями, капельным методом и коррозионными испытаниями в условиях влажной атмосферы и соляного тумана.

Сочетание ТАС и высших алкилкарбоксилатов оказалось полезно и для получения супергидрофобных плёнок на Al и его сплавах. В отчетном году нами показана принципиальная возможность такой защиты исследуемых конструкционных материалов для модифицирования поверхности металлов с целью создания тончайших защитных слоёв. При этом возможны два принципиально разных способа. В одном из них поверхность Al или его сплава остаётся гидрофильной, но обладает высокой противокоррозионной стойкостью. Во втором случае возможна гидрофобизация и даже супергидрофобизация (СГФ) поверхности, также придающая повышенную противокоррозионную стойкость Al и его сплаву. Перспектива использования этого способа только начинает исследоваться, но уже сейчас можно сделать вывод, что для получения СГФ необязательно использовать дорогостоящие реагенты, например фторированные силаны.

Литература

1. Чиркунов А.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. //Коррозия: материалы, защита. 2013. № 11. С. 27-34.

ВЛИЯНИЕ ПРОИЗВОДНОГО ТРИАЗОЛА НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

М.В. Тюрина, Я.Г. Авдеев

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

Нами было показано [1], что введение в растворы H_3PO_4 добавок смеси ингибитора ИФХАН-92, являющегося производным 1,2,4-триазола, с различными серусодержащими соединениями (роданид калия, диэтилдитиокарбамат натрия, 2-меркаптобензотиазол, тиомочевина и ее производные) позволяет защищать низкоуглеродистую сталь в таких средах. Среди исследованных композиций следует выделить смесь ИФХАН-92 и KCNS, обладающую наиболее высокой эффективностью в торможении коррозии низкоуглеродистой стали. Показано, что на поверхности стали в растворе фосфорной кислоты, содержащей ингибитор ИФХАН-92 и KCNS, формируется защитный слой. Такой слой, хемосорбционно связан с поверхностью металла, состоит из комплексного соединения молекул ИФХАН-92, катионов Fe(II) , роданид-анионов и, предположительно, имеет полимерную структуру [2].

Вольтамперометрическим методом изучено влияние этой смеси на электродные реакции низкоуглеродистой стали Ст3 в 2 М H_3PO_4 . Показано, что исследуемая ингибиторная композиция замедляет анодную и катодную реакции стали в растворе H_3PO_4 при температурах до 95°C . Наблюдается преимущественное торможение такой смесью анодного процесса, на что указывает облагораживание в ее присутствии потенциала коррозии металла в сравнении со значениями, характерными для фоновых растворов кислоты. Индивидуальные компоненты этой смеси – ИФХАН-92 и KCNS не обеспечивают существенного торможения электродных реакций стали (табл.).

Табл. Значения потенциалов свободной коррозии ($E_{\text{кор}}$), плотности катодного и анодного токов ($i_{\text{к}}$ и $i_{\text{а}}$), коэффициенты торможения катодной и анодной реакции ($\gamma_{\text{к}}$ и $\gamma_{\text{а}}$) стального цилиндра в 2 М H_3PO_4 в зависимости от температуры при $E = -0,30$ и $-0,10$ В, соответственно.

Ингибитор	$t, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{к}}, \text{А/м}^2$	$i_{\text{а}}, \text{А/м}^2$	$\gamma_{\text{к}}$	$\gamma_{\text{а}}$
-	20	-0,23	20	290	-	-
5 мМ ИФХАН-92		-0,20	3,0	8,7	6,7	33
0,5 мМ KCNS		-0,25	61	339	0,33	0,86
5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KCNS		-0,17	0,3	0,4	67	725
-	60	-0,23	306	964	-	-
5 мМ ИФХАН-92		-0,24	79	629	3,9	1,5
5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KCNS		-0,19	5,9	4,5	52	214
-		-0,23	945	1273	-	-
5 мМ ИФХАН-92	95	-0,24	527	1418	1,8	0,90
5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KCNS		-0,20	232	158	4,1	8,1

Параллельно выполненные гравиметрические исследования показали, что эффективное торможение исследуемой композицией электродных реакций позволяет обеспечить эффективную защиту стали Ст3 от коррозии в 2 М H_3PO_4 , как минимум, до 95°C (рис.).

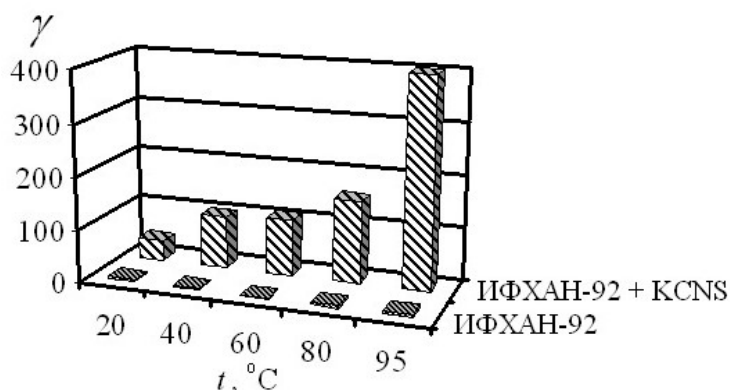


Рис. Коэффициенты торможения коррозии стали Ст3
в 2 М H_3PO_4 добавкой 5 мМ ИФХАН-92
и ее композицией с 0,5 мМ KCNS.

Литература

1. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И., Тюрина М.В. Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 1. // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 5. С. 22-26.
2. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И., Пронин Ю.Е., Казанский Л.П. Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 2. // Коррозия: материалы, защита. 2013. №6. С. 17-23.

**ЗАЩИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ
МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ИНГИБИТОРОМ СЕРИИ ИФХАН-29****М.В. Тюрин¹, М.А. Чекулаев², Я.Г. Авдеев¹**¹ *Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: avdeevavdeev@mail.ru*² *КГУ им. К.Э. Циолковского, 248023, г. Калуга, ул. Степана Разина, д.26.*

На базе ингибитора атмосферной коррозии ИФХАН-29ТМ разработаны бинарная и трехкомпонентная смеси для защиты низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот с широким температурным диапазоном (табл.). Рекомендуется вносить разработанные композиции в агрессивную среду в форме раствора на уайт-спирите. Бинарная смесь, дополнительно содержащая катамин АБ, защищает сталь Ст3 в 2 М НСl при температурах (t) до 80°C. Трехкомпонентная смесь, модифицированная каптаксом, эффективно замедляет коррозию стали в 2 М Н₂SO₄ при $t \leq 80^\circ\text{C}$, а в 2 М Н₃PO₄ при $t \leq 95^\circ\text{C}$.

Таблица. Скорости коррозии стали Ст3 в 2 М кислотах (k , г/(м²·ч)) и коэффициенты торможения коррозии ингибиторными смесями (γ).

Ингибитор	k, γ	Температура, °C				
		25	40	60	80	95
HCl						
-	k	6,4	21	81	406	1030
0,5 г/л И-29ТМ и катамин АБ (1 : 2)	k	0,29	0,73	3,1	12	-
	γ	22	29	26	34	-
0,5 г/л И-29ТМ и катамин АБ (1 : 2) + 0,67% об. уайт-спирит	k	0,23	0,56	1,2	6,3	52
	γ	28	38	68	64	20
H ₂ SO ₄						
-	k	17	49	117	366	1030
0,5 г/л И-29ТМ, катамин АБ и каптакс (3 : 6 : 1)	k	0,28	0,46	3,8	307	-
	γ	61	110	31	1,2	-
0,5 г/л И-29ТМ, катамин АБ и каптакс (3 : 6 : 1) + 0,67% об. уайт-спирит	k	0,16	0,43	0,71	2,6	340
	γ	110	110	160	140	3,0
H ₃ PO ₄						
-	k	5,8	20	38	141	519
0,5 г/л И-29ТМ, катамин АБ и каптакс (3 : 6 : 1)	k	0,11	0,19	0,49	0,77	2,0
	γ	53	110	78	180	260
0,5 г/л И-29ТМ, катамин АБ и каптакс (3 : 6 : 1) + 0,67% об. уайт-спирит	k	0,016	0,10	0,12	0,35	1,9
	γ	360	200	320	400	270

Высокое защитное действие разработанных ингибиторных составов на коррозию стали в растворах минеральных кислот является результатом эффективного торможения

ими электродных реакций металла (рис.). Показано, что добавка уайт-спирита усиливает тормозящее действие исследуемых смесевых ингибиторов на катодную и анодную реакции стали, а также на весь коррозионный процесс.

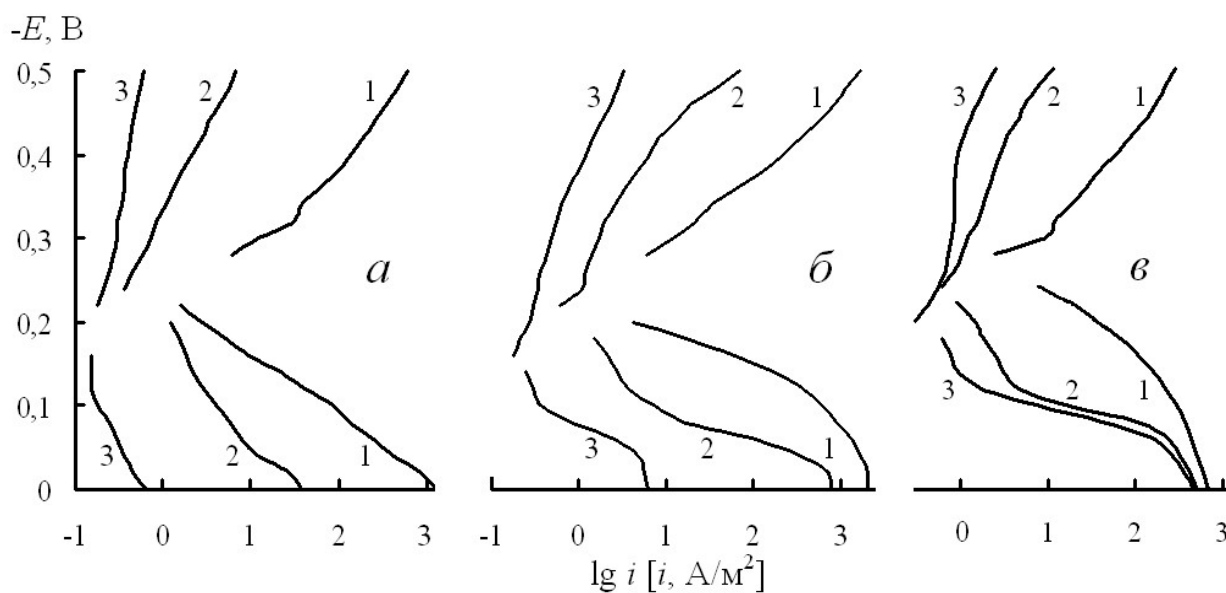


Рисунок. Поляризационные кривые стали Ст3 в 2 М НСl (а), Н₂SO₄ (б) и Н₃PO₄ (в) с добавкой И-29ТМ + катамин АБ (1 : 2) (а) или И-29ТМ + катамин АБ + каптакс (3 : 6 : 1) (б, в). 1 – фоновый раствор, 2, 3 – 0,5 г/л смесового ингибитора, 3 – в присутствии 0,67% об. уайт-спирита. $t = 25^{\circ}\text{C}$

**СОСТАВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Re-Ni****В. В. Жуликов¹, Ю. Д. Гамбург¹, В. В. Кузнецов², Р. С. Баталов²**¹*Лаборатория строения поверхностных слоев, ИФХЭ РАН, 119071, Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп. 4 e-mail: vladimirzh91@gmail.com*²*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 119991
Москва, Миусская пл., д.9*

Настоящая работа посвящена изучению процесса электроосаждения сплава Re – Ni из цитратных электролитов. Исследована зависимость выхода по току и состава сплавов от плотности тока и соотношения концентраций ионов $\text{Ni}^{2+}/\text{ReO}_4^-$ в растворе, а также содержание водорода в осадках, морфология их поверхности, структура, электрическая проводимость и коррозионная стойкость в условиях катодной поляризации в кислых и щелочных средах. Изучены свойства полученных сплавов как катодного материала для реакции выделения водорода (РВВ).

В настоящее время большинство покрытий на основе рения получают методами химической или физической конденсации из газовой фазы (известными также как CVD и PVD). Упомянутые методы являются энергозатратными, высокотемпературными и технически сложными, к тому же не всегда позволяют получать однородные покрытия достаточной толщины. В связи с этим осаждение рения и его сплавов из водных растворов является перспективной и удобной альтернативой. В то же время рений относится к группе металлов, выделение которых из водных растворов сопряжено с рядом трудностей. Главным образом, это связано тем, что выделение металла происходит путем разряда аниона, а также с низким перенапряжением водорода при его выделении на поверхности рения. Более высокой скорости осаждения и выхода по току можно достичь путем совместного выделения рения с металлами группы железа (индуцированным соосаждением). Литературные данные, относящиеся к этим процессам, сравнительно немногочисленны, и большая их часть относится к соосаждению рения с кобальтом. Сплавы Re-Ni представляются перспективными в связи с их каталитическими свойствами: как рений, так и никель обладают низким перенапряжением РВВ и, следовательно, могут катализировать некоторые процессы катодного восстановления. Кроме того, согласно литературным данным, электролитические осадки чистого рения зачастую содержат включения гидридов, что обуславливает их низкую коррозионную стойкость. Легирование их никелем может представлять значительный практический интерес в связи с возможностью повышения коррозионной стойкости.

Результаты выполненных нами экспериментов показывают, что процесс выделения сплава Re – Ni протекает с меньшим перенапряжением по сравнению с процессом выделения чистого рения. Это может быть связано с большей ролью адсорбированного водорода в катодном процессе, а также с каталитическим действием свежееосажденного никеля на процесс восстановления перренат-ионов. Область получения компактных покрытий соответствует плотностям тока ниже 200 мА/см^2 , а выход по току при этом составляет 5-45%. При плотностях тока выше 150 мА/см^2 достигается предельный диффузионный ток по ионам никеля, а высокий катодный потенциал способствует ускорению реакции катодного выделения водорода.

Химический анализ полученных сплавов показал, что содержание рения в них составляет от 55 до 95 атомных процентов, причем, согласно данным рентгенофазового

анализа, никель не образует самостоятельной фазы, а находится в твердом растворе на основе рения. Свежеосажденные сплавы имели сильно разупорядоченную структуру, соответствующую размерам субзерен порядка нанометров (микроискажения решетки, согласно расчету, не могли привести к подобному уширению пиков рентгеновской дифракции). Рекристаллизация сплавов имеет место при значительно меньших температурах (400-450°C) в условиях вакуума по сравнению с указанными в литературе (1000-1200°C). Рекристаллизованные сплавы представляли собой пересыщенные твердые растворы на основе рения с размерами ОКР 12-21 нм, фазы никеля также не наблюдалось.

Обнаружена высокая коррозионная стойкость полученных сплавов в щелочной среде в условиях катодной поляризации. Проведена математическая обработка данных для РВВ на Re-Ni катодах в предположении маршрута Фольмера – Гейровского. Рассчитаны константы скоростей элементарных стадий, а также равновесная степень заполнения поверхности электрода атомарным водородом. Показана зависимость электрокаталитических свойств сплавов от их структуры. Установлена высокая стабильность работы Re-Ni катодов в щелочной среде.

Литература

1. Naor A. Eliaz N. Electrodeposition of rhenium-nickel alloys from aqueous solutions.: *Electrochimica Acta* vol.54, 2009 p.6028-6035
2. Eliaz E. Gileadi A. Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals.: *Modern aspects of electrochemistry*, vol. 42, Springer, New York, 2008, p. 191
3. Contu F. Taylor S.R. Further insight into the mechanism of Re-Ni electrodeposition from concentrated aqueous citrate baths.: *Electrochimica Acta* vol.70, 2012 p.34-41
4. Enyo M. Hydrogen Electrode Reaction on Electrocatalytically Active Metals./ in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. V.7. P.241. Plenum Press. New York. 1983.

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

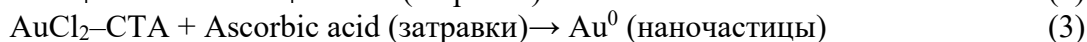
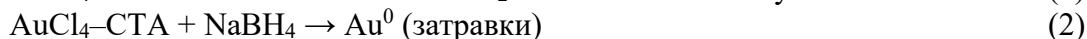
*Председатель секции –
член-корреспондент РАН Б.Г. Еришов*

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

**ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА
РАЗЛИЧНОЙ СИММЕТРИЧНОЙ КОНФИГУРАЦИИ****Е.В. Абхалимов¹, Е.А. Ильина²**¹ *Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: abkhalimov@ipc.rssi.ru*² *РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИМСЭН-ИФХ, 1250476 Москва, Миусская пл., д.9*

Морфологический контроль в синтезе металлических наноструктур крайне важное направление в области изучения наноматериалов. Это вызвано тем, что оптические, каталитические и другие физико-химические свойства металлических наночастиц существенным образом связаны с их формой и состоянием поверхностных атомов.¹ В настоящее время были синтезированы различные симметричные конфигурации наночастиц золота, такие как кубические, восьмигранные и двадцатигранные структуры. Существенным минусом предложенных до настоящего времени методик является многостадийность процесса синтеза.²

Нами была поставлена задача, разработать одностадийный метод синтеза симметричных структур золота различной конфигурации. В качестве основного восстановителя нами была выбрана аскорбиновая кислота. В обычных условиях в присутствии сатбилизатора (СТАВ) аскорбиновая кислота не способна восстановить ионы Au(III) до металла в объеме раствора и восстанавливает до Au(I), о чем свидетельствует обесцвечивание раствора трехвалентного золота (реакция 1). Для запуска процесса образования металлических наночастиц в рабочий раствор вносилось сверхмалое количество борогидрида натрия в диапазоне концентраций $1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-5}$ М (реакция 2). В результате чего формировались затравочные частицы со средними размерами порядка 1-2 нм. Сразу после образования затравочных частиц начиналось восстановление одновалентного золота на их поверхности. Форму частиц контролировали посредством ионов брома.



Обнаружена предельная концентрация борогидрида при которой начинался процесс восстановления (1×10^{-8} М). Путем варьирования концентрациями исходных компонентов были получены частицы золота различной конфигурации, такие как кубы, бипирамиды, ромбические додекаэдры и др.

Литература

1. Mulvihill M., Tao A., Benjauthrit K., Arnold J., Yang P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 6456.
2. Seo D., Park J.C., Song H.J. // *Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 14863.

РАЗРАБОТКА СОСТАВА САМООТВЕРЖДАЮЩЕГОСЯ БАРЬЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГЛИН

Н.Д. Андрющенко, Е.В. Захарова

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

Начавшийся вывод из эксплуатации объектов ЯТЦ способствовал развитию работ по сооружению разных типов защитных барьеров. Достаточно сложным является сооружение защитных барьеров для хранилищ твердых отходов без извлечения из них РАО. Ранее рассматривался вариант сооружения барьера с использованием глинистого раствора, жидкой фазой в котором является вода. Основной недостаток такого способа – образование свободной воды при седиментации глинистых частиц, т.е. появление вторичных отходов и необходимость их извлечения из хранилища.

В 2015 году была разработана технологии создания внутреннего самоотверждающегося барьера, которая была опробирована на лабораторных макетах. Проводились исследования сорбционных свойств барьерных материалов. Для данного типа барьеров барьерный материал представляет собой суспензию, содержащую природный или техногенно обработанный глиноматериал и гелеобразующую композицию (жидкое стекло, аква-аурат 30, щавелевая кислота, фосфорнокислый натрий).

Из лабораторных макетов, в которых формировались монолиты на основе Корниловской, Копыловской глин и глинопорошка ПИК (смесь каолина, бентонита и вермикулита), с находящимися в них образцами облученного графита, извлекли керны барьерных материалов и оценили содержание в них радионуклидов. В образцах кернов, извлеченных через 2 месяца после формирования монолитов, удельная активность ^{137}Cs не превышала 0,2 Бк/г и ^{60}Co – 0,3 Бк/г (здесь и далее Бк на грамм глины). Содержание других радионуклидов ниже предела обнаружения во всех исследованных образцах. Через год в 2016 году были повторно извлечены керны из лабораторных макетов. Максимальное содержание радионуклидов в барьерном материале на основе Копыловской глины составляло (Бк/г): 0,02-1,11 ^{60}Co ; 0,05-0,43 ^{137}Cs ; <0,01-1,07 ^{241}Am . В монолите, на основе глинопорошка ПИК, содержание цезия и кобальта ниже, максимальное значение не превышает 0,1-0,2 Бк/г. Содержание стронция, америция, изотопов плутония и урана ниже предела обнаружения (<0,01 Бк/г).

Было показано, что взаимодействие с гелеобразующим раствором при формировании барьера не ухудшает сорбционные свойства глин. Присутствие в гелеобразующем растворе фосфатной добавки (сорбент для актинидов) дополнительно повышает противомиграционные свойства барьерного материала.

Оценено содержание форм нахождения радионуклидов в барьерном материале и их перераспределение во времени. Установлено, что как в Корниловской глине, так и в глинопорошке ПИК, происходит перераспределение форм нахождения радионуклидов в сторону повышения доли прочнофиксированных форм разных по химическим свойствам радионуклидов, что будет способствовать повышению противомиграционных свойств барьерного материала.

На основании результатов электронномикроскопических исследований показано, что присутствие Хакасского бентонита природного (неактивированного) в смеси с Компановским каолином приводит к агрегированию глинистых частиц и связыванию

частиц монтмориллонита с образующимися агрегатами. Такие образования будут приводить к повышению противofильтрационных свойств барьерного материала.

Экспериментально высокие противofильтрационные свойства барьерного материала подтверждаются отсутствием фильтрации в лабораторном макете через монолит при нахождении на его поверхности слоя воды толщиной 4 см, в течение года наблюдений.

В 2016 году технология сооружения барьера (глина ПИК и гелеобразующая композиция ЩАС) была проверена на укрупненном пилотном макете и подтверждена возможность сооружения внутреннего барьера в условиях, близких к существующим в хранилище, хаотично заполненном ТРО. В образцах, извлеченных из макета, после формирования монолита на основе глины ПИК, оценено содержание радионуклидов ^{60}Co , ^{137}Cs и ^{241}Am в кернах, отобранных вблизи корзины с графитовыми РАО. Распределение цезия и кобальта по высоте корзины неравномерное. Присутствие радионуклидов зафиксировано только в образцах керна, прилегающего к корзине с РАО. Максимальные значения получены на уровне, соответствующем верхней и самой нижней частям корзины: 0,05 Бк/г для ^{137}Cs и 0,03 Бк/г для ^{60}Co . Америций ни в одной из исследованных проб не обнаружен. В некоторых пробах присутствовал уран в следовых количествах. Можно предположить, что сорбционная емкость глины ПИК, находящейся в корзине с РАО в секции пилотного макета, достаточна для предотвращения распространения радионуклидов в объеме макета. Возможно, что на распространение радионуклидов влияют низкие фильтрационные свойства глины ПИК.

Технология сооружения внутреннего самоотверждающегося барьера безопасности испытана для создания противofильтрационных и противомиграционных барьеров в хранилищах, размещенных в геологической среде. В зависимости от условий размещения хранилища (геолого-геохимические условия), типа хранилища и свойств находящихся в нем твердых РАО, должен уточняться состав барьерного материала и технология его сооружения. Такой барьер может рассматриваться как один из барьеров в многобарьерной системе, сооружаемой при захоронении РАО.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ОЗОНИРОВАНИЯ СТОКОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И КУБОВЫХ ОСТАТКОВ АЭС

**А.А. Басиев,¹ Б.Н. Ершов,¹ А.Ф. Селиверстов,¹ Ю.О. Лагунова,¹
А.Г. Басиев,² В.Н. Кузьмин,² С.Б. Хубецов³**

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

² *Государственный научный центр российской федерации Троицкий институт
инновационных и термоядерных исследований
142190, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушкиновых, вл. 12*

³ *ООО «Гелла-ТЭКО», 127055, г. Москва, ул. Новослободская, д.54, стр3
e-mail: gavrila42@yandex.ru*

Работа относится к очистке токсичных растворов, содержащих до 10 г/л примесей, таких как сернисто-щелочные стоки НПЗ - опасные загрязнители водоемов и грунтовых вод даже после значительного разбавления, или кубовых остатков АЭС, содержащие органические комплексы, разрушение которых позволяет выделить на микрофильтрах гидроокислы металлов ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{95}Zr и др. и сократить объемы хранения до 100 раз. Применение озона (O_3) обосновано требованием экологичности технологии окисления таких стоков, а экономичность его использования оценивается сравнением с O_2 в сверхкритических условиях окисления, а также с H_2O_2 , при близкой с O_3 стоимости, но много большем расходе (если допускается её применение).

Однако озонирование - это затянутый во времени процесс окисления таких стоков - до достижения требуемой степени разрушения примесей (чановый) и ведется, как правило, эжекцией или флотацией с малой долей использования O_3 , особенно в последней стадии процесса окисления при малом содержании примесей в растворе.

В этой стадии растет содержание O_3 во всем объеме раствора и по условию равновесия (закон Генри) растут и потери его в отходящем из реактора газе в каждом повторном цикле озонирования. Растут также потери O_3 в процессе самодеструкции.

Чтобы уменьшить эти потери применяется реактор с большим объемом, чтобы за время пребывания в нем раствора продолжить процесс окисления примесей. Но за это время озон также активно разрушается в процессе самодеструкции и доза O_3 , вводимая в каждом цикле чанового процесса в раствор используется в процессе окисления при прямой эжекции в объем газа с O_3 не более чем на 30% [1].

Предложения уменьшить потери озона путем активации процесса окисления образованием ОН радикала, например, УФ облучением [2], сталкиваются с тем, что в таких стоках глубина проникания УФ излучения ограничена и в сернисто-щелочных стоках НПЗ ($\leq 1\text{мм}$) и в кубовых остатках АЭС, где присутствие соли NaNO_3 (до 300г/л), полностью поглощает излучение 250нм в слое раствора менее 0.5мм, что практически исключает такой способ активации.

Учитывая это, представляет интерес активировать процесс окисления разрушением O_3 энергетически возможным излучением в полосе поглощения Шаппюи (650нм) на $\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-)$ и $\text{O}(^3\text{P})$, т.е. в прозрачном для стоков диапазоне, в котором в отличие от полосы Хартли, где при коэффициенте поглощения 150 см^{-1} интенсивность излучения, например, в кубовых остатках АЭС падает вдвое на длине 0.2мм.

Коэффициент поглощения на полосе Шаппюи 0.52 см^{-1} [3] и длина кюветы поглощения озоном излучения 662нм становится близкой 1м.

Однако сравнение степени деструкции молекул Оз, измеренной при поглощении излучения на полосе Хартли 250нм – ртутной линии в вакуумном разряде в потоке раствора Оз (рис.1) и на полосе Шапюи – при равной мощности излучения лазерного диода 652нм (рис.2) и практически равном поглощении ими энергии излучения равными потоками раствора Оз, показало разницу степени диссоциации > 1000 , что ставит под сомнение и применение для диссоциации поглощение Оз на полосе Шапюи.

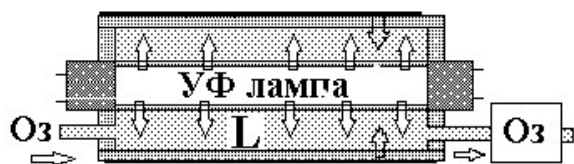


Рис.1 Анализ фотодеструкции Оз 250нм

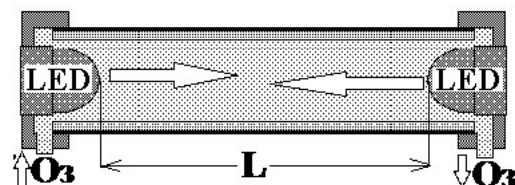


Рис.2 Анализ фотодеструкции Оз 650нм

Экспериментальная оценка (рис.1) энергии УФ бактерицидной лампы (250нм), необходимой для деструкции 1г/ч растворенного Оз составляет 2-6втч\г.

Оценить энергию деструкции Оз на полосе Шапюи не удалось.

Эти негативные особенности технологии озонирования ограничивают ее развитие, и поэтому предлагается на последней стадии чанового процесса окисления:

- 1) повысить в этой стадии концентрацию Оз, уменьшив расходы газа и раствора;
- 2) активировать процесс окисления образованием ОН радикала введением H_2O_2 (рис.3).

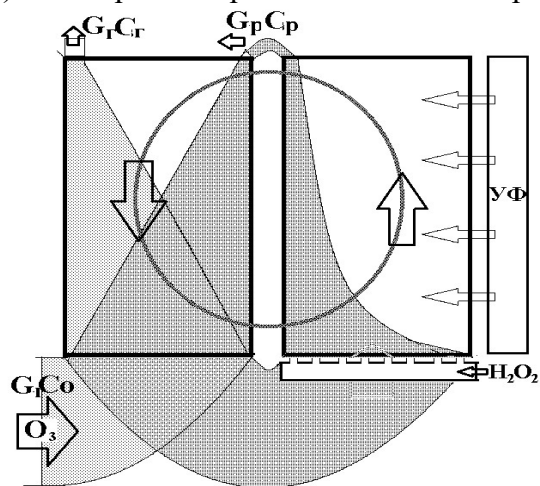


Рис.3. Изменение концентрации Оз в цикле чанового окисления раствора

Изменение во времени производства Оз в чановом режиме окисления, когда в первой стадии процесса он производится экономно и весь участвует в процессе окисления, а к концу процесса при меньшем производстве и большей концентрации он полностью отбирается из газа в раствор в режиме их встречного смешения (рис.3) в секционном реакторе с эжекцией Оз в каждую секцию и полной деструкцией его перед повторным озонированием за счет снижения расхода раствора и более длительной его выдержки в реакторе, а так же образованием активного окислителя ОН добавкой H_2O_2 до требуемой степени окисления примесей.

Все это позволяет практически в 10 раз уменьшить размеры и в 3 раза стоимость реактора, количество озона, капитальные и текущие затраты.

Реализация технологии предполагается в устройстве с наиболее востребованной производительностью, например, 0,2т/ч для очистки кубовых остатков АЭС. Это же устройство предлагается множить для повышения производительности.

Литература

1. Журнал «Безопасность жизнедеятельности» № 11, 2005 г. Метод ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов атомных станций. А.Э. Арустамов, и др.
2. Патент RU2560837. Способ очистки жидких радиоактивных отходов.
3. Shimada Y. Teranishi N 2009 Proc. 19th Jzorne Wirld Congress and Exhibition 11-5(8pp).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ ИЗОПАР-М ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ

З.В. Дживанова, М.И. Кадыко, Г.П. Тхоржницкий, Е.В. Белова

*Лаборатория радиационных и радиозэкологических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: zdzhivanova@yandex.ru*

В настоящее время одним из стратегических направлений в области обращения с ОЯТ является развитие технологий его переработки. Ранее извлекаемый плутоний не использовался вновь в ЯТЦ, но в условиях интереса к реакторам на быстрых нейтронах и при развертывании производства уранплутониевого оксидного топлива переработка ОЯТ с целью извлечения ценных радионуклидов снова актуальна. Лёгкие разбавители (керосин, неразветвленные парафины), широко применяемые в таких производствах, пожаровзрывоопасны ухудшают экстракционные характеристики и гидродинамику при длительной эксплуатации. Широко известный в литературе гексахлорбутадиен (ГХБД) радиационно и термически стоек, но чрезвычайно токсичен и приводит к коррозии оборудования.

Работа посвящена комплексному изучению физико-химических свойств разветвленного углеводородного разбавителя «Изопар-М» в условиях повышенной радиационной и термической нагрузки для оценки возможности применения его на радиохимических производствах. На первом этапе оценивали изменение гидродинамических показателей экстракционного процесса с использованием системы «30%ТБФ – Изопар-М» в циклическом режиме облучения ускоренными электронами. При дозах более 100 кГр наблюдается заметный спад скорости расслаивания органической и водной фаз на стадии внутрициклового регенерации, межфазного натяжения и плотности раствора. Показатели данных характеристик изменяются в меньшей степени, чем для системы с разбавителем С13. Далее определяли влияние дозы и вида облучения на экстракционные характеристики исследуемой системы. Коэффициент распределения плутония не имеет сильной зависимости от дозы облучения. Расслаивание водной и органической фаз при альфа-облучении происходит намного медленнее, чем при электронном облучении, особенно на стадии содовой регенерации, что связано с высокой плотностью трека альфа-частиц. Для увеличения степени регенерации облученного экстрагента использовали разные промывные растворы. Установлено, что карбонаты органических оснований обладают такой же регенерирующей способностью, как и карбонат натрия, но в отличие от него не засаливают экстрагент. Следующая стадия экспериментов была направлена на определение влияния дозы облучения, концентрации окислителя и температуры на стабильность термических процессов в изобарном и изохорном режимах и определение температуры вспышки в закрытом тигле и температурных пределов распространения пламени. В открытых сосудах не возникают условия, приводящие к неконтролируемым экзотермическим реакциям из-за больших теплотерь за счет испарения и кипения компонентов системы и удаления оксида азота (IV) из системы. В изобарном режиме с увеличением концентрации азотной кислоты и температуры нагрева максимальное давление в системе заметно растет. Доза облучения экстрагента не оказывает существенного влияния на величину максимального давления. Нижний температурный предел распространения пламени падает с 70 до 50 °С при поглощенной дозе 1МГр.

Содовая промывка заметно повышает характеристики пожаровзрывобезопасности. Разбавитель Изопар-М по радиационно-термической стойкости не уступает другим разбавителям, но и не превосходит их.

ВОДНЫЙ РАСТВОР КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЙ КАРБОНАТ-ИОНАМИ

В.А. Ершов, Е.В. Абхалимов, Б.Г. Ершов

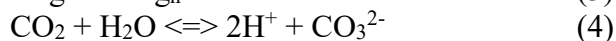
*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31. e-mail: vadersh@yandex.ru*

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

В наноразмерном состоянии большая удельная поверхность многократно увеличивает антибактериальную активность, а малые размеры (≤ 10 нм) позволяют влиять на внутриклеточные процессы. Одним из наиболее распространенных способов получения наночастиц серебра является восстановление его ионов в водных растворах. В качестве восстановителей используются разнообразные соединения – боргидрид натрия, гидразин, алюмогидриды, гипохлориты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот и многие другие. Образующиеся атомы металла формируются в наноразмерные агрегаты. Частицы в воде проявляют гидрофобные свойства и для того, чтобы воспрепятствовать их агрегации, в раствор вводят разнообразные стабилизирующие органические или неорганические добавки. Модификация поверхности наночастиц серебра, вызванная присутствием стабилизатора, с одной стороны, обеспечивает устойчивость частиц, но одновременно изменяет их физико-химические и физиологические характеристики. Используемые стабилизирующие добавки, а также восстановители ионов серебра и продукты их разложения, как правило, не являются безвредными. Поэтому дезинфицирующее действие серебра реально осложнено возможным токсичным эффектом присутствующих в растворе добавок и продуктов их разложения.

Поэтому привлекает внимание возможность стабилизации металлических наночастиц по электростатическому механизму с применением небольших по размеру и практически безопасных для здоровья и среды обитания ионов. В отличие от полимерной стабилизации размер мицеллы при использовании небольших анионов оказывается сопоставимым с размером самой наночастицы, а её поверхность существенно более доступной. Поэтому актуальной является задача разработки метода получения раствора коллоидного серебра, который бы не содержал посторонних примесей и который предельно соответствовал по своему составу природной воде.

Мы поставили задачу получить чистый гидрозоль серебра, который содержал бы наночастицы серебра, стабилизированные карбонат-ионами. Для этого для восстановления ионов серебра были использованы оксалат-ионы, которые в результате окислительно-восстановительных реакций, инициированных действием УФ-света, трансформируются в карбонат-ионы (реакции 1-4).



Растворы облучались УФ-светом ксеноновой импульсной лампы низкого давления с суммарной интенсивностью потока $I_{\text{УФ}} = 6.0 \cdot 10^{20}$ квант/с = $1.0 \cdot 10^{-3}$ эйнштейн/с. Измерения

оптических спектров проводились с помощью спектрофотометра Cary 100 Scan UV-Visible Spectrophotometer при температуре $t = 20^{\circ}\text{C}$. Гидродинамический размер и ζ -потенциал образующихся коллоидов определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Delsa Nano C (Beckman Coulter, Inc.) при длине волны рассеиваемого излучения лазера $\lambda_0 = 658$ нм. Размер наночастиц определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Leo-912 AB Omega (C. Zeiss, Германия).

Было установлено, что действие УФ-света на вакуумированный водный раствор ионов серебра (3×10^{-4} М), содержащий оксалат-ионы (1×10^{-3} М), инициирует восстановление ионов металла и образование наночастиц. Видно (рис. 1а), что в процессе фотохимического восстановления наблюдается рост поглощения поверхностных плазмонов в металле при 380-400 нм, который завершается полным восстановлением присутствующих в растворе ионов Ag^+ . Данные ПЭМ указывает на образование наночастиц преимущественно сферической формы с узким распределением частиц по размерам (рис. 1б). Средний размер для вакуумированного раствора, содержащего 3×10^{-4} М ионов Ag^+ и 1×10^{-3} М ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, равен 10.3 ± 3.2 нм. Средний размер мицелл, измеренный методом ДРС, оказывается достаточно близким этому значению и составляет 12.2 ± 1.8 нм.

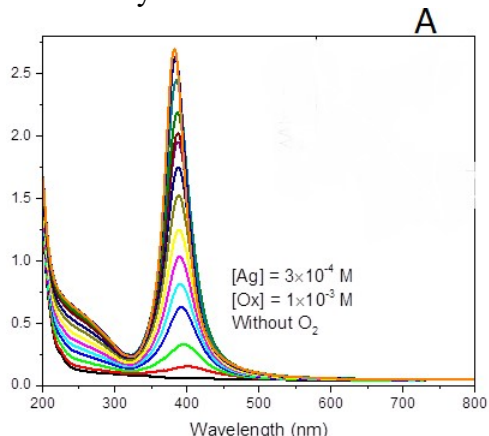


Рис. 1а. Фотохимическое восстановление серебра

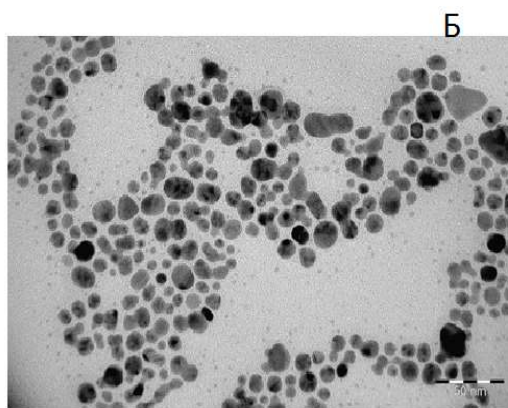


Рис. 1б. Наночастицы серебра, результат ПЭМ

Интенсивность поглощения вакуумированного раствора при насыщении его воздухом уменьшается и полоса смещается в сторону длинных волн. Это вызвано окислением поверхности наночастиц металла. Однако даже спустя месяц гидрозоли серебра сохраняют свою агрегативную и седиментационную устойчивость.

Таким образом, нами разработан метод получения «чистого» гидрозоля серебра, который содержит практически только малые наночастицы и стабилизирующие их карбонат-ионы. Такой гидрозоль не содержит соединений, которые обычно применяются в качестве восстановителей или стабилизирующих добавок, а также продуктов их разложения, которые потенциально могут быть токсичными по отношению к живой среде или влияющими на их функционирование. Он в полной мере соответствует составу природной воды и может быть использован в качестве дезинфицирующего раствора. Также он может быть рекомендован для исследований действия серебра на живые организмы без необходимости учета влияния других примесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-04854-а)

ПРЕЦИЗИОННАЯ СТРУКТУРА ПЕРТЕХНЕТАТА НАТРИЯ NaTcO_4 , ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА МОНОКРИСТАЛЛА

Б.Л. Гарашенко¹, К.Э. Герман², М.С. Григорьев², Е.А. Тюпина¹

¹ *Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д.9*

² *Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Пертехнетат натрия NaTcO_4 относится к группе d^0 -тетраоксидоанионов. Соединения этого типа с момента зарождения квантовой химии были важной модельной позицией, по которой (обычно на примере MnO_4^- иона) проверялась правильность работы предлагавшихся уравнений и приближений для случая d -электронов. Считалось, что, благодаря d^0 -электронному состоянию, они являются наименее сложным классом соединений d -элементов. Подобная простота (отсутствие d -электронов и псевдосферическая симметричность) не предполагала наличия у данных соединений сколько-нибудь сложного поведения при изменении внешних условий (температуры и силы кристаллического поля). Однако ссылки на обнаружение более сложного поведения и свойств периодически появлялись. Так, у тетраоксидотехнетатов натрия [1,2], калия [2,3] и цезия [4,5] было отмечено существование высокотемпературных фазовых переходов, а у аналога – тетраоксидорената цезия – обнаружено свойство генерации второй гармоники при лазерном возбуждении [6]. Различия проявились и в кристаллических структурах – если перманганат калия кристаллизуется в ромбической сингонии [7], то пертехнетаты и перренаты тех же катионов – в тетрагональной [8, 9]. Помимо собственно аниона тетраоксидотехнетата в составе его натриевой соли вызывает интерес и прецизионное описание электронной плотности на катионе, поскольку у солей натрия проявляются различные числа гидратации, причем изменение происходит часто в жизненно-важном диапазоне 36°C [1, 10].

Однако кристаллическая структура пертехнетата натрия к настоящему времени известна только по данным порошкограмм [9]. В настоящем исследовании с прецизионной точностью определена кристаллическая структура безводного пертехнетата натрия по данным анализа монокристаллов. И необходимая для проведения прецизионных расчетов зависимости от квантово-химических параметров взаимодействия ионов TcO_4^- с щелочными катионами и молекулами воды в конденсированных средах и наноструктурах. Структура решена прямым методом с использованием программы SHELXL-97. Уточненные параметры тетрагональной ячейки составили при 100(2) К и при 298(2) К.

При 100(2) К : $a = 5.2945(2)$, $c = 11.7470(5)$, $V = 329.29(2)$, $Z = 4$. $R = 0.0092$, $R_w = 0.0164$. Длина связи Тс-О в NaTcO_4 составила 1.7208(3), Na-О 2.5107(4) и 2.5980(4). Na – Na 3.95379(12). Углы О–Тс–О 108.439(12) и 111.56(3).

При 298(2) К : $a = 5.33250(10)$, $c = 11.8503(3)$, $V = 336.970(12)$, $Z = 4$. $R = 0.0081$, $R_w = 0.0185$. Длина связи Тс-О в NaTcO_4 составила 1.7183(6), Na-О 2.5357(6) и 2.6304(6). Na – Na 3.9857(6). Углы О–Тс–О 111.53(5) и 108.45(2).

Литература

1. German, K. E.; Kryuchkov, S. V.; Belyaeva, L. I., Synthesis of sodium pertechnetate tetrahydrate and its thermal properties. // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1987, (10), 2387.
2. German K.E., Grushevskaya L.N., Kryuchkov S.V., Pustovalov V.A., Obruchikov V.V. Investigation of phase transitions and some other physico-chemical properties of pertechnetates and perrhenates. // *Radiochimica acta*, 1993, v. 63, pp. 221- 224.
3. Гафуров, А.Р. Алиев. Изменения локальной симметрии аниона ReO_4^- в окрестности температуры плавления перренатов щелочных металлов. // *Журнал структурной химии*, 2005. Том 46, № 5, с. 854 – 858.
4. <http://fizmathim.com/read/482126/a/#?page=1>
5. <http://fizmathim.com/kolebatelnaya-i-orientatsionnaya-relaksatsiya-v-kondensirovannyh-ionnyh-sistemah>
6. <http://fizmathim.com/read/190654/d/#?page=1>
7. Tarasov V.P., Kirakosyan G.A., German K.E. Anomalous temperature dependence of Tc quadrupole coupling and disordering of cesium positions in CsTcO_4 . // *Z. Naturforsch.* 1992, v.47a, p. 325-329.
8. Tarasov V.P., Kirakosyan G.A., German K.E., Grigoriev M.S. // Anomalous temperature dependence of QCC ^{99}Tc and disorder in Cs- positions in cesium pertechnetate. *Russ. J. Coord. Chem.* 1991, v.17, N.12, p.1643 - 1653.
9. Стефанович С.Ю. Калинин В.Б., Герман К.Э., Эль-Ваер С.М. Структурная разупорядоченность и сегнетоэлектричество в соединениях $\text{A}^{1+}\text{B}^{7+}\text{O}_4$. // *Журн.Неорг. Хим.* 1991, Т. 36, №. 9, с. 2200-2203
10. Palenik G. J. Crystal Structure of Potassium Permanganate // *Inorganic Chemistry, VoZ.* 6, No. 3, March 1967, pp. 504-507.
11. Hoppe, R.; Fischer, D.; Schneider, J., Zur Kenntnis von Oxyden $\text{A}[\text{MO}_4]$: Über LiMnO_4 , KMnO_4 , RbMnO_4 , CsMnO_4 sowie RbIO_4 und CsIO_4 . // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 1999, 625 (7), s. 1135-1142.
12. Schwochau, K., Die Kristallstruktur von Natrium- und Silberpertechnetat [Crystal structure of NaTcO_4 and AgTcO_4]. // *Z. Naturforsch.* 1962, 17a, s. 630.
13. Tarasov V. P., Kirakosyan G.A., German K.E. Oxygen isotope effect on NMR parameters of pertechnetate anion TcO_4^- // *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2015. – V.9, No. 2, pp. 185-192.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В МОЛЕКУЛАХ АМИНОКИСЛОТ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

О.С. Горшкова, И.А. Шестаков, А.Б. Сазонов

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9
e-mail: absazonov@mail.ru*

Свойство трития замещать водород в биологически важных молекулах в сочетании с малым пробегом испускаемых им β -частиц создает проблему при оценке локальных доз на уровне клеточных структур, так как в большинстве случаев константы изотопного равновесия трития между водой и органическими веществами, входящими в состав клетки, неизвестны или определены не точно. В работе [1] были определены с достаточной степенью точности константы изотопного равновесия некоторых углеводов: глюкозы, фруктозы, рибозы и дезоксирибозы. Во всех случаях имеет место концентрирование трития в углеводах с константой равновесия равной 2-3. Целью настоящей работы стало исследование равновесного распределения трития между водой и аминокислотами, входящими в состав белка.

В эксперименте использовали простейшую аминокислоту – глицин. Растворы готовили путем добавления к навеске сухого вещества известного количества тритийсодержащей дистиллированной воды с удельной активностью порядка 1 кБк/г. Полученные растворы расфасовывали в полиэтиленовые виалы для жидкостной сцинтилляционной радиометрии, измеряли их массу и помещали в эксикатор с CaCl_2 . С интервалом в 1-2 суток виалы извлекали, измеряли потерю массы, после чего в них добавляли жидкий сцинтиллятор и проводили измерение активности трития на α - β -радиометре 300SL (Hidex). По полученным результатам строили зависимость доли потерянной активности ($\delta A = \Delta A/A_0$) от доли потерянной массы ($\delta m = \Delta m/m_0$).

Решение системы уравнений, описывающих материальный баланс и изотопное равновесие при распределении трития между водой и глицином в растворе, а также между осадком глицина и его насыщенным раствором (при достижении концентрации насыщения) приводит к следующим результатам. Зависимость δA от δm в случае испарения до достижения концентрации насыщения:

$$\delta A = \frac{\delta m}{1 - c_m + c_m K_{12}}; \quad (1)$$

зависимость δA от δm в случае испарения воды из насыщенного раствора над осадком глицина:

$$\delta A = \frac{1 - c_m - c_m/S}{1 - c_m + c_m K_{12}} + \frac{c_m K_{12} + c_m/S}{1 - c_m + c_m K_{12}} \cdot \frac{1}{1 + SK_{12}K_{23}} \cdot \left[1 - \left\{ \frac{S}{c_m} (1 - \delta m) - S \right\}^{\frac{1 + SK_{12}K_{23}}{1 + SK_{12}}} \right], \quad (2)$$

где c_m – массовая доля глицина в растворе; S – растворимость глицина, г/г воды; K_{12} , K_{23} – коэффициенты распределения трития между водой и глицином в растворе и между глицином в растворе и глицином в осадке соответственно.

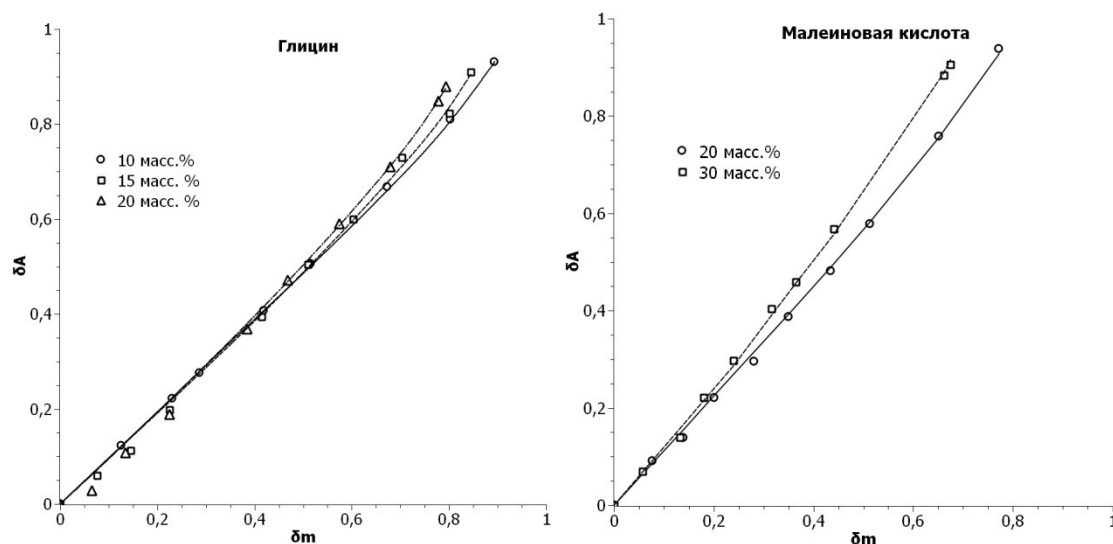
Константа равновесия изотопного обмена между водой и глицином в растворе

$$K = 2K_{12}/(N\mu), \quad (3)$$

где N – количество способных к обмену атомов водорода; μ – отношение молекулярной массы воды к молекулярной массе исследуемого соединения. Расчет коэффициентов

распределения трития K_{12} и K_{23} производился путем их подбора до достижения минимального среднеквадратичного отклонения от экспериментальных данных

Для оценки влияния аминокислотной группы на распределение трития в глицине аналогичный эксперимент был проведен с малеиновой кислотой, обладающей хорошей растворимостью в воде. Полученные экспериментальные данные и результаты расчета по уравнениям (1) и (2) для глицина и малеиновой кислоты представлены на рисунке.



Относительные потери активности как функции относительных потерь массы; точки – эксперимент, линии – аппроксимация уравнениями (1) и (2)

Теоретическая оценка констант равновесия производилась с помощью квантово-химического расчета колебаний молекул в рамках полуэмпирического метода AM1 и с использованием приближения независимых гармонических осцилляторов для расчета сумм по состояниям. Экспериментальные и теоретические результаты для глицина и малеиновой кислоты представлены в таблице. Можно видеть, что теоретические оценки хорошо согласуются с экспериментальными.

**Экспериментальные и теоретически рассчитанные константы изотопного обмена
($T = 293 \text{ K}$)**

	K_{12}	K_{23}	K (эксп.)	K (AM1)
Глицин	1,30	0,37	3,61	3,82
Малеиновая кислота	0,45	0,16	2,90	3,26

Согласно полученным данным, тритий концентрируется в молекулах глицина в разбавленных растворах, а также в растворенном глицине в насыщенном растворе над его осадком. Для малеиновой кислоты наблюдается аналогичное распределение трития. При этом низкое значение K_{23} может объясняться образованием малеинового ангидрида при глубоком высушивании образцов. Так как константа равновесия изотопного обмена K выше в случае глицина, можно сделать вывод о том, что в аминокислотах водород аминокислотных групп в большей мере обогащен тритием, чем водород карбоксильных групп. Это совпадает с результатами квантово-статистического расчета.

Литература

1. Шестаков И.А., Мариянац А.О., Горшкова О.С., Йе Ко Ко Хтун, Сазонов А.Б. Термодинамические изотопные эффекты трития в молекулах углеводов // Успехи в химии и химической технологии 2016, т. XXX, №6, с. 62-64.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ И РАСТВОРЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ UPd_3 , URu_3 И URh_3 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

С.В. Заварзин

*Лаборатория высокотемпературной химии и электрохимии, АО «ВНИИХТ»,
115409 Москва, Каширское ш., д.33; e-mail: mmgzavarzin@mail.ru*

Интерметаллические соединения (ИМС) урана и плутония с Ru, Rh и Pd рассматриваются как основное состояние этих металлов в отработавшем ядерном топливе (ОЯТ) реакторов на быстрых нейтронах на основе смешанного нитрида (U,Pu)N. Эффективное растворение данных ИМС – одна из задач, требующих решения для разработки современной технологии переработки ОЯТ на основе нитридов, предусматривающий возврат 99,9% актинидов в топливный цикл.

Методами линейной вольтамперометрии (ЛВ) и гальваностатического электролиза (ГСЭ) исследованы коррозионные свойства и растворение UPd_3 , URu_3 и UPh_3 в растворах 0,5 – 8 моль/л HNO_3 . Впервые получены электрохимические характеристики данных ИМС в растворах азотной кислоты. Обнаружено, что UPd_3 может растворяться в растворах 4 – 8 моль/л HNO_3 без использования внешнего источника тока, в то время, как для растворения URu_3 рекомендуется использование электрохимических методик. В азотнокислых растворах URh_3 покрывается пассивирующими пленками окислов Rh(I) и Rh(III), не позволяющими урану переходить в раствор. Анодное окисление URh_3 приводит к образованию пленки RhO_2 , также пассивирующей поверхность ИМС. Показана высокая эффективность химического растворения UPd_3 в 8 моль/л HNO_3 . Средняя скорость растворения ИМС за 6 часов эксперимента при начальной площади поверхности контакта 3 см² составила 276,2 мг·час⁻¹. Характер коррозии носит межкристаллитный и, возможно, питтинговый характер.

Анодное растворение URu_3 в условиях ГСЭ показало, эффективность процесса возрастает при увеличении плотности тока. Кинетика накопления U(VI) в растворе отвечала параболическому закону, что свидетельствует о том, что процесс выщелачивания урана лимитируется его диффузией через слой нерастворимого соединения рутения, образующегося в ходе электролиза. Средняя скорость растворения ИМС в условиях ГСЭ при плотности тока 1000 мА/см² составляла 656,5 мг·см⁻²·час⁻¹. Растворения происходит равномерно и эквимоллярно.

Экспериментально доказана устойчивость URh_3 к химическому и анодному окислению в 8 моль/л HNO_3 .

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

В.В. Калистратова¹, А.В. Родин¹, В.В. Милютин²

^{1.} *Лаборатория радиационных и радиозэкологических проблем ИФХЭ РАН;*

^{2.} *Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН, 119071,
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: vera.kalistratova@gmail.com*

Ионообменные материалы (сорбенты) находят широкое применение в радиохимии для выделения и разделения радиоактивных элементов. Часто процессы с использованием сорбентов проводят при относительно высоких температурах (до 80 °С). Особенный интерес представляют органические анионообменники, которые используются в растворах азотной кислоты концентрацией до 7 моль/дм³. Описаны случаи возникновения аварийных ситуаций, связанных с протеканием экзотермических реакций окисления анионита [1], приведшие к выходу радиоактивных веществ в окружающую среду. Для оценки безопасности процессов с применением органических ионообменников важно иметь информацию о температурных областях протекания реакций окисления и их тепловых эффектов.

В данной работе были получены зависимости скорости тепловыделения от температуры и тепловые эффекты реакций окисления анионитов марки АВ-17×8, ВП-1АП и ВПА, были определены температурные области протекания реакций.

Для проведения эксперимента иониты предварительно переводили в нитратную форму и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса. Навеску вещества помещали в корундовый тигель с крышкой, в качестве образца сравнения использовали оксид алюминия. Для получения зависимости скорости тепловыделения от температуры был использован динамический режим нагрева со скоростью 2 и 4 К/мин от комнатной температуры до 800 °С в воздушной атмосфере. Для корректного вычисления суммарного теплового эффекта были получены экспериментальные базовые линии. Измерения проводили использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449 F1 Jupiter.

На рисунке 1 представлены кривые зависимости скорости тепловыделения от температуры для ионитов ВП-1АП (кривая 1) и АВ-17 (кривая 2) в нитратной форме при скорости нагрева 4 К/мин. На кривых различается несколько пиков, свидетельствующих о протекании реакций окисления, наибольший пик на кривой 2 (АВ-17×8) (температурная область от 450 °С до 650 °С) характеризует процесс окисления углеводородной матрицы сорбента кислородом воздуха. Также из рисунка видно, что скорость окисления ВП-1АП в низкотемпературной области (до 400 °С) значительно выше, чем для АВ-17×8. Тепловые эффекты протекающих реакций окисления ВП-1АП значительно превышают таковые для АВ-17×8. При рассмотрении данных, полученных для АВ-17×8, становится ясным, что, в отличие от ВП-1АП, основной вклад в формирование суммарного теплового эффекта вносит процесс окисления кислородом воздуха.

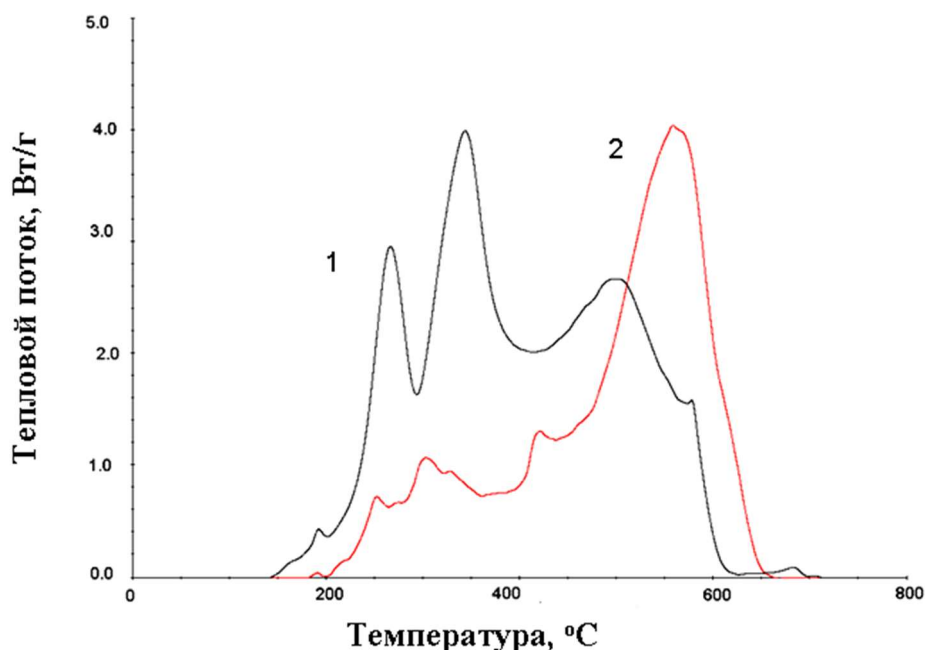


Рисунок 1. Зависимость теплового потока от температуры для сорбента ВП-1АП (кривая 1) и АВ-17×8 (кривая 2)

Суммарный тепловой эффект реакций окисления сорбентов ВП-1АП и АВ-17×8 в нитратной форме составляет 13 МДж/кг и 10 МДж/кг соответственно.

Отмечено, что при уменьшении скорости нагрева до 2 К/мин суммарный фиксированный тепловой эффект окисления сорбента АВ-17×8 увеличивается на 10%, в основном за счет реакций окисления кислородом воздуха.

Таким образом, были определены суммарные тепловые эффекты реакций окисления, в том числе окисления кислородом воздуха анионообменных смол АВ-17×8, ВП-1АП и ВПА в нитратной и гидроксильной формах, были установлены температурные области протекания реакций.

На основании полученных данных можно предположить, что низкотемпературные (до 300 °C) тепловые эффекты связаны преимущественно с окислением матрицы сорбента нитрат-ионами, т.к. в температурной области выше 300 °C тепловые эффекты определяются как окислением кислородом воздуха, так и экзотермическим разложением матрицы сорбента. Данное предположение подтверждается экспериментами, проведенными с сорбентами в гидроксильной форме, в которых экзотермические пики низкотемпературной области не наблюдались.

Также вывод подтверждается данными ИК-спектроскопии, в газовых продуктах разложения определяется N_2O , являющийся в данной температурной области (до 300 °C) продуктом восстановления нитрат-иона.

Данные результаты могут быть использованы для определения безопасных условий проведения ряда сорбционных процессов в ядерной промышленности.

Литература

1. Ю.В. Глаголенко «Анализ причин разгерметизации сорбционной колонны на установке по получению плутония-238 радиоизотопного завода ПО «МАЯК», Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, ЦНИИАтоминформ, 1996г.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ТЕХНЕЦИЯ В ЦЕМЕНТНОМ КОМПАУНДЕ**Д.А. Каморный,¹ А.В. Сафонов,² Е.А. Тюпина,^{1,3} К.Э. Герман²**¹ 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

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

e-mail: tk1972@mail.ru² 117342, Москва, Обручева ул., д. 40

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

³ 115409, Москва, Каширское ш., 31.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

Технеций-99 - долгоживущий элемент (Период полураспада $2,12 \cdot 10^5$ лет), β^- излучатель, обладающий высокой радиоэкологической опасностью по причине своей высокой растворимости и миграционной активности в виде пертехнетат-аниона основной окисленной формы. Технеций образуется в ядерно-топливном цикле, как продукт деления урана, а также продукт активации молибдена из стальных частей реактора и его оборудования. Он попадает как в технологические, так и нетехнологические РАО всех уровней активности и благодаря высокой стабильности в высших окисленных формах, переходит во все стадии Пурекс процесса при переработке ОЯТ. Стоит отметить, что его попадание в НАО осложняется их большими объемами. Основным современным методом обращения с НАО предложенным МАГАТЭ является их кондиционирование в твердую цементную матрицу, при этом поведение технеция также представляет проблемы по причине низкой включаемости и вследствие этого, его полного выщелачивания.

Целью данного исследования является поиск соединений совместимых с составом цементного компаунда, позволяющих включить технеций посредством образования малорастворимых стабильных комплексов.

Особое внимание в работе уделяется соединениям, содержащим азотные группы: полигексаметиленгуанидин, полиэтиленимин, хитин, а также полисульфидные каучуки (тиокол). В работе проводятся исследования прочностных характеристик матриц с указанными добавками и определяются стойкость комплексов технеция и параметры выщелачивания технеция из матриц.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА НАНОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

В.О. Каптаков, В.В. Милютин

*Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: V.Kapt@yandex.ru*

Для очистки сточных вод, содержащих примеси токсичных, радиоактивных и тяжелых металлов все чаще применяются мембранные методы: микро-, ультра- и нанофильтрации, а также обратный осмос. Среди перечисленных мембранных методов, применительно к очистке радиоактивных сточных вод, метод нанофильтрации (НФ) является наименее изученным.

Целью работы являлась экспериментальная проверка метода НФ для извлечения ионов различных металлов из водных растворов. Для этого в ходе выполнения экспериментов определяли задерживающую способность (селективность) НФ мембраны, по отношению к ионам Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pr^{3+} и Fe^{3+} . Эксперименты проводили на НФ модуле «NanoNF-1812» производства компании «РМ Нанотех», г. Владимир.

Селективность мембраны (S) определяли по формуле:

$$S = \left(1 - \frac{C_{\text{фильтра}}}{C_{\text{исходного}}}\right) \cdot 100\%$$

где, $C_{\text{фильтра}}$, $C_{\text{исходного}}$ - концентрации компонента до и после мембраны соответственно.

По полученным в результате экспериментов данным был построен график зависимости селективности НФ мембраны по NaNO_3 от концентрации соли в растворе приведенный на рис. 1.

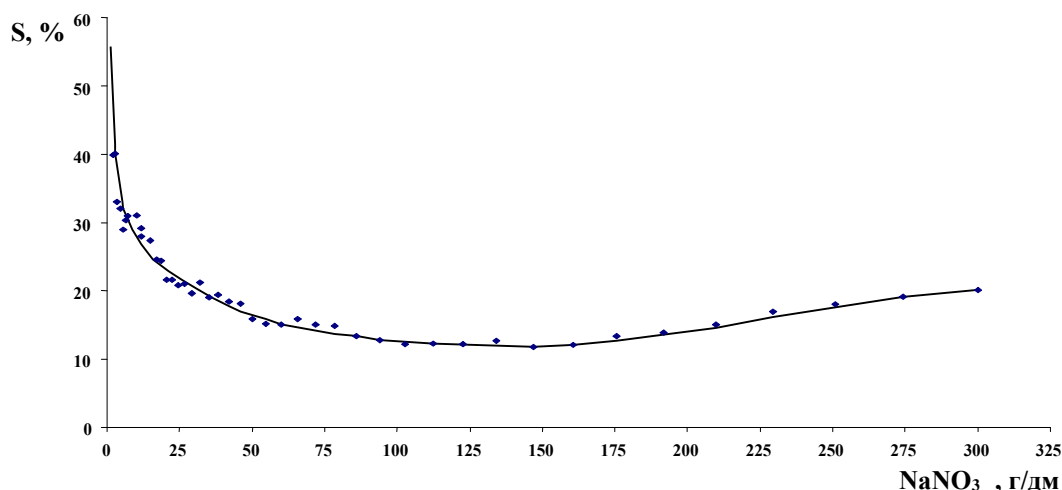


Рис. 1. Зависимость селективности (S) НФ мембраны от концентрации NaNO_3

Полученные результаты показывают, что зависимость селективности НФ мембраны от концентрации NaNO_3 имеет сложный вид. При увеличении концентрации NaNO_3 до ~ 100 г/дм³ значение S закономерно снижается с 25 до 12%. При 100-150 г/дм³

значение S достигает минимума на уровне около 12%. При дальнейшем повышении концентрации NaNO_3 происходит небольшое увеличение селективности.

Наблюдаемую зависимость можно объяснить следующим образом: в разбавленных растворах при увеличении концентрации электролита понижается степень гидратации ионов, и, соответственно, снижается их эффективный размер. При этом, проникающая способность ионов возрастает, а селективность мембраны - уменьшается. Повышение селективности в концентрированных растворах (более $150 \text{ г/дм}^3 \text{ NaNO}_3$) связано, по-видимому, с явлением электроселективности – повышением селективности мембраны к однозарядным ионам при возрастании их концентрации в растворе, а также с увеличением диффузионной составляющей процесса массопереноса.

Результаты по извлечению ионов двух- и трехвалентных металлов из растворов их нитратов с концентрацией по металлу $0,5\text{-}5,0 \text{ г/дм}^3$, $\text{pH}=2\text{-}3$ приведены на рис. 2.

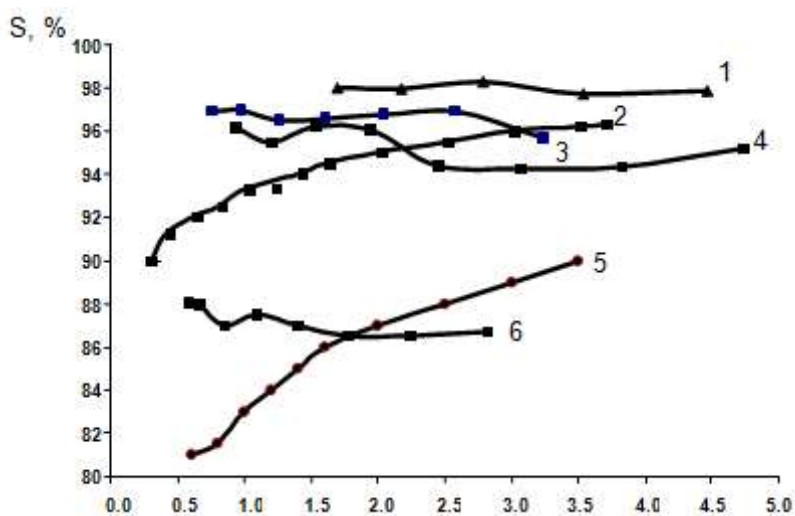


Рис. 2. Зависимость селективности (S) НФ мембраны от концентрации ионов различных металлов в исходном растворе: 1 – Pr^{3+} , 2 – Mg^{2+} , 3 – Fe^{3+} , 4 – Cu^{2+} , 5 – Ca^{2+} , 6 – Ni^{2+}

Из представленного графика видно, что НФ мембраны обладают большей селективностью к многозарядным ионам, по сравнению с однозарядными. Предполагается, что данный эффект связан с увеличением вклада электростатического взаимодействия иона с заряженной поверхностью мембраны, а также с повышением степени гидратации иона при увеличении его заряда. Различия в степени задержания ионов с одинаковым зарядом связаны, по-видимому, с разной степенью гидратации, а также со специфической адсорбцией ионов поверхностью мембраны.

Полученные результаты показали высокую эффективность использования НФ мембраны для извлечения многозарядных ионов металлов из водных растворов.

ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ БЕТА-ИЗОТОПНОГО КОМПОНЕНТА НА ПОЛУПРОВОДНИКОВУЮ СИСТЕМУ ЭЛЕМЕНТА ПИТАНИЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

**И.Д. Харитонов¹, А.О. Меркушкин², Г.В. Веретенникова²,
С.Н. Калмыков¹, Э.П. Магомедбеков²**

¹ МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет

² РХТУ имени Д.И.Менделеева

Впервые элементы питания, основанные на прямом переходе энергии бета-распада в электрическую, были предложены в 1951 году. В качестве источника бета-частиц использовалась смесь Sr и Y, приёмником выступала кремниевая пластина с нанесённым р-n переходом. Преимуществом полученных таким образом элементов питания, по сравнению с традиционными, является долгий срок службы и относительно большая ёмкость. Поскольку период полураспада у бета-источников, которые используются для технологии бетавольтаики, составляет годы, это позволяет избегать таких операций как периодическая зарядка или замена. Особенно это актуально для датчиков и имплантируемых медицинских чипов.

Целью данной работы была разработка способа нанесения бета-изотопного компонента на полупроводниковую структуру элементов питания. В качестве рабочего изотопа в исследуемой системе был выбран ⁶³Ni с периодом полураспада 101.2 года. Максимальная энергия бета частиц 66.98 кэВ, средняя энергия 17.43 кэВ. В работе использовались кремниевые пластины, с созданным р-n переходом, покрытые защитным слоем нитрида кремния. Поверх защитного слоя предварительно наносился подслой хрома толщиной 20 нм методом магнетронного напыления.

При химическом никелировании, в основном, используют два варианта восстановления соединений никеля из раствора – при помощи гипофосфита или при помощи гидразина и его соединений. Кроме сложностей, связанных с жёстким контролем состава, в обоих процессах выделяется относительно большое количество газа, что увеличивает риск разбрызгивания реагента. Кроме того, в случае восстановления при помощи гипофосфата поверхность никеля насыщается фосфором, а в случае восстановления гидразином из-за очень активного выделения газа сплошность покрытия формируется при толщине слоя от 5 мкм, что значительно превышает толщину, соответствующую длине пробега бета-частиц в никеле. В ряде случаев подобное легирование <запятая не нужна> улучшает потребительские свойства покрытия, но в условиях работы с радиоактивным сырьём требует большого количества дополнительных операций, приводящих к потере дорогостоящего радионуклида. Поэтому химический способ никелирования был нами отвергнут, как не исключающий попадание радиоактивного вещества в окружающую среду, сложный в реализации, вносящий примеси в покрытие и не отвечающий поставленной задаче.

В связи с описанными недостатками химического никелирования, нами был выбран метод гальванического никелирования, который не имеет вышеперечисленных недостатков.

Полученная в результате экспериментов кинетическая кривая осаждения никеля из раствора электролита представлена на рисунке 1. По данной кинетической кривой проводилась оценка количества никеля, перешедшего в металлическую форму.

Измерение количества осаждённого никеля осуществлялось на квадрупольном масс-спектрометре iCAP-Qc фирмы Thermo Fisher Scientific.

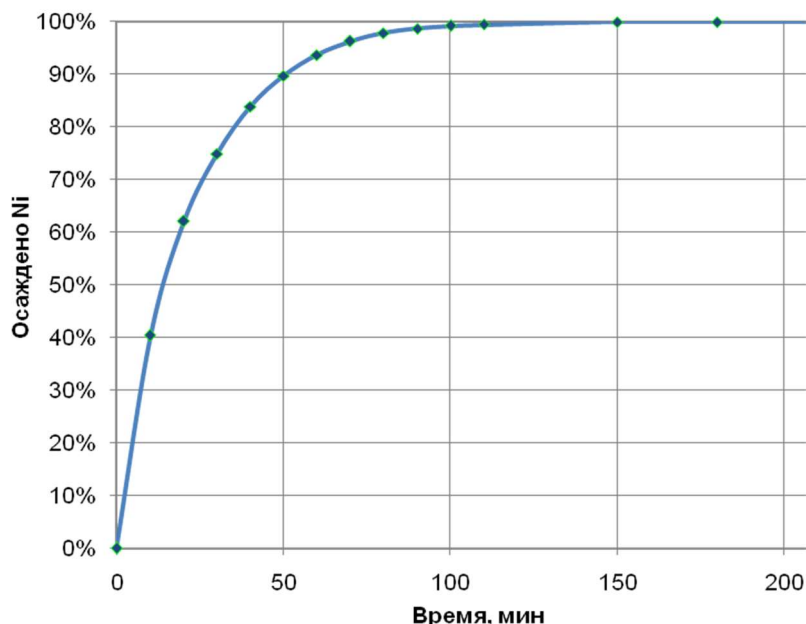


Рисунок 1 – Кинетическая кривая осаждения никеля электрохимическим способом

Структура полученной фольги в зависимости от того прилегает она к пластине или находится в со стороны раствора оказалась различной по размеру зёрен, что было зафиксировано при помощи микроскопа TESCAN Vega 3(рис.2).

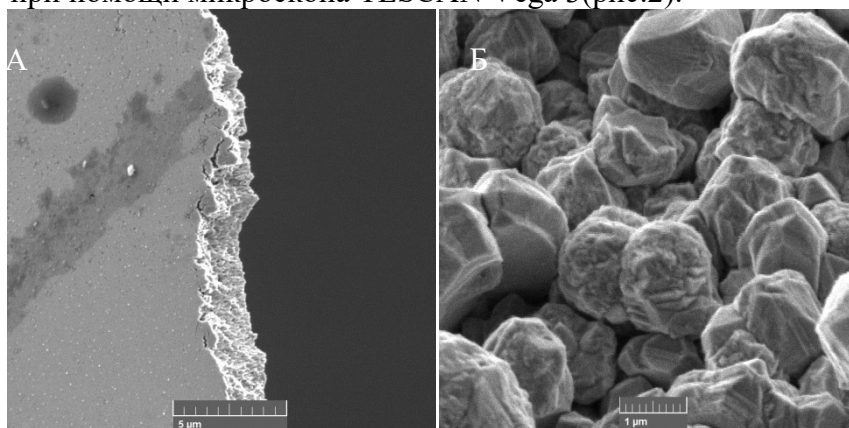


Рисунок 2 – Срез никелевой фольги (а), структура поверхности никелевой фольги с внутренней стороны, прилегающей к кремниевой подложке (б)

Толщина никелевой фольги составила 1,5 микрона, что согласно проведенным нами расчетам, является оптимальным значением для эффективного использования бета-излучения никеля-63 в качестве покрытия полупроводникового преобразователя энергии бета частиц в электрическую.

Работа выполнена в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.577.21.0008 от 05.06.2014 г. идентификационный номер проекта RFMEFI57714X0008 при финансировании Минобрнауки РФ.

СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАРЬЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК ВОЗМОЖНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРОНИЦАЕМЫХ БАРЬЕРОВ

А.А. Кондрашова¹, Н.Д. Андриющенко², Е.В. Захарова², Е.А. Тюпина^{1,3}

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева,

125047, Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: aleks.kn.92@gmail.com

² ИФХЭ РАН, 117342, Москва, Обручева ул., д. 40

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

Проблема предотвращения загрязнения окружающей среды радионуклидами и тяжелыми металлами, накопленными за время существования атомно-энергетического комплекса, обретает все большее значение в связи с появлением больших объемов высокоактивных и долгоживущих РАО и необходимостью вывода из эксплуатации ряда радиационно-опасных объектов на территории Российской Федерации. Искусственные проницаемые барьеры используют для очистки подземных грунтовых вод от органических и неорганических соединений, в том числе и тяжелых металлов. При целенаправленном подборе барьерных материалов можно использовать данные барьеры и для удаления техногенных радионуклидов из загрязненных грунтовых вод. В рамках данного способа решения проблемы ведется поиск новых природных сорбентов, методов их модификации, разрабатываются новые искусственные материалы для инженерных барьеров, изучается взаимодействие различных радионуклидов с горной породой, которая содержится на территории подземных захоронений и атомных станций.

Проницаемый геохимический барьер, как один из вариантов исполнения, представляет собой широкую траншею, в которую закладывают барьерный материал с высоким коэффициентом фильтрации, способный задерживать загрязнитель путем его соосаждения, химического или микробиологического взаимодействия. Искусственные барьеры создают специально для очистки грунтовых вод в местах, в которых нет условий формирования природных барьеров данной специализации.

Подбор материалов барьера заключается в определении их физических и физико-химических свойств – прочности, взаимодействию с водой, подверженности обработке и воздействию окружающей среды, кислотности, а также сорбционных свойств и их химического состава и строения.

В данной работе была изучена сорбционная способность восьми барьерных материалов – апатита, вермикулита, керамзита, опилок, перлита, Трейда (природного цеолита) и шунгита по отношению к радионуклидам Cs-137, Sr-90, U-238, Pu-239, Am-241, Tc-99 и стабильному Cr(VI). Соотношение фаз Т:Ж = 1:20 при 1 г материала. Исходная жидкая фаза – модельная пластовая вода VI горизонта г. Томск, pH = 7. Концентрации радионуклидов находились в пределах 10^{-6} – 10^{-10} моль/л, концентрация хрома - 30 мг/л.

Основными сорбционными характеристиками являются – степень сорбции (S) и коэффициент межфазового распределения (Kd), которые определялись по формулам 1 и 2 [1]:

$$S = (C_0 - C)/C_0 \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C_0 и C – соответственно начальная и конечная концентрация радионуклида в растворе, Бк/мл.

$$K_d = (S/(1 - S)) \cdot (V/m), \quad (2)$$

где V – объем жидкой фазы, мл; m – масса породы, г.

В рамках данной работы были рассчитаны и оценены коэффициенты распределения для выбранных радионуклидов, а также были получены кинетические зависимости степени сорбции.

Для изучения влияния состава водной фазы на степень сорбции было проведено исследование влияния конкурирующих ионов водорастворимых солей на сорбционную способность минералов по отношению к ионам радионуклидов Sr и Cs. В качестве конкурирующих ионов для Cs были выбраны ионы K^+ , а для Sr выбраны ионы Ca^{2+} (концентрации K^+ и Ca^{2+} составляли 10^{-1} , 10^{-2} и 10^{-3} моль/л) [1]. Для оценки биологической стабильности была проведена сорбция всех выбранных радионуклидов на образцах материалов, которые были подвержены микробиологическому воздействию. Для этого на материалах был произведен рост биопленок микроорганизмов (использовалось микробиологическое сообщество подземного водоносного горизонта, загрязненного радионуклидами и нитрат ионами, в районе города Томск с преобладанием граммотрицательных денитрифицирующих бактерий рода *Pseudomonas*), которые в процессе жизнедеятельности изменяли поверхность и структуру материалов. Было проведено сравнение сорбционных способностей материалов до и после воздействия на них микроорганизмов. Для вермикулита и Трейда, как наиболее перспективных барьерных материалов по результатам проведенных исследований, было вычислено предельное значение сорбционной емкости по ионам цезия, что связано с более удобным анализом данного радионуклида.

Для определения физико-химической формы нахождения сорбированных радионуклидов на поверхности минерала был проведен эксперимент по последовательному выщелачиванию с каждого образца материалов. Метод последовательного выщелачивания представляет собой ступенчатую обработку образца материала растворами различного состава. Используемая нами схема представляет собой модифицированную схему Тессьера [2]: 1-й этап – десорбция водорастворимых форм модельной водой; 2-й этап – вымывание обменных форм с 0,4 М р-ром хлорида магния; 3-й этап – вымывание обменных и органических форм с 5% р-ром гипохлорита натрия; 4-й этап – вымывание поверхностных комплексообразовательных форм с 1М соляной кислотой; 5-й этап – с 6М соляной кислотой – прочнофиксированных форм.

По проведенной работе можно заключить, что наиболее высокими сорбционными способностями, особенно по отношению к цезию, обладают вермикулит и Трейд, чуть ниже сорбционные свойства у керамзита, опилок и шунгита. Сорбционные способности апатита сильно зависят от наличия в растворе конкурирующих ионов. Воздействие микроорганизмов практически на всех материалах способствует ухудшению сорбционных характеристик, но на шунгите, керамзите и опилках происходит обратный эффект – сорбционная способность увеличивается. Результаты по селективной десорбции также говорят о том, что наиболее перспективными барьерными материалами для проницаемых барьеров являются вермикулит, Трейд, керамзит и шунгит.

Литература

1. Shih-Chin T., Tsing-Hai W., Ming-Hsu L., Yuan-Yaw W., Shi-Ping T. //Journal of Hazardous Materials. – 2009. Vol. 161. – P. 854-861..
2. Горяченкова Т. А., Казинская И. Е., Лавринович Е. А., Новиков А. П. Формы нахождения искусственных радионуклидов в почвах // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: тезисы докл. IV Междун. конф. (Томск, 4-8 июня 2013 г.). – Томск, 2013. – С. 151-154.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СКАЛЬНЫХ ПОРОД НИЖНЕ-КАНСКОГО МАССИВА

Ю.В. Коневник, Е.В. Захарова

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

Проблема обращения с радиоактивными отходами остается актуальной во всех странах, где имеются отходы, содержащие долгоживущие радионуклиды актинидного ряда. Безопасность изоляции таких отходов обеспечивается путем их захоронения в отвержденной форме в глубокие геологические формации. В настоящее время в России рассматривается возможность создания пункта глубинного захоронения отвержденных радиоактивных отходов высокой и средней активности [1] в архейских гнейсах на участке «Енисейский» Нижнеканского массива горных пород.

Для оценки барьерных свойств пород коэффициенты распределения радионуклидов, рассчитанные на единицу массы породы (K_d , см³/г):

$$K_d = \frac{C_{тв}}{C_k} = \frac{C_0 - C_k}{C_k} \cdot \frac{V_{жс}}{m_{тв}}, \text{ где } C_0 - \text{ начальная концентрация, } C_k - \text{ равновесная}$$

концентрация радионуклида. При этом стоит учитывать, что даже на одном типе пород в зависимости от рассматриваемых геохимических условий и методики проведения эксперимента величина K_d может изменяться на несколько порядков, что было отмечено как для цезия [2], так и для актинидов [3]. В ближней зоне хранилища возможно локальное повышение температуры в связи с присутствием тепловыделяющих радионуклидов в отходах. Влияние температурного фактора на сорбцию радионуклидов на кристаллических горных породах практически не исследовалось. Имеющиеся данные свидетельствуют о его неоднозначном влиянии на поведение радионуклидов.

Целью данной работы было исследование сорбционных свойств образцов горных пород, отобранных на участке Енисейский Нижне-Канского массива, с горизонта размещения пункта захоронения РАО, а также формы нахождения радионуклидов, сорбированных на образцах кристаллических горных пород участка Енисейский при 20 и 90°C.

Были определены коэффициенты распределения актинидов (²³³U, ²³⁷Np, ²³⁹Pu, ²⁴¹Am) и продуктов деления (¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr) при сорбции на гнейсе и долерите. Показано, что повышение температуры с 20 до 90°C повышает значения коэффициента распределения и скорости достижения равновесия для всех исследованных радионуклидов за исключением цезия, сорбция которого на начальном этапе незначительно снижается при повышении температуры. Время достижения равновесия при 20°C составляло от нескольких часов для цезия до нескольких недель для урана. Повышение температуры значительно ускоряло процесс сорбции актинидов и цезия, однако при сорбции стронция при 90°C после периода быстрой сорбции наблюдался продолжительный период более медленной сорбции и равновесие устанавливалось по прошествии более 600 часов. Исходя из значений коэффициентов распределения, определенных при установлении равновесного состояния в системе, радионуклиды по увеличению степени сорбции можно расположить в следующий ряд: Sr ≈ U ≈ Np < Cs ≈ Pu < Am. Такая закономерность сохраняется при 20 и 90°C.

Методом последовательного выщелачивания было исследовано влияние температуры на формы нахождения актинидов (U, Np, Pu, Am) и некоторых продуктов деления (Cs, Sr), сорбированных из модельной подземной воды на породах Нижне-Канского массива (гнейс, долерит) в аэробных условиях при температурах 20°C и 90°C. Было показано, что повышение температуры контакта увеличивает долю сорбированного радионуклида и, в некоторых случаях, приводит к увеличению доли прочнофиксированных форм. С течением времени наблюдается перераспределение форм нахождения радионуклидов в сторону увеличения доли прочнофиксированных фракций.

Таким образом, массив горных пород на участке «Енисейский» Нижне-Канского горного массива в долгосрочной перспективе можно рассматривать как надежный барьер на пути миграции радионуклидов. Долгосрочные эксперименты показывают, что прочность фиксации, изученная в ходе краткосрочных экспериментов недооценена и, с течением времени, повышается. Повышение температуры, возможное в ближней зоне хранилища не оказывает негативного влияние на сорбционные свойства пород, напротив, повышая сорбционную активность пород и прочность фиксации сорбированных радионуклидов.

Литература

1. Laverov N.P., Yudintsev S.V., Kochkin B.T. et. al. // Elements, Vol.12, p. 253-256.
2. Johansson H., Siitari-Kauppi M., Skalberg M. et. al. //Journal of Contaminant Hydrology, 1998, Vol. 35, p 41–53.
3. Kienzler B., Vejmelka P., Romer J. et. al. //Journal of Contaminant Hydrology, 2003, Vol. 61, p. 219 – 233.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕНЗО-15-КРАУН-5 В ПРОЦЕССАХ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ

О.Г. Краснова, Г.В. Костикова, А.Ю. Цивадзе

*Лаборатория новых физико-химических проблем, сектор экстракции
ИФХЭ РАН, 117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1
e-mail: olenka.daffy@mail.ru*

В последнее время большое количество работ посвящено экстракции различных металлов макроциклическими краун-эфирами и их аналогами. Актуальным является исследование экстракционной способности краун-эфиров для выделения ценных комонетов из смешанных растворов.

С целью изучения возможности селективного выделения скандия из концентратов РЗЭ было проведено систематическое исследование экстракционных систем для его извлечения из смешанных нитратно-трихлорацетатных растворов с использованием в качестве экстрагента Б15К5.

Ранее было найдено, что Б15К5 обладает достаточно высокой экстракционной способностью по отношению к скандию, но присутствие в равновесной водной фазе свободной трихлоруксусной или азотной кислоты резко снижает величины D скандия за счет конкурирующей экстракции и уменьшения концентрации свободного экстрагента в органической фазе. Дальнейшее изучение экстракции скандия Б15К5 проводилось для нейтральных трихлорацетатных растворов, так как максимальные величины D Sc были получены именно в этих условиях.

Для определения количества анионов, входящих в состав экстрагируемого комплекса, была получена зависимость D Sc от концентрации трихлорацетата лития в равновесной водной фазе ($pH \sim 5$) при экстракции 1М Б15К5 в хлороформе. В качестве исходного был использован раствор трихлорацетата скандия. В этом случае тангенс угла наклона прямой близок к 2, что свидетельствует о вхождении двух анионов трихлорацетата в экстрагируемое соединение. В качестве третьего аниона может выступать группа OH^- .

При снятии аналогичной зависимости и использовании в качестве исходного раствора нитрата скандия, тангенс угла наклона полученной прямой близок к 3, что свидетельствует о вхождении в этом случае 3 анионов CCl_3COO^- в экстрагируемое соединение. Различное число трихлорацетат-анионов, входящих в экстрагируемый комплекс, может быть связано с различным pH растворов нитрата и трихлорацетата скандия.

Для дополнительного подтверждения того, что нитрат-анион не входит в состав экстрагируемого соединения, и, соответственно, не должен оказывать существенного влияния на экстракцию скандия, была снята зависимость D Sc от концентрации нитрата лития в равновесной водной фазе при экстракции 1 М Б15К5 из 1М CCl_3COOLi . Во всей области исследованных концентраций величины D Sc постоянны, а степень его извлечения в органическую фазу превышает 80%, что подтверждает выше высказанное предположение.

Далее было проведено изучение влияния pH равновесной водной фазы на свойства экстракционной системы. Для определения оптимальных условий проведения процесса экстракционного извлечения скандия была получена зависимость величин коэффициентов распределения от pH равновесной водной фазы при экстракции 1М

Б15К5 в хлороформе из водных растворов, содержащих около 5 г/л скандия и трихлорацетат лития (1 и 2 М). Анализ полученных данных показал, что в интервале изменения величин рН от 0,5 до 3 обе зависимости (в логарифмических координатах) представляют собой параллельные прямые с тангенсом угла наклона, близком к 0,7, т.е., вероятно, происходит образование экстрагируемого соединения, содержащего одну OH^- группу и два трихлоацетат-аниона.

В интервале изменения рН от 3 до 5 величины коэффициентов распределения скандия остаются постоянными, что может свидетельствовать о постоянстве состава переходящего в органическую фазу комплекса. Дальнейшее увеличение рН равновесной водной фазы ведет сначала к увеличению коэффициентов распределения скандия, что может быть связано с образованием лучше экстрагируемых комплексов, содержащих две OH^- группы, а затем при $\text{pH} > 6,4$ приводит к выпадению в экстракционной системе осадка $\text{Sc}(\text{OH})_3$.

Таким образом, для проведения процесса экстракционного извлечения скандия оптимальным является интервал рН от 3 до 5 (в котором не происходит изменения величин D_{Sc}) и концентрация в водной фазе трихлорацетата лития около 2 М, так как в этом случае D_{Sc} близки к 100, что позволяет одновременно с процессом извлечения провести процесс экстракционного концентрирования как на стадии экстракции, так и при реэкстракции, которое может быть осуществлено разбавленными растворами минеральных кислот.

Для изучения возможности селективного выделения скандия из концентратов редкоземельных элементов при использовании в качестве экстрагента 1 М Б15К5 в хлороформе были сняты изотермы экстракции нитрата и трихлорацетата скандия, а также нитратов лантана и иттербия из водных растворов, содержащих 1М CCl_3COOLi . Изотермы экстракции скандия на начальном участке очень крутые, что подтверждает возможность практически полного извлечения скандия. А изотермы лантана и иттербия имеют вид характерный для плохо экстрагируемых соединений, их концентрация в органической фазе плавно увеличивается, не достигая насыщения.

Были найдены условия селективного извлечения скандия из концентратов редкоземельных элементов (табл.1).

Таблица 1. Величины коэффициентов распределения (D) Sc, Σ РЗЭ и величины коэффициентов разделения (β Sc/ Σ РЗЭ) в зависимости от концентрации трихлорацетат-аниона. Экстрагент – 1М Б15К5 в хлороформе.

Исходный водный раствор	D_{Sc}	$D_{\Sigma \text{РЗЭ}}$	$\beta_{\text{Sc}/\Sigma \text{РЗЭ}}$
0,11 моль/л $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, 1 моль/л CCl_3COOLi , 0,91 моль/л $\Sigma \text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	6,85	0,058	118
0,11 моль/л $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, 1,5 моль/л CCl_3COOLi , 0,91 моль/л $\Sigma \text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	33,5	0,076	440
0,11 моль/л $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, 2 моль/л CCl_3COOLi , 0,91 моль/л $\Sigma \text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	80,2	0,105	763

На основании полученных данных подана заявка на патент № 2016137815 от 22.09.2016 «Способ выделения скандия из концентратов редкоземельных элементов»

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН I.20П «Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами» (проект «Научные основы создания типовых экстракционных схем выделения и разделения редкоземельных элементов»).

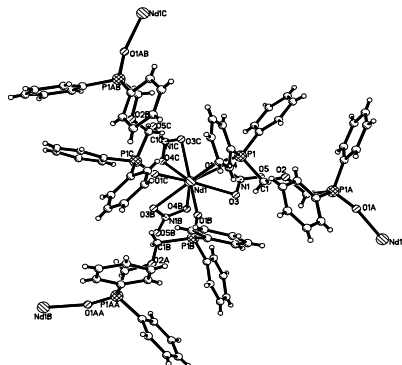
**ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛМЕТИЛОВЫХ) ЭФИРОВ
ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2 - \text{L}^n$ ($n=0-5$). СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{Lu}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$**

**Е.С. Криворотко¹, И.Н. Полякова², И.С. Иванова^{1,2}, Е.Н. Пятова^{1,2},
С.В. Демин², В.И. Жиров², В.Е. Баулин¹, А.Ю. Цивадзе¹**

¹ Лаборатория новых физико-химических проблем, ИФХЭ РАН, 119071, Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: ekaterina.krivorotko@mail.ru

² ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31;

Изучены экстракционные свойства бис(дифенилфосфорилметилловых) эфиров олигоэтиленгликолей $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2 - \text{L}^n$ ($n=0-5$) по отношению к РЗЭ в системе 1,1,7-тригидрододекафторгептанол – вода в присутствии HNO_3 (от 0,5 до 6 моль/л). Для соединения L^2 , обладающего лучшими экстракционными характеристиками, проведена экстракция в присутствии трихлоруксусной кислоты (ТКУК). Установлено, что коэффициент распределения РЗЭ в присутствии ТКУК значительно выше, чем в азотной кислоте.



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НФОС В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ АЗОТНОЙ И ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТ

И.Е. Мальцева, Г.В. Костикова

*Лаборатория новых физико-химических проблем, сектор экстракции
ИФХЭ РАН, 117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1
e-mail: irine4593berd@mail.ru*

Для решения задачи утилизации сбросных растворов после осаждения оксалатов РЗЭ, содержащих около 1М HNO_3 и 0,3М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, было проведено систематическое изучение экстракционных систем, пригодных для разделения азотной и щавелевой кислот. В качестве экстрагентов были рассмотрены нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС), обладающие высокой экстракционной способностью по отношению к различным кислотам. Одним из самых доступных и распространенных экстрагентов, используемых в промышленности, является трибутилфосфат (ТБФ), однако для проводимых исследований представляли интерес также фосфонаты и фосфиноксиды.

Для оценки возможности использования НФОС в процессе разделения щавелевой и азотной кислот были получены их изотермы экстракции с использованием в качестве экстрагентов 50% растворов в додекане ТБФ, дибутилбутилфосфоната (ДББФ), трибутилфосфиноксида (ТБФО) – в последнем случае с добавкой 10% изоамилового спирта для предотвращения образования третьей органической фазы.

Экстракционная способность возрастает в ряду фосфат < фосфонат < фосфиноксид, но за счет увеличения экстракционной способности несколько снижается селективность экстракционной системы, что приводит к уменьшению величин коэффициентов разделения рассматриваемых кислот.

При экстракции из раствора, содержащего 1М HNO_3 и 0,3М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, для 50% ТБФ величина коэффициента разделения максимальна, но составляет всего 1,9, что недостаточно для осуществления процесса экстракционного разделения данных кислот на небольшом количестве ступеней.

Для оценки возможности проведения процессов разделения была получена зависимость величин коэффициентов распределения $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе. Во всем рассмотренном интервале изменения концентраций азотной кислоты $D \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ практически постоянны; $D \text{HNO}_3$ возрастают, а коэффициенты разделения $\beta \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$ соответственно уменьшаются с увеличением концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе.

Для снижения общего содержания HNO_3 в экстракционной системе и, соответственно, увеличения коэффициентов разделения была получена зависимость концентрации HNO_3 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в органической фазе от степени нейтрализации HNO_3 в исходном водном растворе. При нейтрализации HNO_3 на 80-90% ее концентрация в органической фазе не превышает 0,04М; степень нейтрализации не оказывает существенного влияния на содержание в органической фазе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

При использовании 50% ТБФ емкость экстрагента по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ не превышает 0,14-0,15М, что не позволит после проведения процесса реэкстракции получить достаточно концентрированный раствор щавелевой кислоты. Поэтому, для проведения дальнейших исследований процесса экстракционного разделения было решено использовать 100% ТБФ.

Для неразбавленного ТБФ были сняты изотермы экстракции азотной и щавелевой кислот. В этом случае при концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,3М в равновесной водной фазе ее концентрация в органической фазе составляет около 0,55М, а $\beta \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$ для 0,3М щавелевой и 1М азотной кислот составляет 2,6; в случае 90% нейтрализации HNO_3 $\beta \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$ увеличивается до 4,3.

Методом простого противотока при соотношении объемов фаз $O:B=1:1$ на 5 ступенях было проведено моделирование процесса экстракционного извлечения щавелевой кислоты с использованием в качестве экстрагента 100% ТБФ. На 1-ю ступень подавали ТБФ, на 5-ю – исходный раствор, содержащий 0,28М $H_2C_2O_4$ и на 90% нейтрализованную HNO_3 . С 1-й ступени выходил рафинат, содержащий остаточную концентрацию кислот и 0,9М $NaNO_3$. С 5-й ступени выходил экстракт, содержащий 0,32М $H_2C_2O_4$ и 0,15М HNO_3 .

Далее для увеличения общей концентрации $H_2C_2O_4$ в экстракционной системе было решено изменить схему проведения процесса. Была добавлена еще одна экстракционная ступень, а часть потока экстракта возвращена в середину каскада (рис. 1). На 1-ю ступень подавался экстрагент – 100% ТБФ ($W=0,5$) при соотношении объемов фаз $O:B=1:2$. На 6-ю ступень подавался исходный раствор ($V=1$), содержащий 0,28М $H_2C_2O_4$, 0,13М HNO_3 , 0,9М $NaNO_3$. С 1-й ступени выходил рафинат ($R=1$), содержащий <0,001М HNO_3 , <0,005М $H_2C_2O_4$ и 0,9М $NaNO_3$. С 6 ступени выходил экстракт ($E=1$), половину которого возвращали на 4 ступень ($E_p=0,5$), а половину выводили из процесса ($P=0,5$). Соотношение объемов фаз на 4, 5 и 6 ступенях составляло $O:B=1:1$.

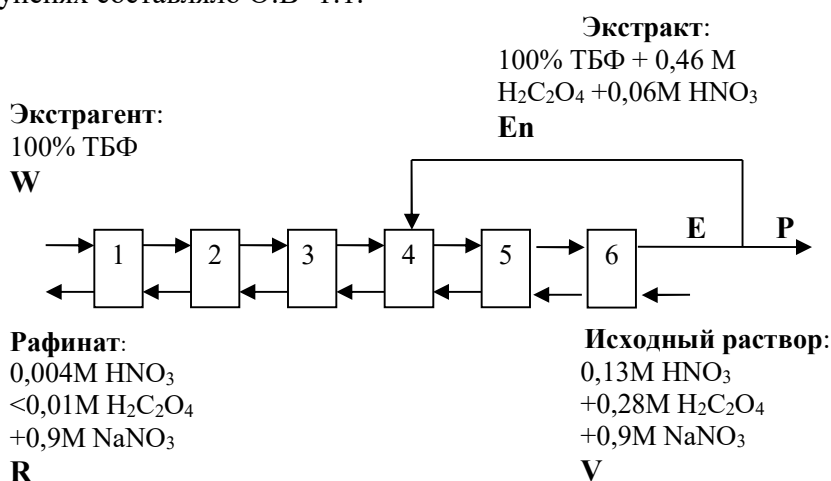


Рис.1 Схема моделирования процесса экстракционного разделения $H_2C_2O_4$ и HNO_3 100% ТБФ методом простого противотока с возвратом части потока экстракта в середину каскада. $O:B=1:2$ (1-3 ступень); $O:B=1:1$ (4-6 ступень)

Изменение схемы проведения процесса привело к увеличению концентрации $H_2C_2O_4$ в экстракте до 0,46М, что является ее предельной концентрацией в связи с ограниченной растворимостью $H_2C_2O_4$ в воде. Содержание HNO_3 в экстракте снизилось практически в два раза, как и остаточное содержание кислот в выходящем с 1-й ступени рафинате, который может быть в дальнейшем отправлен на производство азотных удобрений.

Далее было проведено моделирование реэкстракции $H_2C_2O_4$ водой на 6 ступенях из экстракта, разбавленного деканом в два раза при соотношении $O:B=1:1$. С первой ступени выходила 0,26М $H_2C_2O_4$, ее остаточное содержание в экстрагенте составило 0,04М.

Полученная в результате реэкстракции $H_2C_2O_4$ не может, из-за ее низкой концентрации, быть возвращена в процесс осаждения оксалатов РЗЭ без дополнительного проведения операции упаривания, однако в случае проведения реэкстракции стехиометрическим количеством щелочи могут быть получены насыщенные растворы оксалатов Na или K.

На основании всех полученных данных предложена принципиальная технологическая схема переработки сбросного раствора после осаждения оксалатов РЗЭ.

Работа выполнена в рамках программы IV.5.6 ОХНМ «Создание новых видов продукции из минерального сырья»

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ТРИТИЯ В МОЛЕКУЛАХ МОНО- И ДИСАХАРИДОВ

А.О. Мариянац, И.А. Шестаков, О.С. Горшкова, А.Б. Сазонов

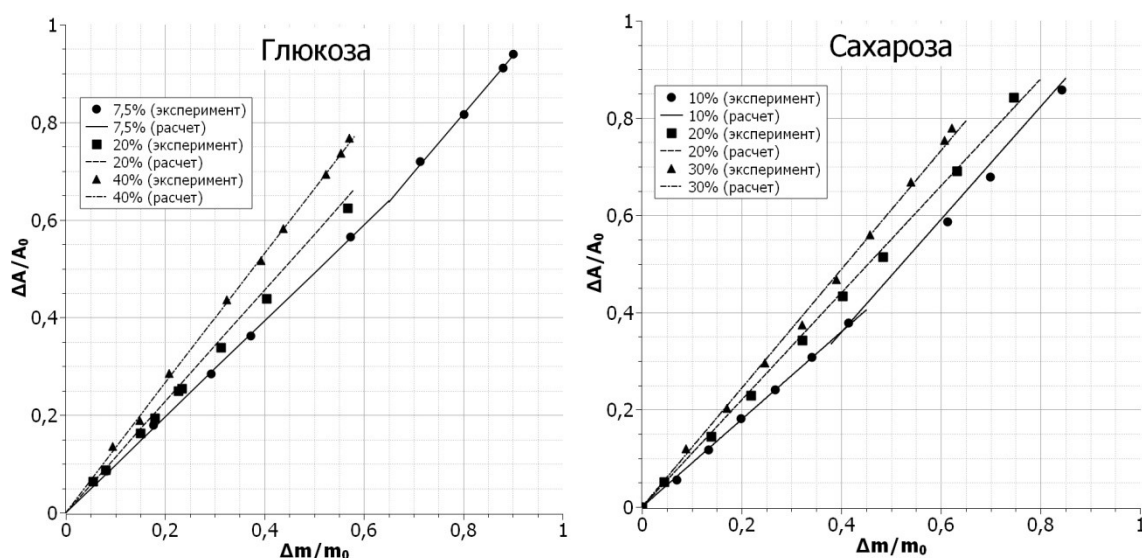
125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9

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

absazonov@mail.ru

Тритий является тяжелым изотопом водорода, нестабильным относительно β -распада. Поскольку этот радионуклид является мягким бета-излучателем, то он не представляет внешней радиационной опасности. Тем не менее, способность трития встраиваться в биомолекулы (в том числе ДНК) может привести к увеличению периода его выведения из организма и, соответственно, к возрастанию риска отдаленных последствий облучения, в том числе канцерогенного риска. В связи с этим необходимы надежные оценки эффективной дозы от трития на человека. Существующие методы основываются на положении о том, что данный изотоп распределяется в тканях организма равномерно. Однако при этом не учитывается, насколько равномерно он распределен в самих клетках биологических тканей. Поэтому целью данной работы стало изучение равновесного распределения трития между водой и углеводами, присутствующими в живых клетках.

В эксперименте использовались следующие вещества: D-(+)-глюкоза, D-фруктоза, сахароза, D-(–)-рибоза и 2-дезоксид-рибоза. К растворам углеводов с различной концентрацией добавляли НТО активностью ~ 1 кБк/г. Растворы расфасовывали по полиэтиленовым виалам и высушивали в эксикаторе над CaCl_2 при 20°C . Потерю массы определяли на аналитических весах. Измерение активности проводили на жидкостно-сцинтилляционном спектрометре SL-300 (Hidex). По полученным результатам строили зависимость доли потерянной активности ($\delta A = \Delta A/A_0$) от доли потерянной массы ($\delta m = \Delta m/m_0$). Соответствующие экспериментальные результаты (точки) приведены на рисунке.



Относительные потери активности трития как функция относительных потерь массы растворами углеводов

Данные зависимости представляют собой прямые, которые при малой начальной концентрации углевода в растворе, претерпевают излом. Наличие излома объясняется тем, что на начальном этапе сушки происходит испарение свободной воды, а после достижения определенной концентрации углевода – испарение воды связанной, т. е. непосредственно взаимодействующей с молекулами растворенного вещества.

Коэффициенты распределения трития между свободной и связанной водой (K_1) и между свободной водой и углеводом (K_2) находили из соотношений, получаемых при решении системы уравнений изотопного равновесия и материального баланса [1]. Число молекул воды, связываемых одной молекулой углевода (n), велико (несколько десятков), что позволяет говорить о ее структуре. По мнению некоторых исследователей, такая вода имеет структуру льда [2]. Результаты, полученные путем минимизации среднего квадрата отклонения расчетных величин δA от экспериментальных, представлены в таблице. На рисунке линиями показаны зависимости δA от δm , рассчитанные с использованием данных коэффициентов. Переход от коэффициентов распределения к константам равновесия K реакций изотопного обмена $\text{RON} + \text{НТО} \leftrightarrow \text{ROT} + \text{H}_2\text{O}$ позволяет заключить, что в растворах всех исследованных углеводов имеет место концентрирование трития в органическом веществе с константой равновесия $K \sim 2\text{-}3$ (таблица).

Экспериментальные и теоретически рассчитанные константы изотопного обмена (293 К)

Углевод	n	K_1	K_2	K (эксп.)	K (AM1)	K (PM3)
Глюкоза (α / β)	36	1,22	0,47	1,88	3,34 / 3,30	2,59 / 3,15
Фруктоза	30	1,37	0,75	3,00	3,20	3,09
Сахароза	92	1,28	0,7	3,33	3,4	-
Рибоза	19	1,26	0,49	2,04	3,35	3,21
Дезоксирибоза	26	1,23	0,63	3,13	3,26	3,06

Теоретические значения констант равновесия реакций изотопного обмена были получены квантово-статистическим методом при моделировании силового поля полуэмпирическими квантово-химическими методами AM1 и PM3. Для расчета колебательных сумм по состояниям использовали приближение независимых гармонических осцилляторов. Константу равновесия рассчитывали как отношение произведений сумм по состояниям продуктов реакции и реагентов.

Рассчитанные величины констант равновесия (усредненные по всем обменным позициям в молекуле углевода) представлены в таблице. Видно, что оба квантовохимических метода дают близкие значения констант равновесия, которые, в свою очередь, разумно согласуются с экспериментальными. Таким образом, результаты настоящей работы говорят о том, что попавший в организм тритий концентрируется, в частности, в молекулах углеводов.

Литература

1. Шестаков И.А., Мариянац А.О., Горшкова О.С., Йе Ко Ко Хтун, Сазонов А.Б. Термодинамические изотопные эффекты трития в молекулах углеводов // Успехи в химии и химической технологии 2016, т. XXX, №6, с. 62-64.
2. Соловей А.Б. Компьютерное моделирование структуры связанной воды: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. – М., 2006. – 22 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ РАСПАДА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНТОЦИАНИДИНОВ С ГИДРОКСИЭТИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ

Мехедова О.В., Фенин А.А.

*125480, г.Москва, Россия, Героев Панфиловцев дом 21, корпус 1. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
e-mail: fmkfenin@bk.ru*

Радиационно-химическое моделирование процессов антирадикальной активности фенольных соединений является одним из наиболее удобных методов. Данная методика путем подбора условий позволяет генерировать определенный тип радикалов. При этом скорость инициирования не зависят от введенных добавок. Кроме того реакция инициирования прекращается после окончания облучения в то время как химически и биохимически инициированные процессы остановить на определенной стадии затруднительно.

Большой интерес исследователей антирадикальной активности природных соединений обращен на представителей фенольных соединений – группу флавоноидов ввиду их распространенности в природе. Выбор антоцианов в качестве основного объекта исследования обусловлен его широким распространением в природе, простотой их выделения, интересом к ним как натуральным красителям. Кроме того, несмотря на большое количество исследований их свойств в литературе практически отсутствуют данные по механизму свободно-радикальных реакций с их участием.

В работе [1] было показано, что антоцианы окисляют гидроксиэтильный радикал до ацетальдегида при этом 3-гликозиды антоцианидинов обратимо восстанавливаются в то время как агликоны распадаются на соответствующую фенолкарбоновую кислоту (в зависимости от заместителей в кольце В) и предположительно 4-(2-гидроксиэтил)-резорцин.

Распад продукта взаимодействия агликона с гидроксиэтильным радикалом возможен как в радикальной так и молекулярной форме. Однозначный выбор того или иного пути не представляется возможным. С одной стороны радикальная форма имеет больше возможности к перестройке связей в том числе и с разрывом, но с другой стороны известно, что пираны – продукты восстановления солей пирилия, способны раскрывать цикл.

Было предположено, что в том случае если распад происходит только в радикальной форме, гидролиз продукта взаимодействия антоцианов не будет приводить к образованию продуктов раскрытия кольца. Для этого продукты радиолиза мальвидин-3,5-дигликозида гидролизовали соляной кислотой без доступа кислорода. Образующийся раствор после контакта с кислородом воздуха не восстанавливал окраску соответствующую антоцианидинам, что позволяет предположить раскрытие кольца уже в молекулярной форме.

Литература

1. Домнина Н.С., Фенин А. А., Ермаков В.И., Магомедбеков Э.П. Взаимодействие антоцианов и антоцианидинов с α -гидроксиэтильными радикалами //Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 6. С. 433-438.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НИТРИДА И КАРБИДА УРАНА

Ю.М. Неволин^{1,2}, С.А. Кулюхин², С.Н. Калмыков¹

¹МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет;
somonka1@gmail.com

²Лаборатория физико-химических методов локализации радиоактивных элементов ИФХЭ
РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; Kulyukhin@ipc.rssi.ru

Использование современного Пурекс-процесса для переработки перспективного топлива быстрых реакторов сопряжено с рядом трудностей. В случае нитридного топлива это связано в первую очередь с образованием труднолокализуемого гемииоксида азота N_2O , а в случае карбидного топлива - с образованием многоосновных органических кислот, затрудняющих дальнейшую экстракционную переработку растворов. Одним из перспективных направлений модифицирования головных операций Пурекс-процесса является волоксияция (объемное окисление при повышенных температурах) ОЯТ. Однако данный процесс изучен лишь в применении к оксидному топливу, что делает актуальным изучение поведения нитридного и карбидного топлива при волоксияции.

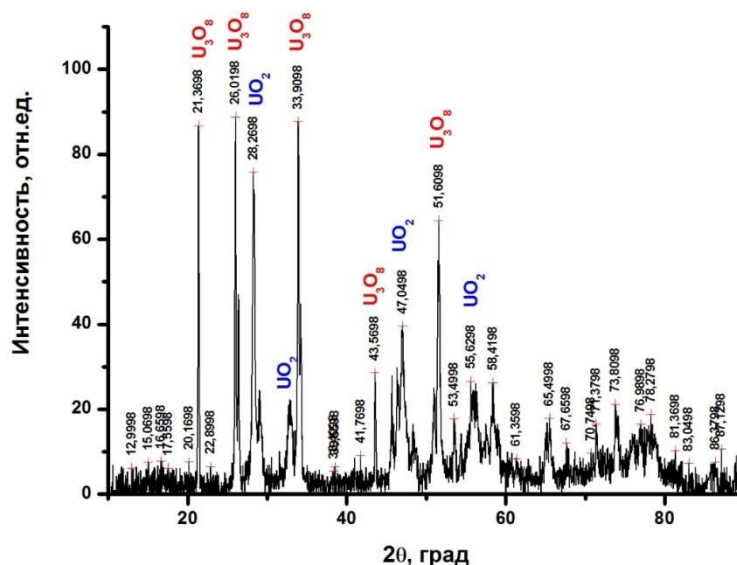


Рис.1 Рентгенограмма образца, полученного волоксияцией компактного UN в воздухе ($p = 0,1$ атм) при 400-450°C в течение 10 мин.

Из-за высокой пирофорности UN нами были проведены эксперименты по волоксияции нитрида урана в слаборазреженной воздушной атмосфере ($p = 0,1$ атм). Процесс проводили при температуре 400-450°C в течение 10 мин. В выбранных условиях процесс окисления UN протекал без воспламенения. Как в случае компактных, так и в случае порошкообразных образцов основным продуктом процесса был U_3O_8 , кроме того наблюдалось образование фазы UO_2 (до 30 масс %). В ряде кратковременных экспериментов (компактные образцы) оставался непрореагировавший UN (до 10 масс %), однако увеличение времени выдержки до 30 мин приводило к полному окислению UN до U_3O_8 (фаза UO_2 не наблюдалась). Одновременно было изучено влияние паров воды на процесс волоксияции UN.

Процесс приводили в паровоздушной атмосфере при температуре 400-450°C в течение 30 мин, при содержании паров воды от 13 до 40 об %. Введение паров воды не снижало степень конверсии UN, однако увеличивало содержание UO_2 в продуктах реакции. Увеличение содержания паров воды от 13 до 40 об % приводило к росту содержания UO_2 в продукте от 70 до 100 масс % соответственно. В то же время окисление UN в паровоздушном потоке (455°C, 60 мин, барботаж воздуха через воду) приводило к образованию только лишь U_3O_8 .

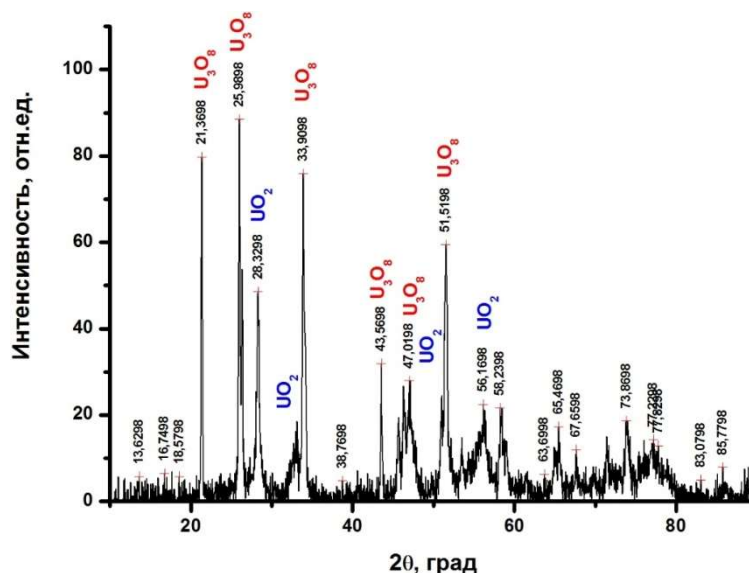


Рис.2 Рентгенограмма образца, полученного волокисацией компактного УС в воздухе ($p = 0,1$ атм) при 400-450°C в течение 10 мин.

Волокисация УС в аналогичных условиях также приводила к полной конверсии УС в оксидные формы, при этом основным продуктом являлся U_3O_8 , содержание UO_2 не превышало 20 масс %. Окисление УС в паровоздушной атмосфере (130°C, 5 ч) приводило к образованию UO_2 без примесей других оксидов урана.

Основываясь на данных о волокисации оксидного ОЯТ в атмосфере сухого NO_2 , нами был исследован процесс окисления УС и UN в данной окислительной атмосфере. В присутствии NO_2 при температурах ниже 200°C UN не подвергался какой-либо конверсии. При 295°C и 400°C образовывался коричневый продукт, содержащий оксиды урана и высокомолекулярные органические соединения. В случае УС проведение конверсии в атмосфере NO_2 при температуре 150°C не приводило к изменению образцов УС, при температурах 200°C на поверхности УС наблюдалось образование желтого продукта, а при температурах 295 и 400°C образовывался коричневый продукт, по составу аналогичный продуктам конверсии UN.

Таким образом, волокисация UN и УС в разреженной паровоздушной атмосфере позволяет мягко и полно переводить данные соединения в оксидную форму. В то же время использование NO_2 не дает заметных преимуществ перед разреженной паровоздушной атмосферой.

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ НА ЖИДКОФАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ТЕРМОЛИЗА РАСТВОРОВ ТБФ в ИЗОПАРЕ-М, СОДЕРЖАЩИЕ HNO_3

Ю.В. Никитина, М.И. Кадыко, Е.В. Белова

*Лаборатория радиационных и радиоэкологических проблем ИФХЭ РАН, 119071,
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: nikitinayulia1616@gmail.com*

Высокие химические и радиационные нагрузки значительно ухудшают характеристики пожаровзрывобезопасности экстракционных систем, используемых для извлечения радионуклидов из отработавшего ядерного топлива. Такие системы состоят из органического экстрагента и разбавителя и при контакте с азотной кислотой способны окисляться с выделением тепла и газообразных продуктов. Данный процесс может проходить с возникновением неуправляемых экзотермических реакций, способных вызвать тепловой взрыв, что делает необходимым определение продуктов деградации экстракционной системы, которые могут зависеть от дозы облучения.

В данной работе мы изучали термоокисление 30% растворов три-н-бутилфосфата (ТБФ) в Изопаре-М, насыщенных 4.3, 8.2 и 12.0 моль/л азотной кислотой, в открытых емкостях в температурном интервале от 70°C до 170°C, дозы предварительного облучения 0,5; 1 и 2 МГр.

По результатам работы были определены жидкофазные продукты радиационно-термического разложения исследованной системы. Образование дибутилфосфорной и монобутилфосфорной кислот зафиксировали с помощью ЯМР ^{31}P , их концентрации увеличиваются с ростом поглощенной дозы облучения.

С помощью ИКС показано, что среди продуктов радиолитического разложения преобладают нитросоединения (нитраты, нитроэфиры) и карбонильные соединения (карбоновые кислоты, кетоны), концентрация последних особенно резко возрастает при облучении. Сложные эфиры определяются на уровне следов и мало зависят от дозы облучения и от концентрации азотной кислоты.

Замечено, что при термолизе 30% растворов ТБФ в Изопаре-М – 8,2 моль/л HNO_3 при 110°C для двухфазных систем характерны более высокие концентрации всех образующихся продуктов, по сравнению с данными для однофазных систем, что видно на рисунке 1. Полученные результаты объясняются наличием второй фазы с азотной кислотой, увеличивающей количество окислителя в системе.

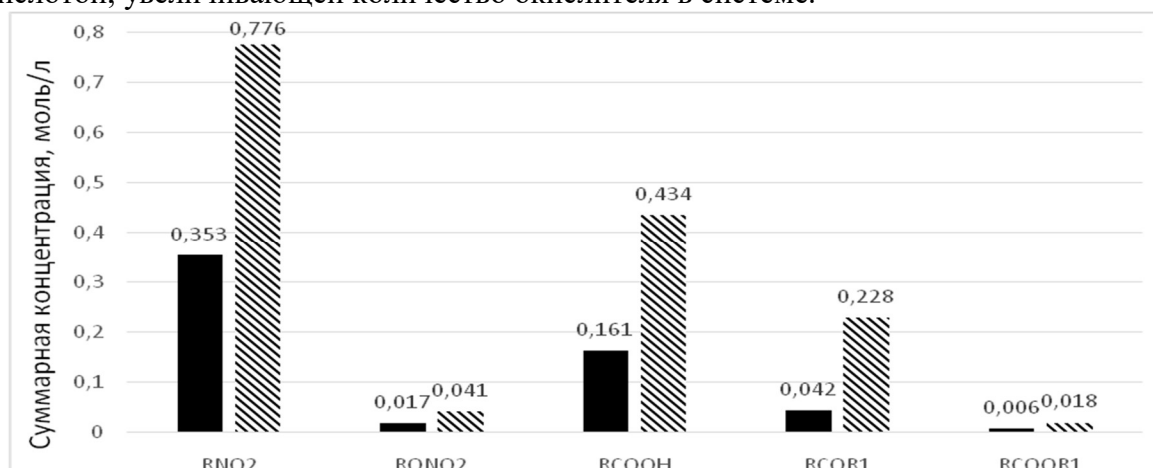


Рис. 1. Сравнение суммарных концентраций продуктов радиолiza (1МГр) после термолиза при температуре 110°C системы «30% ТБФ в Изопаре-М – 8,2 моль/л HNO_3 ». Черный – однофазная система, штриховая линия – двухфазная.

С помощью потенциометрического титрования азотнокислых растворов было показано, что концентрация HNO_3 в однофазной системе ТБФ – Изопар-М при нагревании до 90°C падает в несколько раз. При термолизе с ростом дозы облучения концентрация азотной кислоты практически не меняется.

Полученные в ходе работы данные свидетельствуют о том, что в однофазной системе ТБФ – Изопар-М – HNO_3 суммарные концентрации продуктов радиационно-термического окисления в несколько раз ниже, чем продуктов двухфазной системы. С ростом поглощенной дозы облучения их количество возрастает. Концентрация азотной кислоты после термолиза в однофазной системе мало зависит от дозы облучения.

МИКРОКОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2,3-БУТАНДИОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Николаева В.В., Федорова Л.В., Фенин А.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125480, г.Москва, Россия, Героев Панфиловцев дом 21, корпус 1.
e-mail: valli888@bk.ru*

Одной из важных характеристик фенольных соединений как антирадикальных веществ является их реакционная способность. Характеристикой реакционной способности является константа скорости реакции, для оценки скорости реакции можно использовать следующие реакции: 1) реакция инициирования, в результате которой образуется исследуемый радикал. Скорость данной реакции постоянна и не зависит от количества введенного акцептора, поскольку количество источника радикала значительно больше, чем акцептора; 2) реакция непосредственного взаимодействия радикала с акцептором; 3) реакция рекомбинации радикалов, которая вступает в конкурирующую реакцию радикала с акцептором. Для решения системы этих уравнений необходимо определить концентрации акцептора во время протекания процесса и накопление продуктов рекомбинации[1].

Интерес к реакциям антиоксидантов с углерод-центрированными радикалами (УЦР) обусловлен тем, что образование последних зарегистрировано *in vivo*. Так в работе [2] зарегистрировано образование α -гидроксиэтильных радикалов в печени мышей, как продуктов метаболизма этанола, трихлорметильный радикал и УЦР липидов обнаружены при метаболизме четыреххлористого углерода [3], метильные радикалы зарегистрированы при метаболизме ацетальдегида [4] и трет-бутилпероксида [5]. Во всех приведённых случаях использован метод спиновых ловушек и тот факт, что спиновые ловушки успешно конкурировали с кислородом за УЦР без создания специальных условий (гипоксии) позволяют предполагать возможным реакции антиоксидантов с УЦР как механизма антиоксидантной защиты.

В нашей исследовательской группе стояла задача изучения реакционной способности фенольных соединений по отношению к α -гидроксиэтильным радикалам. Для чего необходимо определять концентрации 2,3 бутандиола в диапазоне концентраций 0.1-100 мкг/мл. Для инициирования реакций образования α -гидроксиэтильного радикала предполагается облучение водно-этанольных растворов. Выбор диапазона концентраций продиктован интервалом поглощенной дозы от 10 до 1000 Гр. Интервал доз обусловлен необходимостью работы в диапазоне малых поглощенных доз, при которых изменение концентрации акцептора будет минимальным, в противном случае, при больших дозах будет сильный расход акцептора, что приведет к протеканию реакции с побочными продуктами.

Для определения концентрации веществ в сложных смесях исследователи чаще используют хроматографию. Хроматография в современном инструментальном исполнении дает исследователю широкие возможности в получении данных для микроколичественного определения концентрации вещества и не только. Изучив литературные данные и публикации коллег по всему миру, было выделено несколько методик для определения спиртов.

Наиболее эффективными методиками оказались: газо-жидкостная хроматография триметилсилильных эфиров с масс-спектрометрическим детектированием и ВЭЖХ 3,5 динитробензильного эфира 2,3-бутандиола.

Во всех случаях необходима была смена водно-спиртового раствора на апротонный растворитель. Для решения этой задачи проводили упаривание раствора с добавлением 10-кратного количества ацетонитрила. Для увеличения точности определения вводили внутренний стандарт – деканол.

Получение триметилсилильных производных проводили путем реакции с бис-(N,O)триметилсилацетамидом (BSA). Для этого в виалу с бутандиолом добавляли по 30мкл BSA и пиридина после чего выдерживали в течении 30 минут при температуре 60°C. Наилучшее соотношение сигнала к шуму достигнуто при детектировании иона с $m/z=117,23$.

Для получения 3,5 динитробензильного эфира 2,3-бутандиола в виалу с бутандиолом добавляли 50 мкл раствора 3,5 динитробензил хлорида (8 мг/мл дихлорметана), 10 мкл пиридина. Виалы выдерживали при температуре 80°C в течении часа. После чего добавляли 500 мкл дихлорметана и проводили очистку образца от пиридина двукратной промывкой 1% раствором соляной кислоты в воде. Дихлорметон испаряли, пробу растворяли в 500мкл ацетонитрила.

По итогам работы, были подобраны оптимальные методики по определению микроконцентраций 2,3-бутандиола.

Литература

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985 г.
2. Reinke L. A. et al. Spin-trapping studies of hepatic free radicals formed following the acute administration of ethanol to rats: in vivo detection of 1-hydroxyethyl radicals with PBN //Free Radical Biology and Medicine. – 1991. – Т. 11. – №. 1. – С. 31-39.
3. McCay P. B. et al. Oxygen-and carbon-centered free radical formation during carbon tetrachloride metabolism. Observation of lipid radicals in vivo and in vitro //Journal of Biological Chemistry. – 1984. – Т. 259. – №. 4. – С. 2135-2143.
4. Nakao L. S. et al. Metabolism of acetaldehyde to methyl and acetyl radicals: in vitro and in vivo electron paramagnetic resonance spin-trapping studies //Free Radical Biology and Medicine. – 2000. – Т. 29. – №. 8. – С. 721-729.
5. Hix S. et al. In vivo metabolism of tert-butyl hydroperoxide to methyl radicals. EPR spin-trapping and DNA methylation studies //Chemical research in toxicology. – 2000. – Т. 13. – №. 10. – С. 1056-1064.

БИОФИЛЬТР ДЛЯ ОЧИСТКИ ЩЕЛОЧНЫХ НАО ФГУП «РАДОН»

С.С. Осталкевич¹, А.В. Сафонов², А.Ю. Колокольцев⁴, Т.В. Хижняк³

¹ ФГУП «РАДОН», Москва,

² ИФХЭ РАН, Москва,

³ ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва,

⁴ РХТУ им Д.И. Менделеева, Москва

e-mail: ostalkevich@mail.ru

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) на ФГУП «РАДОН» представляют собой многокомпонентные смеси, содержащие макрокомпоненты (нитрат- ионы в концентрации до 100 г/дм³, сульфат- ионы), радионуклиды (уран, стронций, цезий и др.), тяжелые металлы (хром, молибден и др.) и органические соединения, что обуславливает ряд сложностей при использовании стандартных физико-химических методов их очистки.

Известно, что биологические методы широко используются для очистки различных типов промышленных стоков от органических соединений, нитрат- и сульфат-ионов, тяжелых металлов за счет ферментативных клеточных процессов денитрификации (используя нитраты в качестве окислителя в процессах анаэробного дыхания, бактерии способны восстанавливать их до молекулярного азота), сульфатредукции, металлоредукции (использование для дыхания металлов в высших степенях окисления). Эти методы не требуют использования агрессивных реагентов, сравнительно дешевы и просты в реализации.

Цель работы - изучение возможностей биологических методов обработки ЖРО для денитрации и сорбционной очистки от металлов перед их окончательным удалением.

В связи с тем, что средне- и низко-активные отходы представлены щелочными солевыми растворами для работы были выбраны галоалкалофильные бактерии, обитающие в щелочной среде (рН 10). В экспериментах по определению кинетических параметров денитрификации ЖРО использовали культуры микроорганизмов, выделенных из экстремальных мест обитания: экосистем, загрязненных радионуклидами (полигон "Северный" ГХК, подземные воды в районе бассейна Б-2 ОАО «СХК» и хранилища пульпы ОАО «СХК»), высокосолевых щелочных озер Кулундинской степи (Алтайский край) и чистая культура рода *Halomonas*. Штаммы культивировали на модельных растворах ЖРО (составы рассчитывали по реальным партиям ЖРО ФГУП «РАДОН» за 2014 г.).

В представленной работе были проведены исследования взаимодействия микроорганизмов по следующей схеме: 1) восстановление нитратов бактериями; 2) восстановление шестивалентного урана; 3) восстановление нитратов и уранил-иона при одновременном присутствии в среде и 4) восстановление хрома.

В ходе экспериментов было установлено, что в течение 5-7 суток большинство изученных культур эффективно восстанавливали нитрат-, уранил-, хромат-ионы.

Эксперименты, моделирующие биофильтрационную систему, показали, что культуры были способны в течении 2,5 месяцев восстанавливать нитрат-ионы до азота при добавлении очередной порции отхода в систему. Таким образом, экспериментально доказана возможность денитрации ЖРО экстремофильными микроорганизмами для перевода растворенных нитратов в газообразный азот и выведения их из среды ЖРО.

Культуры также могли существовать в среде с концентрацией нитрат-ионов более 22 г/дм³. Компоненты отходов при добавлении органического вещества могут являться окислителями в процессах анаэробного дыхания клеток.

Дальнейшие эксперименты направлены на установление кинетических зависимостей денитрации, отбора наиболее перспективных штаммов, подбора для них оптимальных условий, и разработку системы биофильтра.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНИЛНИТРАТА В АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АМИНОГРУППЫ, ПРИ УПАРИВАНИИ РАСТВОРОВ МИКРОВОЛНОВЫМ НАГРЕВОМ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТА УРАНА

К.С. Пилюшенко¹, Ю.М. Куляко², Т.И. Трофимов²

1. 125047, Москва А-47, Миусская пл., 9. РХТУ им. Д.И. Менделеева.

rector@muctr.ru

2. 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина.19. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН).

director@geokhi.ru

Разработка экономически эффективной и экологически приемлемой технологии изготовления оксидного ядерного топлива является актуальной задачей, которая может быть успешно решена термическим денитрационным превращением растворов нитратов актинидов в их оксиды с применением микроволнового излучения с одновременным разрушением свободного нитрата аммония и исключением образования жидких радиоактивных растворов.

Изучено поведение растворённого нитрата уранила в присутствии ацетгидроксамовой кислоты (АГК) и нитрат гидразина (НГ) при концентрировании раствора упариванием до получения твёрдого соединения урана, которое при дальнейшей восстановительной термической денитрации с помощью микроволнового излучения (МВИ) будет превращено в его оксиды.

Установлено, что при упаривании и концентрировании раствора в нём происходит восстановительное взаимодействия U(VI) с АГК и НГ с образованием U(IV). Удаление маточного раствора отгонкой паров воды и летучих продуктов, в том числе и основной массы азотной кислоты, с применением МВИ эффективно и целесообразно. В собираемом кислом водном конденсате уран будет отсутствовать, так как 100% его количества остаётся в виде концентрата (плава) твердого соединения уранила. Образующийся концентрат-плав содержит остатки кислоты в мольном отношении к урану примерно 1:3 и пригоден для осуществления последующего за упариванием МВ восстановительного термолиза нитратного соединения в его оксиды. Намечено последующее детальное исследование механизма восстановления U(VI) до U(IV) в присутствии АГК с нитратом гидразина.

Таким образом показано целесообразность и эффективность применения МВ излучения для упаривания растворов, содержащих уранил- нитрат, исключая тем самым образование радиоактивных маточных растворов-отходов, в сочетании с последующим микроволновым денитрационным восстановительным термолизом твёрдого продукта в 100% диоксид урана.

Работа выполнена в лаборатории радиохимии института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 119991, Москва, ул. Косыгина, д.19

ПРИМЕНЕНИЕ НАГЕЛЬШМИДТИТА В КАЧЕСТВЕ ФАЗЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И АКТИНИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

И.Л. Прусаков¹, С.В. Стефановский²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9, Тел.: (499) 978-85-20. E-mail: priem@mustr.ru

²Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4; тел.: (495) 954-86-73; e-mail: serge.stefanovsky@yandex.com

В настоящее время единственной промышленной технологией отверждения и консолидации высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработанного ядерного топлива является остекловывание [1]. С целью разделения ВАО на группы по уровню их опасности и уменьшения объема предлагается их фракционирование с отделением наиболее радиационно-опасной и химически-токсичной долгоживущей актинидно-(An) или актинидно-редкоземельной (An/RE) фракции и последующим включением их в керамику. Как альтернатива рассматривается возможность иммобилизации ВАО в стеклокерамике, где выделяющаяся актинид-(РЗЭ)-содержащая фаза распределяется в стекломатрице. При этом может использоваться хорошо проработанная технология остекловывания. В качестве An/RE содержащих фаз рассматриваются различные титанаты, цирконаты, алюминаты, ферриты, а также фосфаты и силикофосфаты [2,3].

Ранее в стеклокерамиках для иммобилизации радиоактивных шлаков (продуктах сплавления шлака печи сжигания твердых и жидких горючих РАО с жидким стеклом, доломит-бентонитовым флюсом или бурой) была найдена фаза, отнесенная к нагельшмидтиту, $\text{Ca}_7[\text{PO}_4]_2[\text{SiO}_4]_2$, содержавшая уран и РЗЭ [3]. Нагельшмидтит был впервые обнаружен в фосфорсодержащих металлургических шлаках [4], а позднее найден и в природе [5]. Наноструктурированные шлакосодержащие стеклокерамики являются перспективными формами для долговременного хранения радиоактивного шлака, а присутствующие в них соединения, такие как нагельшмидтит, могут рассматриваться как перспективные вмещающие фазы для актинидов и РЗЭ.

Структура нагельшмидтита [6] допускает широкий спектр изо- и гетеровалентных изоморфных замещений, из которых в первую очередь интересны те, которые обеспечивают инкорпорирование актинидных и редкоземельных элементов: $\text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+} = (\text{An}, \text{RE})^{3+} + \text{Si}^{4+}$; $2\text{Ca}^{2+} = (\text{An}, \text{RE})^{3+} + \text{Na}^+$; $\text{Ca}^{2+} = \text{Eu}^{2+}$; $2\text{Ca}^{2+} = (\text{An}, \text{RE})^{4+} + \text{вакансия}$. Схемы изоморфизма для случая использования Nd, как имитатора трехвалентных редкоземельных элементов и европия представлены в таблице.

Таблица – Изоморфные замещения в нагельшмидтите

№	Схема замещения	Состав	Предел	Фазы при $x > \text{предел}$
1	$\text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+} = \text{Nd}^{3+} + \text{Si}^{4+}$	$\text{Ca}_{7-x}\text{Nd}_x\text{P}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_{16}$	$0 \leq x \leq 1$	Бритолит
2	$2\text{Ca}^{2+} = \text{Nd}^{3+} + \text{Na}^+$	$\text{Ca}_{7-2x}\text{Nd}_x\text{Na}_x\text{P}_2\text{Si}_2\text{O}_{16}$	$0 \leq x \leq 1$	Бритолит $> \text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$
3	$\text{Ca}^{2+} = \text{Eu}^{2+}$	$\text{Ca}_{7-x}\text{Eu}_x\text{P}_2\text{Si}_2\text{O}_{16}$	$0 \leq x \leq 1$	Силикокарнотит, бритолит, монацит (EuPO_4)

В качестве метода синтеза было выбрано плавление с последующей кристаллизацией из расплава, т.е. методика, подобная остекловыванию ВАО. Смеси

Реактивы квалификации не ниже «ч» в заданных количествах растирали в агатовой ступке, тщательно перемешивали, смеси прессовали в таблетки диаметром 5 мм и толщиной 3 мм, затем таблетки нагревали в корундовых тиглях до температур 1450 и 1550 °С и охлаждали в отключенной печи. Спеченные или оплавленные таблетки измельчали и анализировали на рентгеновском дифрактометре EMPYREAN (Cu K α - излучение Ni фильтр). Результаты рентгенофазового анализа представлены в таблице.

Из таблицы видно, что изоморфная емкость нагельшмидтита в позиции Са не превышает 1 формульной единицы (фе). При более высоких значениях появляется дополнительная фаза бритолита, а при схеме замещения №№ 2 и 3 – также ортофосфат натрия-неодима и силикокарнотит и монацит.

Основной причиной появления дополнительных фаз в сериях 1 и 2, по-видимому, является более высокая изоморфная емкость бритолита в отношении РЗЭ, по сравнению с нагельшмидтитом, а в серии 3 – окисление Eu(II) до Eu(III), вследствие чего при отсутствии иона – компенсатора заряда образуется фаза со структурой монацита.

Тем не менее, величина изоморфной емкости в отношении Nd³⁺ и, вероятно, Am³⁺ и Cm³⁺, является вполне достаточной для их инкорпорирования в иммобилизующую фазу стеклокерамики ввиду низких концентраций ионов самих этих элементов в соответствующих фракциях ВАО.

Литература

1. I.W. Donald. Waste Immobilisation in Glass and Ceramic Based Hosts. Wiley, Chichester, 2010.
2. B.E. Burakov, M. Ojovan, W.E. Lee. Crystalline Materials for Actinide Immobilisation. Imperial College Press, London, 2011.
3. С.В. Стефановский, С.В. Юдинцев // Успехи химии. 2016. Т.85, №9. С. 962-994.
4. G. Nagelschmidt, J. Chem. Soc. 1937. P. 865-867.
5. S. Gross // Geol. Survey Israel Bull. 1977. V.7. P. 1-80.
6. R. Widmer, F. Gfeller, T. Armbruster, J. Amer. Ceram. Soc. 2015. V.98. P. 3956-3965

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ НА НАТРИЙ-АЛЮМОФОСФАТНОЙ ОСНОВЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОКСИДЫ ЛАНТАНИДОВ

Д.В. Семенова¹, С.В. Стефановский²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 г.

Москва, Миусская пл., д.9, Тел.: (499) 978-85-20. E-mail: priem@muctr.ru

² Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4; тел.: (495) 954-86-73;
e-mail: serge.stefanovsky@yandex.com

Алюмофосфатные стекла с редкоземельными элементами (РЗЭ) находят применение в оптике и используются как матрицы для радиоактивных отходов (РАО), в связи с чем представляет интерес изучение их структуры, в частности с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Нами изучалось влияние оксидов редкоземельных элементов на структуру алюмофосфатного стекла состава (мол.%) 40 Na₂O, 20 Al₂O₃, 40 P₂O₅ (I-1). В состав стекла I-1 сверх 100 масс.% вводили 1 г Ce₂O₃ (I-2Ce), 1 г La₂O₃ + 3,8 г Ce₂O₃ (I-3La/Ce) и по 4,8 г CeO₂ (I-4Ce), Eu₂O₃ (I-5Eu), EuO (I-6Eu) и Gd₂O₃ (I-7Gd). Стекла синтезировали в кварцевых тиглях в печи сопротивления при температуре 1300 °С. Расплавы частично выливали на металлический лист (закалка), остальное отжигали в тиглях в печи.

Полученные образцы изучали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре ЕМРУРЕАН (CuKα-излучение с никелевым фильтром) и Фурье-преобразовательной инфракрасной спектроскопии (ФПИК) на спектрофотометре Shimadzu IR Prestige 21 (прессовали порошки стекол в таблетки с KBr).

Исследуемые образцы, полученные закалкой расплавов, рентгеноаморфны. После отжига образцы стекол частично закристаллизовались (табл. 1) с выделением фазы фосфотридимита. В образце I-1, не содержащем оксидов РЗЭ присутствовали следы фазы с параметрами, примерно соответствующими соединению β-Na₆Al₃(P₂O₇)₃, в образцах I-3La/Ce, I-4Ce и I-5Eu – примесь фазы со структурой монацита (табл. 1).

Таблица 1. Фазы, выделяющиеся при отжиге исследуемых стекол

Образец	RE ⁿ⁺ *	Фазы
I-1	-	AlPO ₄ (PT) > стекло (G) > β-Na ₆ Al ₃ (P ₂ O ₇) ₃ (NAP)
I-2Ce	Ce ³⁺	AlPO ₄ (PT) > стекло (G)
I-3La/Ce	La ³⁺ , Ce ³⁺	AlPO ₄ (PT) > (La,Ce)PO ₄ ≈ стекло (G)
I-4Ce	Ce ⁴⁺	AlPO ₄ (PT) > (Ce)PO ₄ ≈ стекло (G)
I-5Eu	Eu ³⁺	AlPO ₄ (PT) > EuPO ₄ ≈ стекло (G)
I-6Eu	Eu ²⁺	AlPO ₄ (PT) ≈ стекло (G)
I-7Gd	Gd ³⁺	AlPO ₄ (PT) ≈ стекло (G)

* предполагаемый заряд ионов, вводившихся в составе соответствующих соединений.

ИК спектры стекол состоят из полос 3200-3600 см⁻¹ и 1630-1660 см⁻¹, относящихся к валентным и деформационным колебаниям в молекулах структурно-связанной и поглощенной воды, широких интенсивных полос в диапазонах 800-1400 см⁻¹ и ниже 600 см⁻¹, небольшой по интенсивности полосы при 700-800 см⁻¹, а

также плеча около 600 см^{-1} , которые вызваны валентными и деформационными колебаниями в алюмофосфорнокислородной сетке стекол.

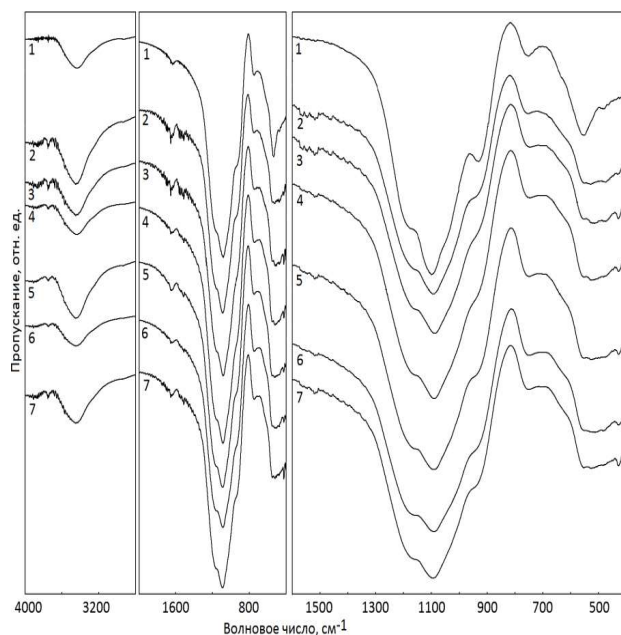


Рис.1 ИК-спектры алюмофосфатных стекол с РЗЭ (1-7 – см. текст).

деформационные колебания в фосфорно-кислородных группах, а также колебания в связях в октаэдрах AlO_6 .

Введение оксидов РЗЭ в стекло базового состава приводит к незначительным изменениям вида спектров (рис. 1) и, следовательно, структуры стекла. В основном, они касаются снижения интенсивности полосы $900\text{-}950\text{ см}^{-1}$ и менее заметного полосы $700\text{-}750\text{ см}^{-1}$, перераспределения интенсивностей полос $1000\text{-}1100$ и $1150\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ в пользу первой, а также усиления поглощения в диапазоне $400\text{-}500\text{ см}^{-1}$ (рис. 1), показывающих, что оксиды РЗЭ даже при низких концентрациях оказывают деполимеризующее действие на структурную сетку фосфатного стекла.

Указанные изменения наиболее проявлены в спектрах стекол, содержащих La/Ce и Ce, и их можно объяснить деполимеризующим действием ионов РЗЭ на структурную сетку фосфатного стекла, в результате чего доля изолированных орто-групп PO_4 в структуре стекла возрастает, а пиро-групп – убывает. Соответственно, уменьшается и интенсивность полос мостиковых связей Р-О-Р. Кроме того, повышается доля алюминия в октаэдрическом кислородном окружении относительно других алюмокислородных групп.

В ходе дальнейших исследований будут изучены распределение РЗЭ между сосуществующими фазами и валентное состояние церия и европия.

Выводы:

1. Из данных РФА можно сделать вывод, что образцы алюмофосфатного стекла с РЗЭ, полученные способом закалки, остались рентгеноаморфными. Образцы после отжига частично закристаллизовались с образованием фазы фосфотридимита. В образце, не содержавшем оксидов РЗЭ, присутствовали следы фазы $\beta\text{-Na}_6\text{Al}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3$; в образцах с La/Ce, Ce и Eu – примесь фазы со структурой монацита.
2. По данным ИК-спектроскопии введение оксидов РЗЭ в стекло базового состава приводит к незначительным изменениям вида спектров и, следовательно, структуры стекла.

Наиболее интенсивная полоса $800\text{-}1400\text{ см}^{-1}$ представляет собой наложение нескольких перекрывающихся полос (рис.1) антисимметричных (ν_{as}) и симметричных (ν_{as} $1000\text{-}1100\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний связей О-Р-О в пирофосфатных $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ($1150\text{-}1200$ и $1000\text{-}1100\text{ см}^{-1}$) и ортофосфатных PO_4^{3-} ($1000\text{-}1100$ и $950\text{-}1000\text{ см}^{-1}$) группах, а также мостиков Р-О-Al. Полосы $900\text{-}950\text{ см}^{-1}$ и $700\text{-}750\text{ см}^{-1}$ соответствуют ν_{as} и ν_{s} колебаниям мостиковых связей Р-О-Р в пирофосфатных группах. В полосу $700\text{-}750\text{ см}^{-1}$ вносят вклад колебания связей О-Al-O в алюмо-кислородных тетраэдрах AlO_4 , а плечо около 600 см^{-1} можно приписать колебаниям связей в пирамидах AlO_5 (рис. 1). Ниже 600 см^{-1} локализованы

МЕХАНИЗМ γ -РАДИОЛИЗА ТИМИНА В АЭРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

И.А. Сластенко, А.Б. Сазонов

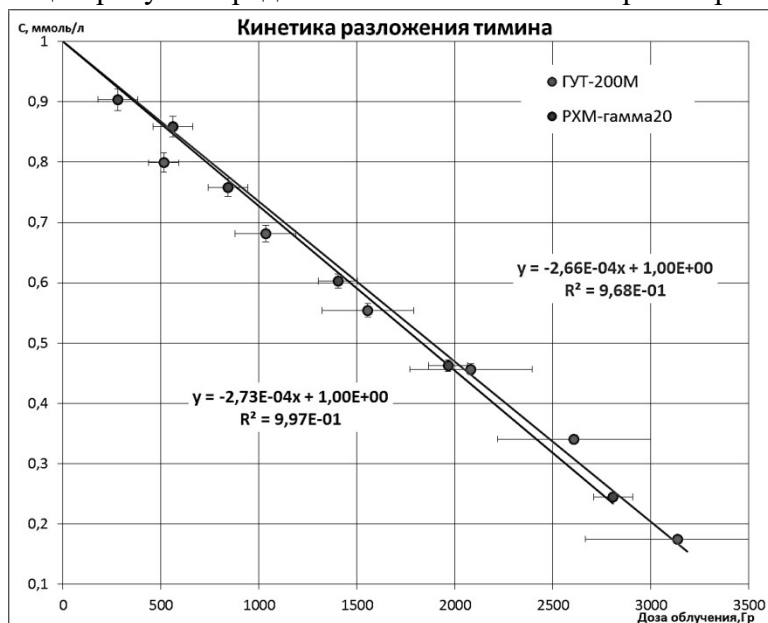
Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Россия, Москва, Миусская пл. 9
absazonov@mail.ru

Интерес к действию ионизирующего излучения на пуриновые и пиримидиновые азотистые основания обусловлен тем, что они являются фрагментами нуклеиновых кислот, а радиолитические превращения последних – важная проблема радиобиологии. Однако результаты исследований радиолитических эффектов при облучении ДНК и РНК в литературе представлены в малом количестве. Исследование механизмов радиолита самих азотистых оснований, нуклеозидов и нуклеотидов также нельзя считать завершённым. В связи с этим целью данной работы было изучение механизма радиолита аэрированного водного раствора тимина под действием γ -излучения ^{60}Co .

Для проведения экспериментов был приготовлен 1 мМ раствор тимина в дважды дистиллированной деионизированной воде. Облучение при 20 °С проводили на установках РХМ- γ -20 (мощность дозы 78 мГр/с) и ГУТ-200М (8 Гр/с). Определение концентрации тимина и продуктов его радиолита в облученных пробах осуществлялось методом ВЭЖХ в варианте с обращенной фазой. Для идентификации продуктов радиолита использовался масс-спектрометрический метод анализа.

С помощью хромато-масс-спектрометрии были идентифицированы шесть основных продуктов радиолита тимина: *цис*- и *транс*-изомеры гликоля тимина ($m/z = 160$), 5-гидрокси-5-метилгидантоин (НУ, $m/z = 130$), 5-гидрокси-5-метилбарбитуровая кислота (ВА, $m/z = 158$), и два изомера гидроксигидроперекиси тимина ($m/z = 176$). Другие продукты, на образование которых указывает ряд менее интенсивных пиков на хроматограммах, однозначно идентифицировать не удалось.

На следующем рисунке представлены кинетические кривые разложения тимина.



Зависимость степени разложения от времени в обоих случаях носит линейный характер, а различие в мощностях дозы более чем в 100 раз оказывает малое влияние на

скорость разложения. Выход разложения (молекул/100эВ) составляет 2,79 для ГУТ-200М и 2,71 для РХМ-γ-20. Несмотря на то, что мощность дозы не влияет на скорость разложения, она оказывает значительное влияние на выход каждого из основных продуктов радиолиза. Так, при увеличении мощности дозы скорость накопления перекисей увеличивается в 2 раза, в отличие от барбитуровой кислоты и гликолей, выход которых уменьшается в 1,5 раза. Это дает возможность уточнить механизм радиолиза тимина на его химической стадии.

На начальном этапе процесса радиолиза тимин (Т) в разбавленном водном растворе взаимодействует исключительно с продуктами радиолиза воды. Продуктами этих реакций являются радикалы ТН и ТОН (радикалы 1-го поколения). Данные реакции протекают быстро, о чем свидетельствуют значения констант скоростей, известные из литературы [1]. Следующим этапом является превращение радикалов ТН и ТОН. В присутствии кислорода его присоединение по свободной валентности – основной процесс, ответственный за исчезновение радикалов 1-го поколения. В результате присоединения образуются радикалы 2-го поколения: ТНО₂ и ТОНО₂. Данные радикалы могут образовывать органические гидроперекиси, отрывая слабо связанный водород у молекул и других радикалов, либо диспропорционировать с образованием стабильных продуктов.

По результатам проведенных нами квантово-химических расчетов было установлено, что энергетически разрешенными оказываются реакции отрыва водорода от радикалов НО₂, а также реакции диспропорционирования радикалов 2-го поколения, представленные в таблице.

Константы скоростей элементарных реакций при радиолизе тимина в аэрированном водном растворе

Реакция	М ⁻¹ ·с ⁻¹	Реакция	М ⁻¹ ·с ⁻¹
ТН+О ₂ →ТНО ₂	4·10 ⁹	2ТОНО ₂ →Т(ОН) ₂ +О ₂ +ТО ₂ *	5·10 ⁵
ТОН+О ₂ →ТОНО ₂ [1]	1.9·10 ⁹	2ТОНО ₂ →ТНО ₂ Н+О ₂ +ТО ₂ *	2·10 ⁵
ТНО ₂ +НО ₂ →ТНО ₂ Н+О ₂	5·10 ⁸	ТНО ₂ +ТОНО ₂ →ТОНО ₂ Н+ТО ₂ *	1·10 ⁸
ТОНО ₂ +НО ₂ →ТОНО ₂ Н+О ₂	2·10 ⁷	ТНО ₂ +ТОНО ₂ →ТНОН+О ₂ +ТО ₂ *	7·10 ⁶
2ТНО ₂ →Т(ОН) ₂ +ТО ₂ *	1·10 ⁹	ТО ₂ *→Т+О ₂	9.75·10 ⁸
2ТНО ₂ →ТНО ₂ Н+ТО ₂ *	1·10 ⁹	ТО ₂ *→НУ+СО	6·10 ⁷
2ТНО ₂ →ТН ₂ +О ₂ +ТО ₂ *	1·10 ⁹	ТО ₂ *→ВА	6·10 ⁸
2ТОНО ₂ →Т(О ₂ Н) ₂ +ТО ₂ *	1·10 ⁵	ТО ₂ *→формилпирувилмочевина	6·10 ⁸

На основании полученных экспериментальных данных проводили теоретический расчет выхода продуктов радиолиза в системе с помощью программы «Radolysis-Organic», написанной в MathCad. Математическая модель радиолиза была подробно описана ранее [2]. Значения констант скоростей (представлены в таблице) подбирались с тем, чтобы наилучшим образом воспроизвести результаты настоящей работы. В результате такого подбора удастся воспроизвести все особенности скоростей накопления продуктов, линейную зависимость степени разложения тимина от дозы, а также слабую ее зависимость от мощности дозы.

Литература

1. L.M. Theard, F.C. Peterson, L.S. Myers, Jr. Nanosecond Pulse Radiolysis Studies of Aqueous Thymine Solutions. – J. Phys. Chem. 75 (1971), no. 25, pp. 3815-3821.
2. И.А. Сластенко, А.Б. Сазонов, Радиолиз тимина в водном растворе под действием рентгеновских и гамма-лучей. – Химия высоких энергий (2015), с.308-313

ПОДБОР ОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Е.В. Широкова, С.С. Широков, А.Л. Котов

*АО ВНИИНМ имени академика А.А.Бочвара,
123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а; e-mail: elen-na@mail.ru*

В результате дезактивации изделий из металлического бериллия образуются низкоактивные ЖРО состава $\text{HNO}_3 \sim 5\%$, U(VI) (в виде $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$), Be(II) (в виде BeF_2). Для возможности многократного использования растворов в процессе дезактивации и уменьшения количества, образующихся ЖРО, их необходимо периодически освобождать от радионуклидов, в данном случае от урана.

В работе показаны результаты исследований процесса сорбционного извлечения урана из бериллийсодержащих растворов. Для данных растворов применяемый сорбент должен обладать высокой селективностью, высокой емкостью и достаточно быстрой кинетикой. В работе исследовано 4 синтетических ионообменника: Ку-2, СФ-5, КБ-4 и ФОР-ТВЭКС. Для выбора сорбента была определена их статическая обменная емкость при 40-минутном контакте с раствором состава $5\% \text{HNO}_3$, $0,2\% \text{NaF}$, $\text{Be}^{2+} \sim 100 \text{ мг/л}$, $\text{U}^{6+} \sim 30 \text{ мг/л}$ при соотношении смола/раствор = 1/50 в присутствии $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ для подавления иона F^- и без него.

После сравнения сорбентов видно, что по значению обменной емкости сорбент ФОР-ТВЭКС значительно превосходит остальные сорбенты, при этом сорбция Be из раствора практически не происходит, а присутствие $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ не сказывается на сорбционной способности ФОР-ТВЭКС по отношению к U . Для дальнейших исследований был выбран сорбент ФОР-ТВЭКС, сочетающий в себе свойства сорбента и экстрагента и представляющий собой продукт сополимеризации стирола с дивинилбензолом в присутствии разнорадикального фосфиноксида $[\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2]\text{P} = 0$ (ФОР) с массовой долей 50%.

Физико-химические характеристики сорбента, к которым относятся размер зерен, удельный вес, насыпной вес, порозность слоя сорбента имеют большое значение для эффективности осуществления процесса сорбции радионуклидов из растворов. Кроме того, такие характеристики сорбента, как распределение частиц по диаметру (т.е. гранулометрический состав), средний диаметр и плотность частиц определяют гидродинамику ионообменного аппарата. Для определения оптимального варианта фракции сорбента были изучены три фракционные группы: крупная - 1,25-0,4 мм; средняя - 0,4-0,25 мм; мелкая - 0,2-0,1 мм. Поверхность средней и мелкой фракции значительно превосходит поверхность крупной фракции, что должно сказаться на емкости и обменной способности партий сорбента. Важно также, что удельный вес сухого сорбента близок к удельному весу воды, что должно быть учтено при использовании сорбента. Одной из основных характеристик процесса сорбции является скорость достижения равновесного состояния в конкретной системе смола – раствор. Кинетическая кривая для сорбента ФОР-ТВЭКС фракции 0,25-0,1 мм при соотношении Т/Ж = 1/300, полученная в процессе сорбции урана из раствора состава $\text{U} - 100 \text{ мг/л}$, $\text{Be} - 100 \text{ мг/л}$, $\text{HNO}_3 - 5\%$, $\text{NaF} - 0,2\%$, показала, что равновесие в данном растворе на сорбенте ФОР-ТВЭКС достигается за 60 мин. Для определения функциональной зависимости количества урана, поглощенного сорбентом от концентрации его в растворе при температуре 20°C снята кривая сорбционного равновесия (изотерма сорбции) для средней фракции 0,4 – 0,25 мм. Полученная кривая имеет выпуклую форму и характеризуется высоким коэффициентом распределения компонента между раствором и сорбентом в пределах $6,7 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^2$. Исходя из данной кривой, для извлечения урана из исследованного раствора до

насыщения сорбента ~25 мг/г требуется 3-4 теоретических ступени контакта, что может быть реализовано в противоточных пульсационных колоннах с транспортирующей пульсацией. Максимальная равновесная концентрация урана в сорбенте по данным кривой равновесия близка к 30 мг/г, что и было принято для дальнейших расчетов.

При промышленном использовании сорбционной технологии важным показателем сорбента является его динамическая (ДОЕ) и полная динамическая (ПДОЕ) обменная емкость, определяемая в условиях протока рабочего раствора через слой сорбента. Для определения динамической обменной емкости сняты выходные кривые сорбции при протоке раствора состава 5% HNO_3 , 0,2% NaF , Be - 100 мг/л, U - 100 мг/л через слой сорбента в колонке диаметром 6,5 мм и высотой 50-70 мм в зависимости от гранулометрического состава сорбента. Выходные кривые динамической сорбции показывают объем раствора, который может быть пропущен через данный объем сорбента до достижения на выходе предельно допустимых концентраций, что является основной информацией для расчета промышленных аппаратов.

Для получения кривой динамической сорбции для мелкой фракции сорбента раствор подавался в колонку с рекомендуемой для сорбционных фильтров удельной нагрузкой, равной 4 к.о./ч, где к.о. - колоночный объем (объем слоя смолы в колонке). В данном случае, к.о. = 1, 7 мл. До появления урана в выходящем растворе пропущено 470 мл (280 к.о.), до полного насыщения сорбента радионуклидом - 600 мл (360 к.о.). Видно, что в данных условиях получена почти прямая форма фронта выходной кривой, при этом величина ДОЕ = 60 мг/г близка к значению полной обменной емкости ПДОЕ = 70 мг/г. Однако, в промышленных условиях применение мелкой фракции сорбента затруднительно, т.к. требует наличия сложной дренажной системы для предотвращения уноса сорбента и не допускает повышенных удельных нагрузок по раствору. Для приближения к интенсивным режимам эксплуатации была снята кривая динамической сорбции для сорбента крупностью 0,4-0,25 мм при высокой скорости протока обрабатываемого раствора, равной, в среднем, 45 к.о./ч. В этом случае к.о. = 2,2 мл. Несмотря на высокую скорость протекания раствора при использовании сорбента средней крупности, количество пропущенного раствора «до проскока», выраженное в к.о., его значение оказалось близким, к полученному значению на медленном режиме и мелкой фракции (230 к.о. вместо 270 к.о.). Отличием «интенсивного» режима на средней фракции сорбента оказалось большее размывание кривой и значительное отличие величины ДОЕ (38 мг/г) от значения ПДОЕ (66 мг/г). Однако, при периодическом режиме проведения процесса с использованием установки состоящей из двух колонок, с насыщением сорбента до полной обменной емкости, это не имеет большого значения, т.к. компенсируется высокой линейной скоростью движения раствора. Сорбент, насыщенный ураном, должен быть регенерирован для повторного использования. Для регенерации насыщенного до 66 мг/г сорбента фракции 0,4-0,25 мм использовался 5% раствор $(\text{Na})_2\text{CO}_3$, пропускаемый через сорбент со скоростью 12 к.о./ч. По данным кривой регенерации сорбента, максимальное содержание урана в регенерате достигнуто после пропуска 3 к.о. раствора $(\text{Na})_2\text{CO}_3$, а для регенерации сорбента, достаточной для проведения следующего сорбционного цикла, требуется 10-15 к.о. десорбирующего раствора.

Полученные данные позволяют произвести расчеты аппаратного оформления сорбционного передела при переработке растворов сложного солевого состава после дезактивации металлических изделий, загрязненных ураном.

**БОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ
ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ ВВЭР****М.В. Скворцов,¹ С.В. Стефановский²**¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 г.

Москва, Миусская пл., д.9, Тел.: (499) 978-85-20. E-mail: priem@muctr.ru

²Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4; тел.: (495) 954-86-73;

e-mail: serge.stefanovsky@yandex.com

В настоящее время к наиболее эффективным методам утилизации высокоактивных отходов (ВАО) относится их остекловывание. В связи с этим во всем мире разрабатываются составы стёкол, отвечающих ряду требований обеспечивающих безопасное хранение РАО [1]. Для остекловывания (ВАО) от переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) АЭС с реакторами типа ВВЭР (табл. 1) перспективны боросиликатные стекла.

Составы ВАО (в пересчете на оксиды, масс.%): Na₂O – 14.84; Rb₂O – 0.37; SrO – 3.76; Y₂O₃ – 1.77; ZrO₂ – 8.42; MoO₃ – 1.15; TcO₂ – 2.84 (MnO₂); RuO₂ – 0.11; Rh₂O₃ – 0.02 (RuO₂); PdO – 5.23 (RuO₂); Ag₂O – 0.27; CdO – 0.23; SnO₂ – 0.05; Cs₂O – 8.14; TeO₂ – 1.85; SeO₂ – 0.34; BaO – 5.84; Nd₂O₃ – 35.12; Fe₂O₃ – 1.16; Cr₂O₃ – 3.29; NiO – 0.52; UO₃ – 2.78; PuO₂ – 0.05 (CeO₂); NpO₂ – 0.03 (CeO₂); Am₂O₃ – 1.82 (Gd₂O₃) (в скобках – оксиды-имитаторы ВАО) и стеклообразующих добавок приведены в табл. 1.

Табл. 1. Составы боросиликатных стекол.

оксиды	Содержание оксидов имитатора ВАО, масс.%			
ВАО	20,00	25,00	30,00	35,00
Na ₂ O	10,96	11,20	11,44	11,68
K ₂ O	5,60	5,25	4,90	4,55
B ₂ O ₃	12,00	11,25	10,50	9,75
SiO ₂	48,00	45,00	42,00	39,00
Fe ₂ O ₃	3,44	2,30	1,16	0,02

По данным рентгенофазового анализа все материалы, полученные закалкой расплавов, были рентгеноаморфны, а электронно-микроскопическое исследование показало их гомогенность (рис. 1). Дальнейшее увеличение концентрации ВАО приводит к образованию кристаллической фазы, тем самым влияя на химическую стойкость стекла. Материалы, содержавшие 30 и 35 масс.% имитатора ВАО, после отжига были двухфазными и состояли из рентгеноаморфной фазы (стекла) и отдельной фазы на основе молибдата натрия, которая обычно образуется в боросиликатных системах при превышении предела растворимости MoO₃ в стекле [1].

ИК спектры стекол с оксидами ВАО (рис. 2) состоят из полос 3400-3600 см⁻¹ и 1570-1670 см⁻¹, типичных для валентных и деформационных колебаний в молекулах структурно-связанной и абсорбированной воды, и полос в диапазоне 400-1450 см⁻¹, обусловленных колебаниями связей в анионном мотиве структурной сетки стекол. Полосы в диапазонах 800-1200 см⁻¹ и 400-550 см⁻¹ в основном относятся, соответственно, к валентным и деформационным колебаниям связей O-Si-O в кремнекислородной сетке стекла [2]. Наличие полос с максимумами около 1400 см⁻¹, 1270 см⁻¹ и 700 см⁻¹ демонстрирует наличие тригонально-координированного бора, преимущественно в составе сложных боратных групп [3].

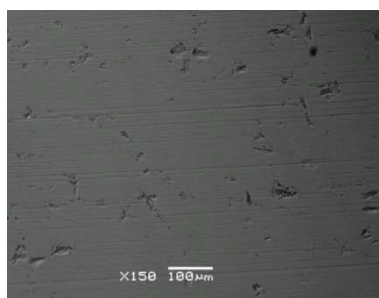


Рис. 1. СЭМ-изображение стекол с 25 масс.% ВАО.

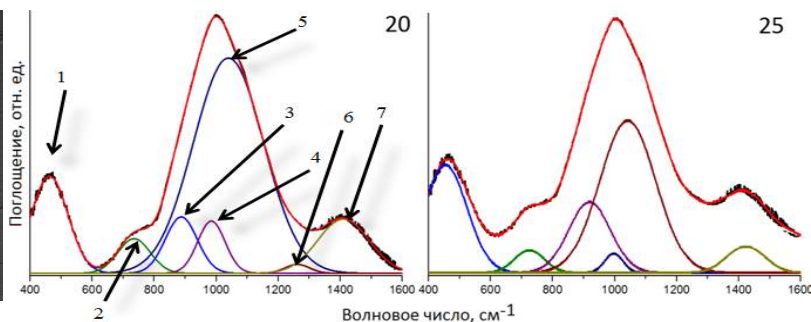


Рис. 2. Компьютерное разложение ИК спектров стекол с 20 и 25 мас с.% оксидов ВАО.

По данным ИК спектроскопии при увеличении содержания имитатора ВАО от 20 до 25 масс.% значения максимумов полос поглощения в диапазонах $850\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ и $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ почти не изменяются, следовательно, остается практически постоянной и степень связности структурной сетки стекла. Более детальный анализ полос колебаний связей в анионном мотиве структурной сетки стекол можно сделать по результатам компьютерного моделирования (рис. 2 и табл. 2). Высокая интенсивность полос колебаний в метасиликатных группах указывает на достаточно высокую степень связности кремнекислородной сетки. Локализация щелочных ионов на Q^2 единицах способствует снижению их выщелачивания. Важную роль играет эффект двух щелочей, который обеспечивается одновременным присутствием в стеклах оксидов натрия и калия. В целом, химическая устойчивость стекол (табл. 3) находится на уровне, типичном для остеклованных ВАО [1].

Табл. 2. Положения максимумов полос колебаний при компьютерном моделировании.

Положение максимума полосы при содержании имитатора ВАО в стекле, масс.%			Отнесение
№ на рис. 2	20	25	
1	462	454	δSiO_4
2	735	724	$\nu_s \text{Si—O—Si}$, $\delta \text{O—}^{\text{III}}\text{B—O}$
3	887	918	$\nu_s \text{O—Si—O (Q}^1\text{)}$, $\nu_s \text{O—Si—O (Q}^0\text{)}$
4	984	997	$\nu_{as} \text{O—Si—O (Q}^1\text{)}$,
5	1039	1042	$\nu_{as} \text{O—Si—O (Q}^2\text{)}$, $\nu_{as} \text{Si—O—Si}$
6	1261	-	$\nu_{as}' \text{O—}^{\text{III}}\text{B—O}$
7	1410	1423	$\nu_{as} \text{O—}^{\text{III}}\text{B—O}$

Табл. 3. Нормированные выходы элементов, г/м^2 , по методике РСТ (90°C , 7 сут.)

Оксиды ВАО	В	Na	Si
20	0.83	0.88	0.30
25	0.44	0.46	0.18

Литература

1. I.W. Donald. Waste Immobilisation in Glass and Ceramic Based Hosts. Wiley, Chichester, 2010.
2. В.Н. Анфилов, В.Н. Быков, А.А. Осипов. Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 357 с.
3. В.А. Колесова // Физ. и хим. стекла. 1986. Т.12, №1. С. 4-13.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЭКСТРАГЕНТА НА ОСНОВЕ КМФО ВО ФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОНАХ

Скворцов И.В., Родин А.В., Белова Е.В.

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

UNEX - процесс, разработанный сотрудниками Радиового института им В. Г. Хлопина и Айдахской Национальной лаборатории [1], является универсальным экстракционным процессом одновременного извлечения цезия, стронция, РЗ и ТПЭ. В этом процессе используется экстрагент, состоящий из протонированного хлорированного дикарболида кобальта (ХДК), полиэтиленгликоля (PEG-400) и дифенил-N,N-ди-н-бутилкарбамоилметилфосфина оксида (КМФО) в инертном полярном разбавителе. Первоначально было предложено и успешно использовалась в качестве разбавителя для этого процесса смесь нитробензола и четыреххлористого углерода [2,3]. Из-за высокой токсичности, растворимости в водных растворах и легковоспламеняемости нитробензола, использование было прекращено, и были предложены и испытаны ряд фторированных разбавителей, таких как м-нитробензотрифторид, бис-тетрафторпропокси эфир диэтиленгликоля [4], фенил трифторметил сульфон [1] и т.д. Фенил трифторметилсульфон (CF₃С₆H₅SO₂, FS-13) был выбран в качестве подходящего полярного разбавителя для этого процесса.

Пожаровзрывобезопасность экстракционных систем, применяемых на объектах ядерного топливного цикла, во многом определяется их термической и радиационной устойчивостью в условиях осуществления технологического процесса. При этом, обеспечение термической устойчивости связано с выявлением и предотвращением нежелательных взаимодействий между компонентами системы при повышенных температурах. Это относится и к экстракционным процессам фракционирования высокоактивных радиоактивных отходов, включая UNEX-процесс.

Целью исследования было изучение характеристик двухфазных систем: разбавитель ФС-13- водный раствор 14 моль/л HNO₃ и 0,02 моль/л КМФО и ФС-13 - водный раствор 14 моль/л HNO₃ при температурах автоклава 170°C и 200°C. Все образцы облучены на электронном ускорителе при мощности дозы 10 кГр/час до интегральных доз 0,1; 0,5 и 1 МГр. Для исследования термической стабильности систем в условиях обеспечения постоянной скорости нагрева использовали установку, содержащую программатор скорости нагрева и управляющий компьютер. При проведении данных экспериментов скорость подъема температуры составляла 1 град/мин.

Нагревание двухфазных экстракционных систем в открытых системах, несмотря на значительное содержание окислителя, в условиях проведения испытаний, не вызывает интенсивное автокаталитическое окисление. Облучение образцов разбавителя ФС-13 и экстракционной смеси КМФО в ФС-13 до дозы 1 МГр не оказывает негативного влияния на удельное газовыделение в процессе взаимодействия с концентрированной азотной кислотой в изобарных условиях, что положительно отражается на возможности обеспечения взрывобезопасности при переработке ОЯТ.

В закрытых системах при контакте разбавителя ФС-13 и экстракционной смеси с 14 моль/л азотной кислотой протекают окислительные процессы, сопровождающиеся газовыделением, которые не носят ярко-выраженный автокаталитический характер, что

подтверждается данными по изменению температуры органической фазы и давления в процессе нагрева исследуемых образцов в автоклаве. Добавка в 0,02 моль/л КМФО не приводит к значительному снижению термической стабильности экстракционной смеси при $T=200^{\circ}\text{C}$ относительно разбавителя ФС-13 при контакте с 14 моль/л азотной кислотой. Разница в максимально достигаемом давлении не превышает 15-20 %, взаимодействие не протекает в режиме теплового взрыва.

В процессе взаимодействия разбавителя ФС-13 с 14 моль/л азотной кислотой образуются продукты бензольного кольца, однако суммарное количество образующихся нитросоединений в условиях проведения изобарного эксперимента как для необлученного, так и для облученного до дозы 0,5 МГр разбавителя, ФС-13 не превышает 2 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

Литература

1. Romanovskiy VN, Smirnov IV, Babain VA, Todd TA, Herbst RS, Law JD, Brewer KN (2001) The universal solvent extraction (UNEX) process I. Development of the UNEX process solvent for the separation of cesium, strontium, and the actinides from acidic radioactive waste. *Solvent Extr Ion Exch* 19:1–21. doi: [10.1081/SEI-100001370](https://doi.org/10.1081/SEI-100001370)
2. Rais J, Selucky P, Kyrs MJ (1976) Extraction of alkali metals into nitrobenzene in the presence of univalent polyhedral borate anions. *Inorg Nucl Chem* 38:1376
3. Luther TA, Herbst RS, Peterman DR, Tillotson RD, Garn TG, Babain VA, Smirnov IV, Stoyanov ES, Antonov NG (2006) Some aspects of fundamental chemistry of the universal extraction (UNEX) process for the simultaneous separation of major radionuclides (cesium, strontium, actinides, and lanthanides) from radioactive wastes. *J Radioanal Nucl Chem* 267:603–613. doi: [10.1007/s10967-006-0114-9](https://doi.org/10.1007/s10967-006-0114-9).
4. Babain VA, Shadrin AYu, Lazarev LN, Kiseleva RN (1993) Extraction of cesium and strontium by solutions of chlorinated cobalt dicarbollide in diethylene glycol bis(tetrafluoropropyl) ether. *Radiokhimiya* 35:81

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФЕРРИЦИАНИД-ИОНА ВОДОРОДОМ НА НАНОЧАСТИЦАХ ПАЛЛАДИЯ

Р.Д. Соловов¹, Н.В. Абрамчук², Е.Е. Якимова², Е.В. Абхалимов¹

¹ ИФХЭ РАН, лаборатория радиационно-химических превращений материалов,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

² МИРЭА, Московский Технологический Университет, Россия, Москва, проспект
Вернадского, д. 86
roman_solovov@mail.ru, +79150277931

Металлы в наноразмерном состоянии обладают особыми каталитическими свойствами по сравнению с массивным металлом. Данную их особенность активно изучают в последнее время на примере различных реакций. Цель данной работы заключалась в изучении особенностей протекания каталитических реакций в присутствии наночастиц Pd в качестве катализатора.

Наночастицы палладия были получены фотохимическим методом при облучении ксеноновой лампой раствора Pd(II) и стабилизатора полиакрилата натрия. Их каталитическая активность изучена на примере модельной реакции восстановления гексацианоферрата(III) калия (далее феррицианид калия) водородом. Водород использовался в качестве «химически чистого» восстановителя, не привносящего в систему сложных продуктов реакции и не отравляющего катализатор. В результате исследования кинетики данного процесса, изучалось влияние на процесс восстановления различных факторов, таких как перемешивание, кислотность раствора, давление водорода над раствором и количество катализатора.

Обнаружено, что как изменение рН среды (в интервале от 3 до 11), так и перемешивание раствора не оказывает существенного влияния на константу скорости реакции восстановления феррицианид-иона. Данные явления предположительно можно связать с протеканием процесса не в диффузионной области. Именно в таком случае, лимитирующей стадией не будут являться внутренняя или внешняя диффузии. Кроме того, показано, что скорость реакции линейно зависит, как от давления водорода, так и от количества добавленных наночастиц, что объясняется первым порядком по водороду и прямой пропорциональностью активной поверхности катализатора. Также было обнаружено, что предварительное насыщение золя палладия водородом приводит к значительному ускорению процесса восстановления феррицианид-иона. Такой результат может быть связан с тем, что во время насыщения золя водородом на поверхности НЧ происходит обратимая диссоциативная адсорбция и образование связи $H \cdots Pd_{НЧ}$. Это в значительной степени и увеличивает скорость реакции восстановления феррицианид-ионов водородом. В ранних работах предполагалось [1], что процесс диссоциативной адсорбции водорода на поверхности металла – практически безактивационный процесс. Данное предположение подтверждается отсутствием зависимости скорости наблюдаемого процесса от температуры.

Литература

1. J. E. Lennard-Jones, Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces., Transactions of the Faraday Society 28 (1932) 0333.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-02068 А)

ВЛИЯНИЕ БИОУГЛЯ НА ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЕГО БИОЛОГИЧЕСКУЮ ДОСТУПНОСТЬ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПОЧВАХ

Е.В. Войникова, М.В. Попеня

*220030, пр. Независимости, 4, Минск, Республика Беларусь,
Белорусский государственный университет, grehem@mail.ru*

В настоящее время биоуголь считают одним из наиболее перспективных видов удобрений, способных улучшать качество низкоплодородных почв. Биоуголь способен улучшать структуру почв, задерживать в почве влагу, предотвращать вымывание удобрений, накапливая элементы питания в формах, доступных для корневой системы растений. Однако до сих пор нет достоверной информации, как под действием биоугля изменяется физико-химическое состояние, миграционная способность и биологическая доступность присутствующих в почве радиоактивных элементов природного и антропогенного происхождения.

Настоящая работа посвящена изучению влияния биоугля на формы нахождения в почве урана естественной природы и поступающего из антропогенных источников (например, при внесении минеральных удобрений), которые определяют его подвижность и биологическую доступность сельскохозяйственным растениям.

Объектами исследования являлись образцы (0–20)-см слоев песчаных и супесчаных разновидностей почв дерново-подзолистого типа и биоуголь из отходов древесины дуба, ясеня, граба и березы.

Запас урана в обменной и подвижной формах в почвах определяли методом химического фракционирования с использованием 1 моль/дм³ растворов ацетата аммония (рН почвенной среды) и ацетатного буфера (рН 4,6) после выдерживания образцов почв с добавками биоугля от 1 до 5 мас. % в течение 1–6 месяцев при температуре $(18 \pm 2)^\circ\text{C}$ и влажности $(70 \pm 5)\%$. Для контроля использовали образцы почв без биоугля, которые выдерживали в таких же условиях.

Содержание урана в пробах определяли посредством радиохимического анализа с идентификацией радионуклидов альфа-спектрометром SOLOIST U0450 фирмы EG&G ORTEC. Концентрации Са и К в пробах устанавливались методом атомно-адсорбционной спектрометрии (ZEE nit 700, пламя смеси газов ацетилен – воздух).

По стандартным методикам устанавливали характеристики почв и биоугля: общее содержание органических компонентов (ОК), полную влагоемкость (ПВ), pH_{KCl} суспензии образца в растворе 1 моль/дм³ KCl, содержание Са и К в обменной форме в расчете на абсолютно сухое вещество при рН, соответствующем $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ почвенной среды ($\text{Me}_{\text{обм}}$) и удельную активность по $^{234+238}\text{U}$ (A_{U}) устанавливали по стандартным методикам. Песчаная почва: ОВ — 2,0 %, ПВ — 37 %, $\text{K}_{\text{обм}}$ — 69 мг/кг, $\text{Ca}_{\text{обм}}$ — 350 мг/кг, pH_{KCl} — 4,6, удельная активность по $^{234+238}\text{U}$ (A_{U}) — 8,9 Бк/кг. Супесчаная почва: ОВ — 3,5 %, ПВ 40 %, $\text{K}_{\text{обм}}$ — 250 мг/кг, $\text{Ca}_{\text{обм}}$ — 1 410 мг/кг, pH_{KCl} — 5,8, A_{U} — 11,5 Бк/кг. Биоуголь: pH_{KCl} — 8,5, ПВ — 310 %, общее содержание К — 2 850 мг/кг, Са — 2 830 мг/кг, A_{U} — 0,17 Бк/кг абсолютно сухого образца.

Установлено, что добавление биоугля в почвенные образцы способствовало уменьшению относительного содержания в почвах урана в обменной (обратимо сорбированной) форме по сравнению с контрольными образцами. Это отчетливо проявилось уже через месяц после внесения биоугля в почвы. Эффект достигал максимального уровня через 2 месяца после добавления биоугля и был наиболее ярко

выражен при дозах биоугля 3 и 5 мас. %. Полученные данные по изменению содержания в почвах урана в обменной форме ($U_{обм}$) в разные сроки после внесения биоугля в дозах от 1–5 мас.% приведены на рисунке 1.

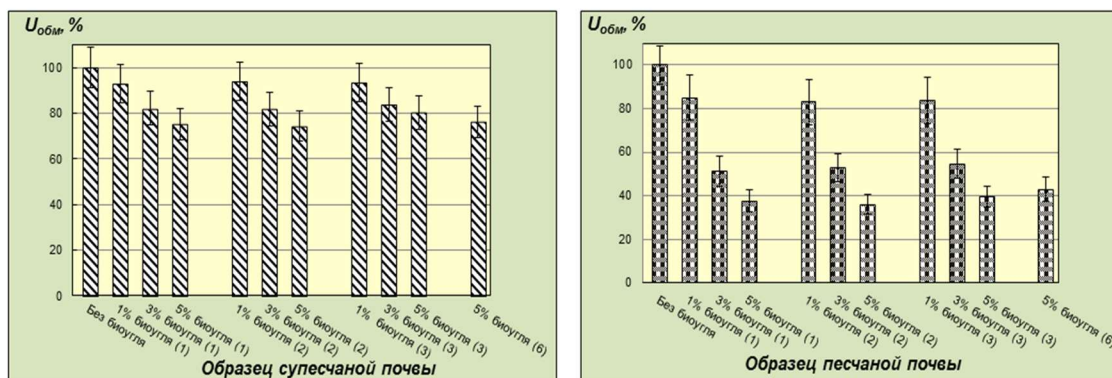


Рисунок 1 – Изменение запаса урана в обменной форме ($U_{обм}$, %) в образцах супесчаной и песчаной почв через 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 6 месяцев (6) после внесения биоугля

1 %-ная доза не оказала заметного влияния на запас в почвах урана в обменной и подвижной формах. Через 2 месяца после внесения 3-5 мас. % биоугля в супесчаную почву содержания урана в обменной форме сократилось и составило 18–26 %, а в песчаной почве — 47–64 %.

Влияние биоугля на запас урана в обменной форме в большей степени проявилось в более кислой песчаной почве по сравнению с супесчаной.

Относительное изменение запаса урана в подвижной форме в почвах после внесения биоугля отражено на рисунке 2.

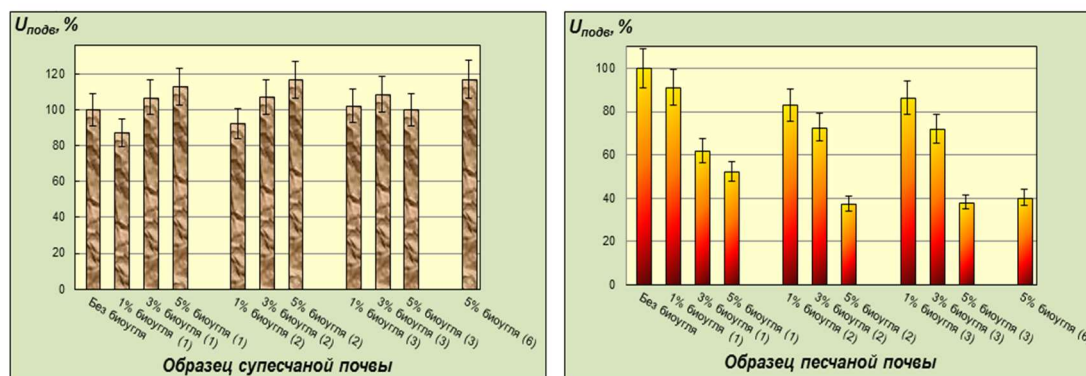


Рисунок 2 – Изменение запаса урана в подвижной форме ($U_{подв}$, %) в образцах супесчаной и песчаной почв через 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 6 месяцев (6) после внесения биоугля

Внесение в почвы до 5 % биоугля существенно не повлияло на запас урана в подвижной форме в супесчаной почве. Добавление 3 и 5 вес. % биоугля привело к снижению содержания урана в подвижной форме в песчаной почве на 27 и 62% соответственно.

Таким образом, в условиях, благоприятных для выращивания сельскохозяйственных культур, существенно уменьшить запас урана в формах, определяющих его подвижность и биологическую доступность можно внесением биоугля в песчаные почвы в дозах 3–5 мас. %, а в супесчаные — 3 мас. % биоугля. Полученные данные имеют важное практическое значение, так как они позволяют снизить биологическую доступность урана сельскохозяйственным культурам.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЛЬТРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА В УСЛОВИЯХ РАДИОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Ю.А. Занора, С.В. Степанов

ФГУП «ПО «Маяк», 456780, Челябинская обл., г. Озерск, ул. Ленина, д.31,
yurazan@gmail.com

Исследованы физико-химические характеристики материала ФПСФ с целью использования его на узлах очистки вентиляционных выбросов заводов ФГУП «ПО «Маяк», с учетом возможности эксплуатации фильтров при повышенных температурах. В процессе проведения исследований, характеристики нового материала изучались в сравнении с аналогичными показателями широко используемых материалов ФПП и ФПА.

Таблица 1 - Механические характеристики материалов при растяжении

Материал	Механические характеристики			
	с подложкой		без подложки	
	Разрывная нагрузка, Н	Удлинение при разрыве, %	Разрывная нагрузка, Н	Удлинение при разрыве, %
ФПП	91±6	6,6±0,5	5,0±0,4	21,2±1,6
ФПА	85±4	6,0±0,6	4,1±0,4	43,8±6,8
ФПСФ	81±3	5,4±0,4	5,6±0,2	41,4±1,9

Результаты испытаний образцов материалов показали, что разрывная нагрузка фильтрующей ткани ФПСФ составляет не более 10 % от разрывной нагрузки марлевой подложки и, практически, не влияет на механическую прочность.

Таблица 2 - Коэффициенты проницаемости фильтрующих материалов по стандартному масляному туману, $K_n \cdot 10^{-3}\%$.

Марка материала	Количество слоев материала			
	1	2	3	4
ФПСФ	6,0±2,0	3,0±1,0	1,0±0,1	1,0±0,1
ФПП	3,0±1,0	1,1±0,2	1,0±0,1	1,0±0,1
ФПА	100,0±50,0	4,0±1,0	2,7±0,5	2,0±0,1

Результаты, представленные в таблице 2, свидетельствуют, что материал ФПСФ обеспечивает более высокую степень очистки, чем ткань ФПА, что, по-видимому, связано с наличием на его поверхности электростатического заряда.

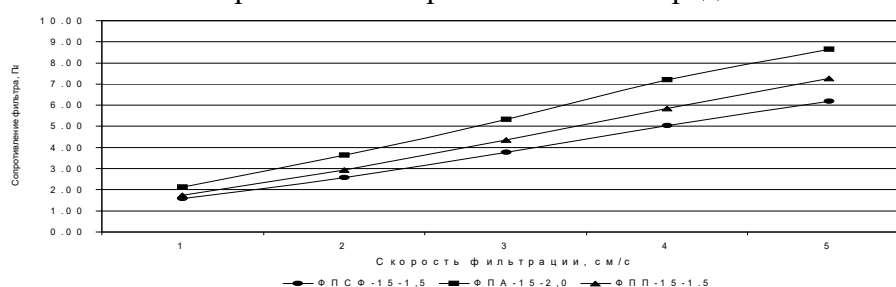


Рисунок 1 – Зависимость аэродинамического сопротивления материалов от скорости фильтрации

Как видно из рисунка 1, материал ФПСФ имеет самое низкое аэродинамическое сопротивление. Результаты определения химической стойкости исследуемых материалов в веществах, наиболее часто присутствующих в газоаэрозольных выбросах предприятия, показали, что ткань ФПСФ во всех случаях, кроме бензола, показывает удовлетворительную химическую стойкость.

Таблица 3 - Коэффициент проницаемости испытуемых материалов по стандартному масляному туману после облучения, %.

Материал	Эквивалентное время облучения 5 Ки Cs-137, лет					
	0,0	0,36	0,7	1,2	5,0	10,7
ФПСФ	0,006±0,001	0,16±0,05	0,20±0,09	0,21±0,05	0,22±0,03	0,80±0,20
ФПП	0,0018±0,0001	0,12±0,04	0,15±0,02	0,14±0,03	0,15±0,05	0,15±0,02
ФПА	0,10±0,05	0,10±0,03	0,11±0,02	0,10±0,03	0,11±0,05	0,14±0,05

В процессе исследований показано, что некоторое увеличение значений коэффициента проницаемости материала ФПСФ после облучения, по-видимому, связано со “стеканием” электростатического заряда и деструкцией ткани под воздействием ионизирующего излучения.

Таблица 4 - Коэффициент очистки испытуемых материалов по радиоактивным аэрозолям (испытания на радиохимическом производстве)

Материал	Объемная активность бета-активных аэрозолей, $\times 10^{-12}$ Ки/л		Коэффициент очистки
	до материала	после материала	
ФПА	1,6±0,6	0,10±0,05	20±6
ФПП	2,8±1,6	0,06±0,02	48±14
ФПСФ	1,4±0,5	0,19±0,09	10±2

Исследование характеристик фильтрующих материалов показало, что:

1. Ткань ФПСФ на основе полисульфона обладает достаточной прочностью и удлинением при разрыве, не уступая традиционно используемым материалам;
2. Наблюдается увеличение значений коэффициента проницаемости материала ФПСФ после облучения;
3. Ткань ФПСФ наиболее устойчива в агрессивных средах в сравнении с материалом ФПА;
4. В процессе терморазложения образца материала ФПСФ структурные изменения в нём обнаружены при температуре 130 °С.

Производственные испытания фильтра Д-13У, снаряженного материалом ФПСФ, показали, что по эффективности очистки воздуха он не уступает штатному фильтру Д-13У (ФПП) и обеспечивает на выходе более низкую концентрацию радиоактивных аэрозолей, чем контрольный фильтр. На основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод о том, что фильтрующий материал марки ФПСФ по своим характеристикам не уступает тканям ФПА и ФПП и может быть использован для снаряжения фильтров Петрянова, используемых в условиях радиохимических производств.

Литература

1. ТУ 2568-411-05795731-2008. Материал фильтрующий ФПП-15. Технические условия.
2. ТУ 6-16-2334-79. Материал фильтрующий ФПА-15-2,0. Технические условия.
3. ТУ 2568-003-54875427-2005. Материалы полимерные волокнистые фильтрующие ФПСФ-15 из полисульфона.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО И КИСЛОТНО- МОДИФИЦИРОВАННОГО ТАГАНСКОГО БЕНТОНИТА, ИСПОЛЪЗУЕМОГО В КАЧЕСТВЕ БАРЬЕРА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ РАО

**В.О. Жаркова¹, Е.А. Тюпина^{1,2}, Я.Ю. Ершова³, В.В. Крупская⁴,
Е.В. Захарова³**

¹ 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

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

e-mail: v.zarkova11@gmail.com

² 115409, Москва, Каширское ш., 31.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

³ 117342, Москва, Обручева ул., д. 40

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

⁴ 119017, Москва, Старомонетный пер., 35

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии,
Москва, Россия

Бентонитовые глины, состоящие на 70–90% из слоистого минерала монтмориллонита, и смеси с бентонитовой глиной рассматриваются в качестве буферов, засыпок и для герметизации почти во всех программах по захоронению радиоактивных отходов в мире. Бентонитовые глины обладают высокой адсорбционной и катионообменной способностью, которая превышает подобные показатели у других природных сорбентов, что обусловлено специфическим строением каркаса кристаллической решетки и развитой межфазной поверхностью [1–3]. Однако следует ожидать, что сорбционные характеристики бентонитовых глин будут определяться геолого-геохимическими условиями в зоне размещения хранилищ, а также тем, в каком виде ионы радионуклидов сорбируются на поверхности исследуемых глин и самим механизмом удерживания их внутри структуры. К тому же в течение времени захоронения радиоактивных отходов, бентонитовые глины инженерных барьеров могут испытывать термохимическое воздействие, которое приведет к изменению их сорбционных свойств.

В настоящей работе представлено исследование поверхностных (площадь удельной поверхности ($S_{уд}$), емкость катионного обмена (ЕКО)) и сорбционных свойств (на примере радионуклидов ^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{241}Am) на природных и кислотномодифицированных бентонитовых глинах Таганского месторождения (Казахстан), в которых содержание монтмориллонита составляет более 90% [4]. Кислотную модификацию глин проводили при температуре 90°C в 13 М азотной кислоте в течение 5 часов при непрерывном перемешивании с целью имитации термохимического воздействия отходов на бентонитовый барьер в случае нагрева и разгерметизации канистры.

Измерение удельной поверхности образцов проводили на установке Quadrasorb SI/Kr, при температуре жидкого азота (77,35 К). Адсорбатом служил азот с чистотой 99,999%, для калибровки объема измерительных ячеек использовался гелий марки 6.0 (99,9999%). Расчет поверхности проводили методом БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0,05 до 0,30. Образцы предварительно сушили в вакууме при 100°C.

ЕКО определяли с использованием красителя метиленового голубого (МГ) в соответствии с ГОСТ 21283-93.

Показано, что площадь удельной поверхности закономерно увеличивается при увеличении времени термохимического воздействия и концентрации азотной кислоты, что обусловлено созданием специфической пористой структуры кислотно-модифицированного монтмориллонита, а емкость катионного обмена уменьшается.

Сорбционные характеристики образцов определяли в статических условиях при соотношении фаз Т:Ж = 1:100. Перед началом опытов в раствор вносили индикаторные количества радионуклидов (моль/л): ^{90}Sr – $1,5 \cdot 10^{-10}$; ^{137}Cs – $1,35 \cdot 10^{-10}$; ^{241}Am – $2,3 \cdot 10^{-10}$ таким образом, чтобы исходная концентрация активного нуклида в растворе составляла до 100 Бк/мл. Рабочие растворы доводили до $\text{pH} = 7,2\text{--}8,0$ водным раствором гидроксида натрия с целью приближения условий эксперимента максимально к реальным условиям захоронения РАО.

При сорбции радионуклидов из водного раствора нитрата натрия с концентрацией 1 г/л характер зависимости степени сорбции от времени контакта фаз одинаков для образцов природной и кислотно-обработанной глины Таганского месторождения, но время достижения равновесия для разных нуклидов отличается. Для ^{90}Sr равновесие устанавливается через 7 суток, для ^{137}Cs – менее, чем за 24 часа, для ^{241}Am – через 14 суток. При этом количество поглощенного в псевдоравновесных условиях америция практически не зависит от типа образца. Для исследованных образцов глин характерна высокая сорбционная способность по отношению к ^{137}Cs (степень сорбции более 90%) и ^{241}Am (степень сорбции более 80%). Для ^{90}Sr сорбционные показатели ниже.

По результатам селективного выщелачивания была проведена оценка содержания радионуклидов ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{241}Am , находящихся в определенных физико-химических формах на породах.

Литература

1. Борисков Д.Е. // Изучение сорбционных свойств бентонитовых глин. Научно-практическая конференция МГУТУ. 2012.
2. Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. и др. Природные сорбенты СССР. М.: Недра. 1990. 208 с.
3. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата: Наука. 1986. 168 с.
4. Дроздов В.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. 2001. Т.42. № 1. С.129-138

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 16-17-10270 «Стабильность буферных свойств бентонитовых барьерных систем при их эксплуатации для изоляции захоронений радиоактивных отходов».

**СЕКЦИЯ
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

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

*Ученый секретарь –
к.х.н. Г.М. Корначева*

МЕХАНИЗМ САМООРГАНИЗАЦИИ УПОРЯДОЧЕННЫХ ДОМЕНОВ В ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ В МУЛЬТИСЛОЙНЫХ МЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

**В.В. Александрова^{1,2}, С.А. Акимов^{1,2}, П.И. Кузьмин¹,
Т.Р. Галимзянов^{1,2}**

¹ Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5; e-mail: gal_timur@yahoo.com

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119991, Москва, Ленинский проспект, д.4

Липидные мембраны являются неотъемлемой частью живых клеток и ответственны за множество жизненно-важных процессов. Такие мембраны способны самопроизвольно собираться в многослойные структуры из-за взаимодействия гидрофобных частей молекул липидов с водой. В биологических системах многократно сложенные мембранные структуры участвуют в аккумуляровании и последующем преобразовании энергии, что обуславливает актуальность исследований этих систем и возможность найти им практическое применение в биомимикрии. В реальных системах мембранные структуры часто имеют неоднородную фазовую структуру: в них можно наблюдать отдельные домены жидко-упорядоченной фазы, имеющие специфические физические и биологические свойства, играющих важную роль во многих клеточных процессах. Задачей нашей работы является изучение поведения ансамбля подобных доменов в мультислойных мембранных системах.

Нами показано, что ключевым фактором, отвечающим за самосборку ансамбля доменов, является энергия упругих деформаций липидной мембраны. Анализ статической конфигурации и флуктуаций мембраны показал, что между жидкоупорядоченными доменами в смежных мембранах действует притяжение. Методами теории упругости жидких кристаллов показано, что статическая конфигурация системы приводит к вкладу в притяжение между доменами, пропорциональному совокупному периметру доменов. В то время учёт тепловых флуктуаций мембраны приводит к энергии, пропорциональной совокупной площади упорядоченных доменов. Кроме того, нами была рассчитана корреляционная длина дальнего взаимодействия доменов в многослойных структурах. В работе найдены зависимости энергий сопряжения доменов от внешних параметров системы. Модель полностью описывает имеющиеся экспериментальные данные, а также позволяет предсказать энергию взаимодействия жидкоупорядоченных доменов. Таким образом, нами был найден и описан механизм сопряжения доменов в периодических слоистых неоднородных структурах, основанный на фундаментальных физических принципах и применимый для широкого спектра объектов.

ВЛИЯНИЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ НА ФОТОДИНАМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ТЕТРА(4-СУЛЬФОФЕНИЛ) ПОРФИРИНА НА БИСЛОЙНОЙ ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЕ

А.Н. Гаврильчик¹, В.С. Соколов¹

¹ *Лаборатория биоелектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5; e-mail: anna.n.gavrilchik@gmail.com*

Метод фотодинамической терапии основан на способности фотосенсибилизаторов (ФС) генерировать при освещении химически активный синглетный кислород, который окисляет компоненты мембраны, что приводит к смерти клетки. Для тестирования фотодинамической активности ФС была использована простейшая модель клеточной мембраны, бислойная липидная мембрана (БЛМ), с адсорбированными на ней молекулами-мишенями синглетного кислорода, di-4-ANEPPS. Адсорбция и разрушение молекул на мембране приводили к изменению потенциала на границе вода/мембрана, регистрируемого методом компенсации внутримембранного поля [1]. Было показано, что скорость разрушения di-4-ANEPPS пропорциональна стационарной концентрации синглетного кислорода в мембране [2].

В данной работе представлены результаты исследования по изучению свойств тетра(4-сульфофенил)порфирина (TPPS4), водорастворимого тетрапирольного красителя, исследуемого в клинических экспериментах в роли сенсибилизатора. Поскольку при уменьшении pH раствора происходит протонирование порфиринового кольца TPPS4, что увеличивает степень агрегации данного порфирина [3], то эксперименты были проведены при различных значениях pH. Константы протонирования по первой и второй стадии соответственно равны 5,2 и 4,6 [4].

Для изучения адсорбционных свойств были проведены 2 серии экспериментов по измерению: а) зависимости потенциала адсорбции от концентрации порфирина в растворе при постоянном pH, б) зависимости потенциала адсорбции от pH среды. Показано, что потенциал адсорбции отрицателен, что объясняется суммарным отрицательным зарядом молекулы, и максимален при pH равном 6. При изучении фотодинамических свойств было обнаружено, что скорость разрушения молекулы мишени максимальна при pH равном 4,5. Стоит отметить, что в экспериментах [5] были измерены квантовые выходы синглетного кислорода при pH 7,0 и 4,0, которые составили соответственно 0,62 и 0,3.

Литература

1. Соколов В. С., Кузьмин С. Г. Измерение разности поверхностных потенциалов бислойных липидных мембран по второй гармонике емкостного тока //Биофизика. – 1980. – Т. 25. – №. 1. – С. 170-172.
2. Sokolov V. S., Pohl P. Membrane transport of singlet oxygen monitored by dipole potential measurements //Biophysical journal. – 2009. –Т. 96. –№. 1. –С. 77-85.
3. Ribó J. M. et al. Aggregation in water solutions of tetrasodium diprotonated meso-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin //Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1994. – №. 6. – С. 681-682.
4. Sobczyński J., Tønnesen H. H., Kristensen S. Influence of aqueous media properties on aggregation and solubility of four structurally related meso-porphyrin photosensitizers evaluated by spectrophotometric measurements //Die Pharmazie-An International Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2013. – Т. 68. – №. 2. – С. 100-109.
5. Gonçalves P. J. et al. Effect of protonation on the photophysical properties of meso-tetra (sulfonatophenyl) porphyrin //Chemical physics letters. – 2005. – Т. 407. – №. 1. – С. 236-241.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-13-01373).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА ЛИТИЯ ДОПИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ

А.А. Кузьмина¹, Т.Л. Кулова¹, И.А. Стенина², А.А. Скундин¹

¹ Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: nyurka_92@mail.ru

² Лаборатория Ионики функциональных материалов ИОНХ РАН 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

В настоящее время титанат лития рассматривается в качестве перспективного анодного материала для литий-ионных аккумуляторов. Теоретически при восстановлении всего титана до степени окисления +3 в титанат лития может внедряться до 5 ионов лития на формульную единицу, что соответствует теоретической емкости около 290 мАч/г. Однако такое глубокое литирование, как правило, приводит к усилению деградации при циклировании. Целью данной работы является синтез титаната лития, допированного галлием, исследование процессов внедрения и экстракции лития в широком диапазоне потенциалов (от 3 до 0.01 В).

Синтез титаната лития, допированного галлием, проводили по цитратному методу. Величина необратимой емкости на первом цикле для всех исследованных образцов составляла 13–16%, но уже на втором цикле кулоновская эффективность циклирования для всех образцов достигает 97%. Разрядная емкость недопированного титаната лития при плотности тока 20 мА/г составила около 155 мАч/г. Для допированного образца разрядная емкость была несколько меньше - около 147 мАч/г. Уменьшение разрядной емкости допированного образца объясняется тем, что галлий в отличие от титана не может участвовать в редокс-процессе. При более высоких плотностях тока разрядная емкость допированного образца превосходит емкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Так при плотности тока 3200 мА/г разрядная емкость $\text{Li}_{3.624}\text{Ti}_{4.944}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{12}$ вдвое превосходит разрядную емкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Расчетные значения деградации для всех образцов не превышали 0.03 % за цикл.

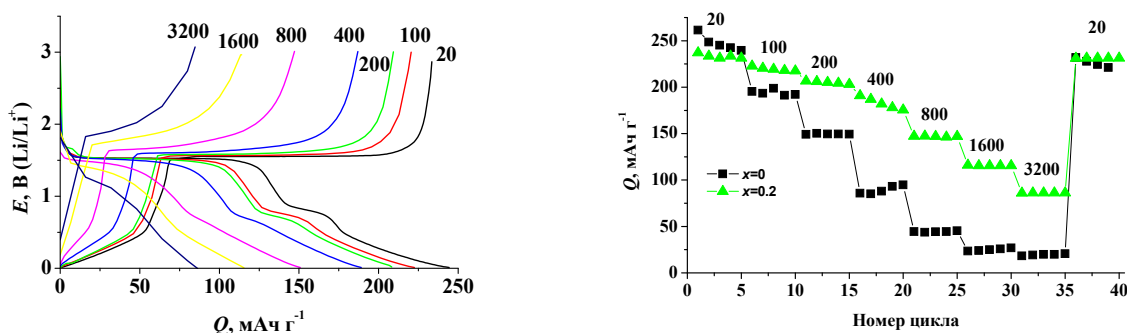


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые $\text{Li}_{3.624}\text{Ti}_{4.944}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{12}$ в области потенциалов от 0.01 до 3 В (а) и изменение разрядной емкости (1) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и (2) $\text{Li}_{3.624}\text{Ti}_{4.944}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{12}$ (б) при различных плотностях тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-29-04068 офим.

РЕГУЛЯЦИЯ РАЗМЕРОВ ЛИПИДНЫХ ДОМЕНОВ ЛИНЕЙНОЙ АКТИВНОСТЬЮ ГАНГЛИОЗИДА

А.С. Люшняк^{1,2}, Т.Р. Галимзянов^{1,3}, В.В. Александрова^{1,3}, С.А. Акимов^{1,3}, О.В. Батищев^{1,2}

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, г. Москва, Ленинский просп. 31, корп. 4*

² *Московский физико-технический институт (Государственный Университет)
141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9.*

³ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва,
Ленинский проспект, д. 4, 119049*

Клеточные мембраны содержат сотни различных липидов. Различия в их химической структуре, температуре фазового перехода и размерах молекул приводят к тому, что часть из них может формировать жидко-упорядоченные домены (рафты) в липидном матриксе клеточных мембран. Изучение рафтов представляет большой научный интерес, так как они могут влиять на функции мембранных белков и протекание жизненно важных клеточных процессов. В клетках размеры рафтов, по различным оценкам, не превышают десятков нанометров, поэтому изучение их механизмов формирования и стабилизации затруднено, как и определение веществ, влияющих на картину фазового разделения в липидном бислое. В данной работе нами был использован метод атомно-силовой микроскопии, позволяющий исследовать процесс формирования рафтов в модельных липидных мембранах в физиологических условиях с наноразмерным пространственным разрешением. Изучалось влияние моносиалганглиозида GM1 в низких концентрациях на физико-химические свойства липидных доменов (рафтов) в модельных мембранах. Было показано, что даже малые концентрации ганглиозида (доли мольного процента) способны довольно сильно изменять картину фазового разделения в липидном бислое. Таким образом, данный липид выступает как линейно-активное вещество (двумерный аналог поверхностно-активного вещества). Зависимость среднего размера рафтов от концентрации ганглиозида, наблюдаемая в проведенных экспериментах, согласуется с предсказаниями теоретической модели, разработанной в нашей лаборатории. Эта модель объясняет механизм линейной активности ганглиозидов их молекулярной геометрией, обуславливающей их способность аккумулироваться в узкой зоне вблизи границы рафтов, существенно изменяя линейное натяжение на этой границе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-34-01203, №15-54-15006).

АДСОРБЦИЯ ПОЛИЛИЗИНОВ НА МЕМБРАНЫ РАЗЛИЧНОГО ЛИПИДНОГО СОСТАВА: КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

**Р.Ю. Молотковский¹, Т.Р. Галимзянов^{1,2}, Н.И. Марукович¹,
Ю.А. Ермаков¹**

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, д. 31, стр. 5, 119991, e-mail: rodion.molotkovskiy@gmail.com*

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Ленинский проспект, д. 4, 119049

На основании электрокинетических измерений было показано, что необратимая адсорбция полилизина может приводить к перезарядке липосом из отрицательно заряженных липидов [1]. Поверхностная плотность заряда на липосомах изменяется линейно с концентрацией полилизина в растворе при малых концентрациях последнего, а при больших – выходит на насыщение. Новые эксперименты с липосомами, приготовленными из смеси заряженных и нейтральных липидов, демонстрируют зависимость адсорбционных кривых от числа мономеров лизина в полимерной цепи. Для объяснения этих зависимостей была разработана теоретическая модель, аппроксимирующая данные двумя параметрами: толщиной h адсорбированного на поверхности мембраны слоя полилизина и долей площади β , занятой полимером. Было показано, что более длинные полимерные цепи создают более толстый слой на поверхности мембраны, что находится в соответствии с экспериментальными данными, полученными с помощью атомной силовой микроскопии. Параметр β пропорционален доле заряженного липида в мембране. Для очень больших макромолекул зависимость степени заполнения поверхности полилизинами от β и h пропадают.

Литература

1. Marukovich N. et al. Interaction of Polylysines with the Surface of Lipid Membranes: The Electrostatic and Structural Aspects //Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes. A Tribute to Marin D. Mitov. A. Iglic, and J. Genova, editors. Elsevier, Academic press, Amsterdam, London, San Diego. – 2013. – С. 139-166.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

О.В. Трипачев, О.В. Корчагин, В.В. Емец

*Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
tochem@rambler.ru*

Индустрия источников тока в последние десятилетия является одной из самых стремительно развивающихся наукоемких отраслей промышленности. Наряду с уже нашедшими широкое применение в быту источниками тока пристальное внимание уделяется и относительно новым токогенерирующим системам. К таким системам относятся источники тока на основе пары литий – кислород, обладающие огромной удельной энергоемкостью. Однако, несмотря на уже достигнутые успехи в создании литий-кислородных элементов, задача конструирования литий-кислородного элемента (ЛКЭ) с характеристиками, близкими к теоретически рассчитанным, все еще далека от своего решения.

Электрохимические испытания макетов литий-кислородных элементов являются важным шагом, предвещающим создание рабочего прототипа такого элемента. Изменение состава, структуры и функциональных возможностей ЛКЭ изучаются разнообразными методами, основу которых составляют электрохимические методы, и, в частности метод спектроскопии электрохимического импеданса.

Исследуемая нами система – литий-кислородный элемент с неводным растворителем (диметилсульфоксидом) – имеет сложную структуру, и электрохимический импеданс, который уточняет и дополняет другие электрохимические данные, является важным инструментом при оценке характеристик ЛКЭ, и протекающих в нем процессов.

Спектры электрохимического импеданса в ЛКЭ измеряли по двухэлектродной схеме: катодом служил сепаратор с нанесенным каталитическим слоем, электродом сравнения и вспомогательным электродом – анод из металлического лития. Для большинства систем спектр описывался схемой, приведенной на рис. 1.

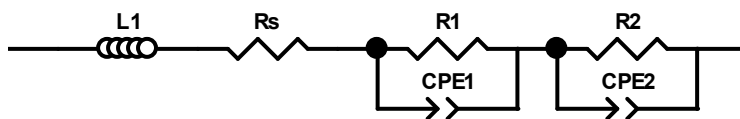


Рис.1. Типичная эквивалентная схема литий-кислородного элемента.

Нами были измерены спектры импеданса элементов с катодами, нанесенными на ГДС (с количеством нанодисперсного катализатора порядка 0,5-1 мг/см²), а также с катодами, представляющими из себя гидрофильный сепаратор с тонким слоем катализатора (0,1 мг/см²). По результатам расчетов по вышеприведенной схеме удалось оценить такие составляющие импеданса, как омическое высокочастотное сопротивление в системе, количественные характеристики фарадеевского процесса через сопротивление реакции, а также диффузионные процессы внутри литий-кислородного элемента.

Испытания элементов с тонкослойным катодом, с активным слоем, сформированном на гидрофильном сепараторе, выявили тот факт, что оптимальным материалом для формирования катода являются углеродные нанотрубки(УНТ) (в

сравнении с другими углеродными материалами, в частности, различными сажами – Vulcan XC72, Super P). Для катода с активным слоем, сформированным изУНТ, характерна максимальная удельная емкость, в сравнении с элементами, активный слой катода которых включает сажи и системы металл/сажа.

Импеданс позволяет оценить различие параметров ЛКЭ с катодами разного состава и структуры, содержащими разные растворители, и позволяет подойти к вопросу о причинах различных значений удельной емкости. Кроме того, метод дает возможность оценить деградационные процессы в ЛКЭ. Нами были проведены многочасовые испытания ЛКЭ с электролитом 1М LiClO₄/ДМСО с катодами, содержащими углеродные материалы и металлсодержащие катализаторы, с измерением электрохимического импеданса в ходе этих испытаний. После этого были вычислены составляющие спектра. Как правило, длительное циклирование сопряжено с возрастанием (не превышающим 30%) высокочастотного сопротивления, некоторым возрастанием диффузионного сопротивления и снижением сопротивления анодной реакции за счет формирования более развитой поверхности анода в ходе растворения и осаждения лития.

Как показали результаты исследований, электрохимический импеданс позволяет получить важные данные о ходе изменения характеристик ЛКЭ как в ходе одного цикла разряда-заряда, так и при длительном циклировании, и обеспечивает понимание процессов, протекающих внутри ЛКЭ в ходе его работы.

ТИТАНАТ НАТРИЯ КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А. Чеканников¹, М. Кирсанова², Т. Кулова¹, А. Скундин¹

¹Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: andrey.chekannikov@gmail.ru

²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Создание новых, более эффективных стационарных накопителей энергии является ключевым фактором для дальнейшего успешного развития возобновляемых источников энергии. Натрий-ионные аккумуляторы потенциально могут стать более дешевой технологией и заменить литий-ионные аккумуляторы в этой нише. Однако, на данный момент отсутствие подходящих функциональных материалов для данного типа аккумуляторов (особенно анодных) сдерживает развитие этой технологии.

Новый композитный материал титанат натрия/углерод ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$) был успешно синтезирован с помощью твердофазного метода. В таком композите гомогенно диспергированный углерод не только обволакивает каждую отдельную частицу $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, но и группирует отдельные частицы $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в агломераты. Равномерно распределенный углерод образует хорошую электропроводящую сеть между частицами $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, которые тесно связаны между собой. Таким образом, повышается электронная проводимость композита $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$, что в свою очередь приводит к увеличению скорости циклирования и количества циклов заряда-разряда. Композит $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ демонстрирует улучшенные электрохимические характеристики по сравнению с чистым $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. На токе C/5 (соответствует пятичасовому разряду) разрядная ёмкость первого цикла составляет 95 мАч/г. При тех же условиях для чистого $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ это значение составляет 85 мАч/г (Рис. 1). Кроме того, материал способен выдерживать высокие токи заряда-разряда: так при токе 8C разрядная ёмкость составила 24 мАч/г.

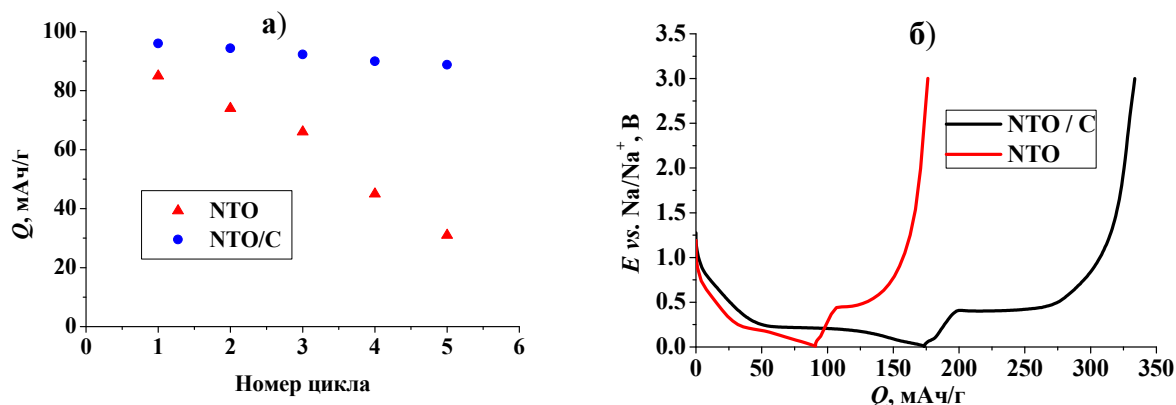


Рис. 1. Изменение разрядной ёмкости при циклировании (а) и зарядно-разрядные кривые на первом цикле при токе 2C (б) образцов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$.

Таким образом, можно констатировать, что $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ имеет хорошие перспективы как анодный материал для натрий-ионного аккумулятора. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда проект №16-13-00024.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАН В СВЕТЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И УПРУГИХ СВОЙСТВ ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

**К.В. Чекашкина¹, П.И. Кузмин¹, О. Йованович², Е. Поль²,
П.В. Башкиров¹**

¹ *Лаборатория биоэлектрoхимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5;
e-mail: ksenia.chekashkina@gmail.com*

² *Институт физиологии, патофизиологии и биофизики
Университет ветеринарной медицины, Вена, Австрия*

На макроуровне геометрия самоорганизующейся системы может диктоваться молекулярной формой ее компонентов. Из этого следует, что макроскопическая деформация в такой системе может быть достигнута перегруппировкой молекул с различной формой, что подразумевает наличие у системы энтропийной упругости. Нами показано, что такой механизм реализуется в биомиметических мембранах, жидких молекулярных слоях, образующихся из липидов. Мы обнаружили, что встречающиеся в природе липиды ведут себя как упругие блоки, которые могут как менять свою геометрическую форму, так и перераспределяться в области макроскопической деформации. В соответствии с этим был разработан формализм, позволяющий выделить две независимые компоненты в изгибной эластичности мембраны – материальную и энтропийную, действующие как две последовательно соединенные пружины Гука. Более того такой подход позволяет приписать такие пружины отдельно каждому молекулярному блоку, однозначно связывая молекулярные параметры с макроскопической упругостью.

Далее нами показано, как именно изменяются материальный и энтропийный коэффициенты упругости липидных молекул при их химической модификации в результате окислительного стресса или взаимодействия с высоко реактивными альдегидами, которые происходят при нарушении работы митохондрий и служат одной из причин смерти нейронов и развития нейродегенеративных заболеваний. Нами установлено, что происходящие химические изменения приводят к существенному уменьшению изгибной жесткости липидных бислоев, и является основной причиной изменения активности ряда трансмембранных белков, регулирующих поддержание градиента H^+ на внутренней мембране митохондрий. Кроме того, выявлено, что трансмембранные белки чувствительны только к уменьшению материального модуля изгиба, который по всей видимости связан с утончением липидного бислоя: для белков встроенных в мембрану, содержащую короткие липидные молекулы (жирнокислотный остаток содержит меньшее количество атомов углерода) наблюдалось аналогичное поведение.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-04-01780.

СЕКЦИЯ
«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

1. ТЕРМОХИМИЯ ЛЕТУЧЕГО ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ ИФХАН	112
<i>Е.П. Ануфриенко, А.А. Щербина, Р.Р. Хасбиуллин</i>	6
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ ДИФИЛЬНЫХ СПИРОПИРАНОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА	
<i>Барышев Н.Н., Зайченко Н.Л., Арсланов В.В., Райтман О.А.</i>	8
3. СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР (MOF's) И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ MOF's	
<i>М.К. Батракова, А.В. Школин, А.А. Фомкин, А.Ю. Цивадзе</i>	9
4. ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ	
<i>Е.Е. Бояков, К.С. Скрипкин, С.А. Бусев, А.А. Ревина</i>	10
5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ	
<i>Д.В. Чекмарь, Е.В.Щербатова А.А. Ревина, Ю.С. Павлов</i>	11
6. ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В МИКРОКАНАЛАХ С ТЕКСТУРИРОВАННЫМИ СТЕНКАМИ	
<i>А.Л. Дубов, Т.Ю. Молотилин, Т.В. Низкая, О.И. Виноградова</i>	12
7. ОБЪЯСНЕНИЕ НЕМОНОТОННОГО ХАРАКТЕРА ИЗМЕНЕНИЯ РАДИУСА КАПЕЛЬ БЕНЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ	
<i>К.А. Емельяненко</i>	13
8. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА: ИММОБИЛИЗАЦИЯ ДИФИЛЬНЫХ РЕЦЕПТОРОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ МАТРИЦАХ	
<i>Е.В. Ермакова, В.В. Арсланов</i>	15
9. РЕЗНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ПЛАНАРНЫХ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА	
<i>А.И. Звягина, А.А. Ежов, И.Н. Мешков, В.К. Иванов, К.П. Бирин, В. König, Ю.Г. Горбунова, В.В. Арсланов, М.А. Калинина</i>	16
10. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛМЕТИЛОВЫХ) ЭФИРОВ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2 - \text{L}^n$ ($n=0-5$). СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Lu}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
<i>Е.С. Криворотько, И.Н. Полякова, И.С. Иванова, Е.Н. Пятова, С.В. Демин, В.И. Жиров, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе</i>	18
11. ЭЛЕКТРОМЕХАНИКА МИКРО- И НАНОКАПСУЛ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	
<i>С.Р. Мадуар, О.И. Виноградова</i>	19
12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ СОБСТВЕННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТОНКОМ СЛОЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ	

<i>В.В. Малов, А.В. Дмитриев, А.Р. Тамеев</i>	21
13.ПОЛИМЕРНЫЕ ЗВЕЗДЫ КАК ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ	
<i>С.Р. Мадуар, Т.Ю. Молотилин, О.И. Виноградова</i>	23
14.ЗОЛЬ–ГЕЛЬ СИНТЕЗ МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ТЕМПЛАТЕ ИЗ ВЕЗИКУЛ ДИФИЛЬНОГО БАКТЕРИЦИДНОГО ПРЕПАРАТА ДЕКАМЕТОКСИНА	
<i>К.А. Наумова</i>	24
15.ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ ВБЛИЗИ КРОМКИ СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ТЕКСТУРЫ	
<i>Т.В. Низкая, Е.С. Асмолов, О.И. Виноградова</i>	26
16.ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТА	
<i>А.А. Одинцов, О.А. Боева, А.А. Ревина, Р.Д. Соловов, Е.В. Абхалимов, Б.Г. Ершов</i>	28
17.СРАВНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В РЕАКЦИЯХ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА И ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ПРОТИЯ	
<i>А.А. Одинцов, О.А. Боева, К.Н. Жаворонкова, А.А. Ревина, Р.Д. Соловов, Е.В. Абхалимов, Б.Г. Ершов</i>	30
18.ДВУХСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИ-АМИННЫХ СИСТЕМ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА	
<i>И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, О.Я. Урютина, А.В. Панов</i>	32
19.МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ АЭРОЗОЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ВОЛОКНИСТЫХ ФИЛЬТРАХ С ТРЕХМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ	
<i>А.В. Шабатин, В.А. Кириш</i>	35
20.ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ МОНОФОСФОРИЛ-ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА (II)	
<i>А.А. Синельщикова, Ю.Ю. Енакиева, М.В. Волостных, С.Е. Нефедов, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе</i>	37
21.ПРИКАТОДНЫЙ БУФЕРНЫЙ СЛОЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СОЛНЕЧНОМ ЭЛЕМЕНТЕ, НАНОСИМЫЙ МЕТОДОМ ПОЛИВА ИЗ РАСТВОРА	
<i>С.Н. Степаненко, М.Г. Тедорадзе, А.Р. Тамеев, А.В. Ванников, А.Ю. Чернядьев, А.Ю. Цивадзе</i>	39
22.ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИ- АМИННЫХ СИСТЕМ И ОЛИГОГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОВ40	
<i>Е.В. Харитонова, Е.С. Жаворонок, И.Н. Сенчихин</i>	40
23.ОПТИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧИТЕЛИ НА ОСНОВЕ НАНОКОНЬЮГАТОВ СЭНДВИЧЕВЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЕВРОПИЯ(III) С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ	
<i>Ягодин А.В., Oluwole D.O., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Nyokong T., Цивадзе А.Ю.</i>	42

СЕКЦИЯ

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

24.ЗАМЕДЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАПЕЛЬ ВОДЫ НА СИЛОКСАНОВОЙ РЕЗИНЕ ПРИ НИЗКИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	
<i>Бездомников А.А., Емельяненко А.М., Емельяненко К.А., Бойнович Л.Б.</i>	46
25.МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МАЛДИ ДЛЯ СКРИНИНГА ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ НДМГ	
<i>Карнаева А.Е., Буряк А.К.</i>	47
26.МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МАЛДИ КЛАСТЕРОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ	
<i>Е.С. Кузнецова, И.С. Пыцкий</i>	48
27.МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ДРЕВЕСНО-КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>Т.А. Кулькова, Ян Седлячек, Ю.П. Топоров, Г.А. Петухова, А.К. Буряк</i>	49
28.АДСОРБЦИЯ И СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ЗАКРЕПЛЕНИЕ БЕЛКОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ	
<i>М.В. Лопухова, А.В. Бычкова, А.Н. Милютина, Т.А. Данилова, В.С. Акинфиев, А.П. Чикунова, П.Г. Пронкин, М.А. Розенфельд</i>	50
29.МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ	
<i>Д.Д. Матюшин</i>	52
30.ОПТИМИЗАЦИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ АДсорБИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА	
<i>И.Е. Меньщиков, А.А. Фомкин, А.В. Школин, Е.М. Стриженов</i>	54
31.ВЛИЯНИЕ ВТОРИЧНОЙ МЕЗОПОРИСТОСТИ В СТРУКТУРЕ КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5 НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ АРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА	
<i>С.А. Михайлов, Л.М. Кустов</i>	56
32.ПРИМЕНЕНИЕ РАСЧЕТОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДсорбЦИИ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК УДЕРЖИВАНИЯ ПЕПТИДОВ С ЗАЩИЩЕННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ НА СОРБЕНТЕ ГИПЕРКАРБ В ВАРИАНТЕ ОФ ВЭЖХ	
<i>Милюшкин А.Л., Матюшин Д.Д., Буряк А.К.</i>	58
33.СРАВНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ С ИНЕРТНЫХ И НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ	
<i>И.С. Пыцкий, Е.С. Кузнецова</i>	59
34.ХРОМАТОГРАФИЯ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ НДМГ	
<i>Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Буряк А.К.</i>	60

СЕКЦИЯ

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

35. ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции 5-МЕРКАПТОПЕНТИЛ-3-АМИНО-, 2,4-ТРИАЗОЛА НА ЛАТУНИ Л63 В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ	
<i>И.А. Архипушкин, Л.П. Казанский</i>	62
36. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АДсорбционных слоёв Вi НА Pt(111) И НАНОЧАСТИЦАХ Pt (100)	
<i>Ботрякова И.Г., Эренбург М.Р., Данилов А.И.</i>	63
37. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ КОМПЛЕКСАМИ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ УСИЛЕНИЯ ЕЕ ПАССИВАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ	
<i>Д. О. Чугунов, А. А. Чиркунов</i>	65
38. ЛОКАЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПРИ ПОСТОЯННОЙ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ	
<i>А.Н. Гладких, М.А. Петрунин, М.А. Малеева</i>	66
39. АДсорбция 5-(4'-АМИНОФЕНИЛ)-10, 15, 20-(4'-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ	
<i>Графов О.Ю., Казанский Л.П.</i>	67
40. ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА КИСЛОТНОГО РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО Fe(III), НА ЗАЩИТУ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ КОМПОЗИЦИЕЙ ИФХАН-92 И KCNS	
<i>О.А. Киреева, Я.Г. Авдеев</i>	68
41. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОКСИДИРОВАНИЯ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ Д16 И В95	
<i>А.С. Корякин, Ю.А. Кузенков</i>	70
42. ЗАЩИТА СТАЛИ 08Х18Н10Т В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 160°С	
<i>Д.С. Кузнецов, Я.Г. Авдеев, С.В. Олейник</i>	72
43. ЛАУРАТ НАТРИЯ КАК ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ МЕДИ	
<i>И.А. Кузнецов</i>	74
44. МОРФОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА УОТТСА С ПИРИДИНКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ	
<i>Е.Н. Наркевич, Н.А. Поляков</i>	75
45. ЗАЩИТА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ПЛЕНКАМИ АЛКОКСИСИЛАНОВ И КАРБОКСИЛАТОВ	
<i>Семилетов А.М.</i>	77
46. ВЛИЯНИЕ ПРОИЗВОДНОГО ТРИАЗОЛА НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ	
<i>М.В. Тюрина, Я.Г. Авдеев</i>	78

47. ЗАЩИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ИНГИБИТОРОМ СЕРИИ ИФХАН-2980	
<i>М.В. Тюрина, М.А. Чекулаев, Я.Г. Авдеев</i>	80
48. СОСТАВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Re-Ni	
<i>В.В. Жуликов, Ю.Д. Гамбург, В.В. Кузнецов, Р.С. Баталов</i>	82

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

49. ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА РАЗЛИЧНОЙ СИММЕТРИЧНОЙ КОНФИГУРАЦИИ	
<i>Е.В. Абхалимов, Е.А. Ильина</i>	86
50. РАЗРАБОТКА СОСТАВА САМООТВЕРЖДАЮЩЕГОСЯ БАРЬЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГЛИН	
<i>Андрющенко Н.Д., Захарова Е.В.</i>	87
51. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ОЗОНИРОВАНИЯ СТОКОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И КУБОВЫХ ОСТАТКОВ АЭС	
<i>А.А. Басиев, Б.Н. Ершов, А.Ф. Селиверстов, Ю.О. Лагунова, А.Г. Басиев, В.Н. Кузьмин, С.Б. Хубецов</i>	89
52. ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ ИЗОПАР-М ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ	
<i>З.В. Дживанова, М. И. Кадыко, Г. П. Тхоржницкий, Е. В. Белова</i>	91
53. ВОДНЫЙ РАСТВОР КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЙ КАРБОНАТ-ИОНАМИ	
<i>В.А. Ершов, Е. В. Абхалимов, Б. Г. Ершов</i>	93
54. ПРЕЦИЗИОННАЯ СТРУКТУРА ПЕРТЕХНЕТАТА НАТРИЯ NaTcO_4 , ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА МОНОКРИСТАЛЛА	
<i>Б.Л. Гаращенко, К.Э. Герман, М.С. Григорьев, Е.А. Тюпина</i>	95
55. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В МОЛЕКУЛАХ АМИНОКИСЛОТ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	
<i>О.С. Горшкова, И. А. Шестаков, А. Б. Сазонов</i>	97
56. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ И РАСТВОРЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ UPd_3 , URu_3 И URh_3 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	
<i>С.В. Заварзин</i>	99
57. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ	
<i>В.В. Калистратова, А.В. Родин, В.В. Милютин</i>	100
58. ИММОБИЛИЗАЦИЯ ТЕХНЕЦИЯ В ЦЕМЕНТНОМ КОМПАУНДЕ	

<i>Каморный Д.А., Сафонов А.В., Тюпина Е.А., Герман К.Э.</i>	102
59.ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА НАНОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ	
<i>В.О. Каптаков, В.В. Милютин</i>	103
60.ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ БЕТА-ИЗОТОПНОГО КОМПОНЕНТА НА ПОЛУПРОВОДНИКОВУЮ СИСТЕМУ ЭЛЕМЕНТА ПИТАНИЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ	
<i>И.Д. Харитонов, А.О. Меркушкин, Г.В. Веретенникова, С.Н. Калмыков, Э.П. Магомедбеков</i>	105
61.СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАРЬЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК ВОЗМОЖНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРОНИЦАЕМЫХ БАРЬЕРОВ	
<i>А.А. Кондрашова, Н.Д. Андрющенко, Е.В. Захарова, Е.А. Тюпина</i>	107
62.ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СКАЛЬНЫХ ПОРОД НИЖНЕ-КАНСКОГО МАССИВА	
<i>Ю.В. Коневник, Е.В. Захарова</i>	109
63.ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕНЗО-15-КРАУН-5 В ПРОЦЕССАХ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ	
<i>О.Г.Краснова, Г.В. Костикова, А.Ю.Цивадзе</i>	111
64.ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛМЕТИЛОВЫХ) ЭФИРОВ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2 - \text{L}^n$ ($n=0-5$). СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_3^0] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Lu}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_3^0] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}_3^0] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
<i>Е.С. Криворотько, И.Н. Полякова, И.С. Иванова, Е.Н. Пятова, С.В. Демин, В.И. Жилов, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе</i>	113
65.ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НФОС В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ АЗОТНОЙ И ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТ	
<i>И.Е. Мальцева, Г.В. Костикова</i>	114
66.ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ТРИТИЯ В МОЛЕКУЛАХ МОНО- И ДИСАХАРИДОВ	
<i>А.О. Мариянац, И. А. Шестаков, О. С. Горшкова, А. Б. Сазонов</i>	116
67.ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ РАСПАДА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНТОЦИАНИДИНОВ С ГИДРОКСИЭТИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ	
<i>Мехедова О.В., Фенин А.А.</i>	118
68.ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НИТРИДА И КАРБИДА УРАНА	
<i>Ю.М. Неволин, С.А. Кулюхин, С.Н. Калмыков</i>	119
69.ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ НА ЖИДКОФАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ТЕРМОЛИЗА РАСТВОРОВ ТБФ В ИЗОПАРЕ-М, СОДЕРЖАЩИЕ HNO_3	
<i>Ю.В. Никитина, М.И. Кадыко, Е.В. Белова</i>	121
70.МИКРОКОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2,3-БУТАНДИОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ	
<i>В.В. Николаева, Л.В. Федорова, А.А. Фенин</i>	123
71.БИОФИЛЬТР ДЛЯ ОЧИСТКИ ЩЕЛОЧНЫХ НАО ФГУП «РАДОН»	
<i>Осталкевич С.С., Сафонов А.В., Колокольцев А.Ю., Хижняк Т.В.</i>	125

72.ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНИЛНИТРАТА В АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АМИНОГРУППЫ, ПРИ УПАРИВАНИИ РАСТВОРОВ МИКРОВОЛНОВЫМ НАГРЕВОМ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТА УРАНА	
<i>К.С. Пилюшенко, Ю.М. Куляко, Т.И. Трофимов.....</i>	<i>127</i>
73.ПРИМЕНЕНИЕ НАГЕЛЬШМИДТИТА В КАЧЕСТВЕ ФАЗЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И АКТИНИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ	
<i>И.Л. Прусаков, С.В. Стефановский.....</i>	<i>128</i>
74.ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ НА НАТРИЙ-АЛЮМОФОСФАТНОЙ ОСНОВЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОКСИДЫ ЛАНТАНИДОВ	
<i>Д.В. Семенова, С.В. Стефановский.....</i>	<i>130</i>
75. МЕХАНИЗМ γ -РАДИОЛИЗА ТИМИНА В АЭРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	
<i>И.А. Сластенко, А.Б. Сазонов.....</i>	<i>131</i>
76.ПОДБОР ОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ	
<i>Е.В. Широкова, С.С. Широков, А.Л. Котов.....</i>	<i>134</i>
77.БОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ ВВЭР	
<i>М.В. Скворцов, С.В. Стефановский</i>	<i>136</i>
78.ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЭКСТРАГЕНТА НА ОСНОВЕ КМФО ВО ФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОНАХ	
<i>Скворцов И.В., Родин А.В., Белова Е.В.....</i>	<i>138</i>
79.ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФЕРРИЦИАНИД-ИОНА ВОДОРОДОМ НА НАНОЧАСТИЦАХ ПАЛЛАДИЯ	
<i>Соловов Р.Д., Абрамчук Н.В., Якимова Е.Е., Абхалимов Е.В.</i>	<i>140</i>
80.ВЛИЯНИЕ БИОУГЛЯ НА ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЕГО БИОЛОГИЧЕСКУЮ ДОСТУПНОСТЬ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПОЧВАХ	
<i>Е.В. Войникова, М.В. Попеня.....</i>	<i>141</i>
81.ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЛЬТРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА В УСЛОВИЯХ РАДИОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	
<i>Ю.А. Занора, С.В. Степанов</i>	<i>143</i>
82.ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО И КИСЛОТНО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ТАГАНСКОГО БЕНТОНИТА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В КАЧЕСТВЕ БАРЬЕРА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ РАО	
<i>В.О. Жаркова, Е.А. Тюпина, Я.Ю. Ершова, В.В. Крупская, Е.В. Захарова</i>	<i>145</i>

СЕКЦИЯ «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

83.МЕХАНИЗМ САМООРГАНИЗАЦИИ УПОРЯДОЧЕННЫХ ДОМЕНОВ В ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ В МУЛЬТИСЛОЙНЫХ МЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ	
<i>В.В. Александрова, С.А. Акимов, П.И. Кузьмин, Т.Р. Галимзянов</i>	<i>148</i>
84.ВЛИЯНИЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ НА ФОТОДИНАМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ТЕТРА(4-СУЛЬФОФЕНИЛ) ПОРФИРИНА НА БИСЛОЙНОЙ ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЕ	
<i>А.Н. Гаврильчик, В.С. Соколов</i>	<i>149</i>
85.ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА ЛИТИЯ ДОПИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ	
<i>А.А. Кузьмина, Т.Л. Кулова, И.А. Стенина, А.А. Скундин</i>	<i>150</i>
86.РЕГУЛЯЦИЯ РАЗМЕРОВ ЛИПИДНЫХ ДОМЕНОВ ЛИНЕЙНОЙ АКТИВНОСТЬЮ ГАНГИОЗИДА	
<i>Люшняк А.С., Галимзянов Т.Р., Александрова В.В., Акимов С.А., Батищев О.В.</i>	<i>151</i>
87.АДСОРБЦИЯ ПОЛИЛИЗИНОВ НА МЕМБРАНЫ РАЗЛИЧНОГО ЛИПИДНОГО СОСТАВА: КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ	
<i>Молотковский Р.Ю., Галимзянов Т.Р., Марукович Н.И., Ермаков Ю.А.</i>	<i>152</i>
88.СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
<i>О.В. Трипачев, О.В. Корчагин, В.В. Емец</i>	<i>153</i>
89.ТИТАНАТ НАТРИЯ КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	
<i>А. Чеканников, М. Кирсанова, Т. Кулова, А. Скундин</i>	<i>155</i>
90.МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАН В СВЕТЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И УПРУГИХ СВОЙСТВ ЕЕ КОМПОНЕНТОВ	
<i>К.В. Чекашкина, П.И. Кузьмин, О. Йованович, Е. Поль, П.В. Баширов</i>	<i>156</i>

ФИЗИКОХИМИЯ – 2016: XI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 6-8 декабря, 2016. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2016. – 165с.

ISBN 978-5-4465-1344-4



Подписано в печать 01.12.2016 г.
Формат 60х84

Усл. печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 11,0. Тираж 150 экз.
Заказ № 48

Отпечатано в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук