

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

VII КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН

ФИЗИКОХИМИЯ – 2012

13 ноября – 16 ноября 2012

Тезисы докладов

Москва 2012

УДК: 541.1; 541.15; 541.18; 543.544; 544.3.03; 620.193; 620.3; 621.9.047; 621.039; 621.384

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

ФИЗИКОХИМИЯ – 2012: VII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 13-16 ноября, 2012. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2012. – 106с.

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: *О.В. Батищев, Ю.Ю. Енакиева, И.А. Замилацков,
Ю.А. Кузенков, А.В. Сафонов, И.Н. Сенчихин*

Корректор: *Т.А. Кулькова, 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, 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

Совет молодых ученых ИФХЭ РАН

Научно-образовательный комплекс ИФХЭ РАН

Председатель конференции

академик А.Ю. Цивадзе

Заместители председателя:

член-корреспондент РАН Л.Б. Бойнович

член-корреспондент РАН Б.Г. Ершов

д.х.н. В.А. Котенев

д.х.н. Ю.И.Кузнецов

д.х.н. А.Д. Давыдов

д.х.н. В.Н. Андреев

**Конференция проводится при финансовой поддержке
Комиссии РАН по работе с молодежью**

СЕКЦИЯ
«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

*Зам. председателя конференции,
ученый секретарь –
д.х.н. В.А. Котенев*

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ПОРФИРИНАМИ

А.А. Аверин, А.А. Синельщикова, А.Ю. Цивадзе

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

Изучены спектры комбинационного рассеяния дифосфорилзамещенных порфиринов Zn(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pt(II), Pd(II). Зарегистрированы спектры КР при различных длинах волн лазерного возбуждения ($\lambda_{\text{в}}$): 532 нм, 785 нм и 1064 нм. При этом обнаружено, что относительная интенсивность линий КР значительно меняется в зависимости от частоты возбуждающего излучения. Указанные изменения обусловлены резонансным усилением интенсивности отдельных линий КР.

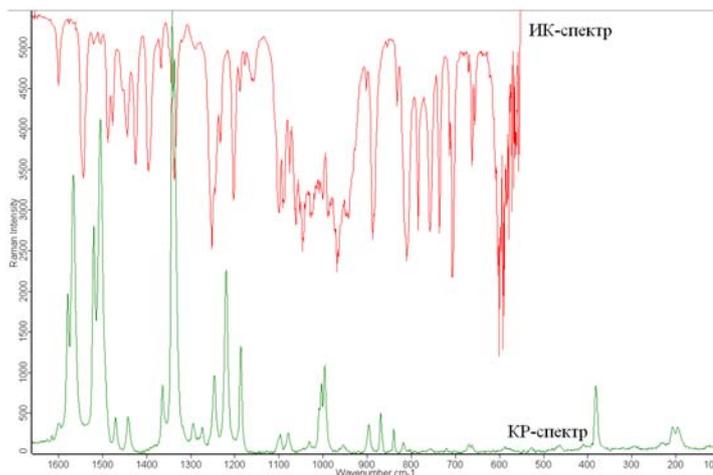


Рис.1 ИК и КР спектры порфирирата Cu

Для всех изученных порфиринов не наблюдаются линии, которые можно было бы отнести к колебаниям фосфорильных групп. Похожая ситуация наблюдалась при исследовании краунзамещенных порфиринов, где колебания которые можно было отнести к краун-эфирам, не активны [1]. Высказано предположение, что колебания фосфорильного заместителя в спектрах резонансного КР не активны за счет избирательности резонанса.

В зависимости от природы металла в комплексе в спектрах наблюдаются расщепление, изменение интенсивностей и сдвиг линий, что, вероятно, связано с изменением структуры молекулы и/или образованием ассоциатов [2,3].

На основании анализа литературных данных сделано отнесение линий для исследуемых веществ.

Проведено сравнение ИК и КР спектров порфиринов металлов. В качестве примера на рисунке приведены спектры комплекса Cu с 5,15-бис(диэтоксифосфорил)-10,20-дифенилпорфирином. Различия в ИК и КР спектрах позволяет сделать вывод о высокой симметрии исследуемых веществ.

Литература

1. А.Ю. Цивадзе. Супрамолекулярные металлокомплексные системы на основе краунзамещенных тетрапирролов // Успехи химии. Т. 73. № 1. С. 5-23.
2. Yu.Y. Enakieva, A.G.Bessmertnykh, Yu.G.Gorbunova et al. Synthesis of meso-polyphosphoryl-porphyrins and example of self-assembling // Org. Lett. 2009. V. 11. № 17. P. 3842-3845.
3. L.A. Andersson, R.G. Thompson et al. Influence of symmetry on the vibration spectra of Zn(TPP), Zn(TPC), and Zn(TPiBC) // Inorg.Chem. 1990. V. 29. P. 2142-2147.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ И АДсорБИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕОРИИ ГРАФОВ

К. М. Анучин

¹ *Лаборатория равновесной адсорбции ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: kossstik@yandex.ru*

Метод молекулярной механики является мощным инструментом для качественного и количественного изучения структуры различных веществ. Благодаря использованию универсального потенциала взаимодействия, возможно, учитывать не только взаимодействия между молекулами, но и их конформации.

На примере графена, а также адсорбированного в модельной микропоре активного угля бензола, показана возможность качественного анализа структуры. Оказалось, что графен имеет «волнистую» структуру, а бензол имеет планарную ориентацию относительно стенки микропоры.

Показана возможность анализа наноструктур образованных водородными связями с использованием элементов теории графов и анализа молекулярно – динамических траекторий, на примере адсорбированной в микропоре воды. При невысоком заполнении образуется два, слоя с различным набором ассоциатов, при дальнейшем заполнении слои слипаются в один большой ассоциат.

Проведён анализ структуры жидкого этанола, получено распределение молекул по ассоциатам различного размера. Показан изомерный состав ассоциатов образованный шестью молекулами этанола.

На примере раствора смеси этилового спирта и воды показана возможность анализа двухкомпонентных смесей образующих водородные связи. Установлено, что этанол в растворе присутствует в основном в виде мономеров и димеров.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В МЕЗО-ПОЛОЖЕНИИ ПОРФИРИНОВОГО МАКРОЦИКЛА¹

К.П. Бирин¹, К.А. Камарова², Ю.Г. Горбунова^{1,3}, А.Ю. Цивадзе^{1,3}

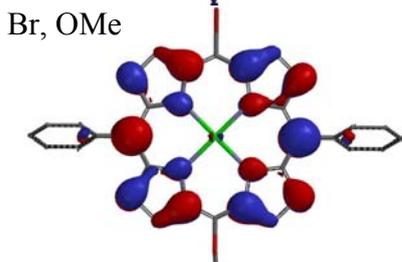
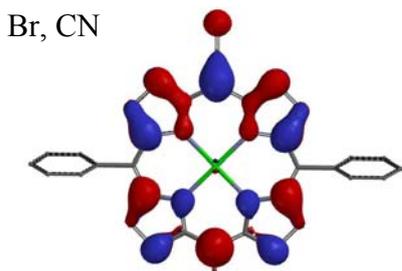
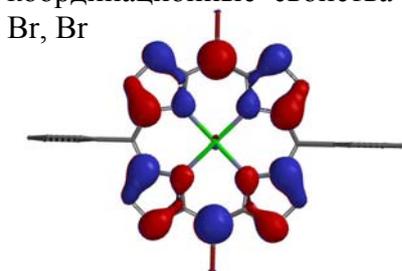
¹ Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,

119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4; e-mail: kirill.birin@gmail.com

² Химический факультет МГУ, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1

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

В настоящее время разработан ряд подходов к мезо- и β-функционализации порфиринов, что позволяет направленно настраивать химические, физико-химические и координационные свойства получаемых соединений. На примерах порфириновых



Локализация НСМО
дифенил-порфиринов
цинка, содер-жащих мезо-
заместители различной
природы

субстратов широко продемонстрированы возможности металл-промотируемого кросс-сочетания для формирования связей С-С, С-N и С-P. В то же время возможности С-О-кросс-сочетания существенно ограничены.¹

Нами на примере 5,15-дибром-10,20-дифенилпорфирина и его металлокомплексов разработан удобный синтетический подход, позволяющий получать мезо-алкилокси-порфирины путем О-нуклеофильного замещения атомов брома. Выходы получаемых соединений составляют ~50%, что сопоставимо с результатами применения металл-промотируемого кросс-сочетания. Показано, что вне зависимости от природы металлоцентра используемого металлопорфирина, возможно замещение только одного атома брома с сохранением второй функции. Для определения причин наблюдаемой селективности выполнен квантово-химический анализ исходных порфиринов и замещенных 5-бром-10,20-дифенилпорфиринов с использованием метода DFT/B3LYP. Изучены зависимости энергии граничных орбиталей, их локализации, а также зарядов на атомах от природы металлоцентра и заместителей порфиринового макроцикла.

При этом введение электронодонорных заместителей приводит как к увеличению энергии НСМО, так и к изменению ее локализации, что, в свою очередь, препятствует замещению второго атома брома молекулы.

Литература

1. Gao G.-Y., Colvin A.J., Chen Y., Zhang X.P. // Org. Lett. 2003. V. 5. P. 3261–3264.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МК-1985.2012.3)

РАСТЕКАНИЕ И РАЗРЫВЫ СПЛОШНОСТИ В СТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ¹

Н.Б. Урьев¹, А.О. Борисов¹

¹ *Лаборатория высококонцентрированных дисперсных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: andolbor@gmail.com, uriev@phycbe.ac.ru*

Свойства взаимодействий структурированных дисперсных систем определяются контактами между частицами и характером механических воздействий на дисперсные структуры. Большое значение здесь имеет способность дисперсных систем к самопроизвольному агрегированию, что сопровождается изменением вязкости и текучести системы. В этом случае растекание, кроме поверхностных явлений на границе раздела фаз твердой поверхности и структурированной, в значительной степени определяется объемными (структурно-реологическими) свойствами системы: степенью разрушения агрегатов, разрывами сплошности и, как следствие, значением эффективной вязкости (или эффективной текучести).

Тогда, растекание структурированных дисперсий имеет смысл рассматривать в различных областях пространства параметров теории: от сильно структурированного состояния, характеризуемого наибольшей эффективной вязкостью и низкой скоростью сдвига до минимально структурированного состояния (разрушения агрегатов) с наименьшей вязкостью и высокой скоростью сдвига, с учетом эффектов, имеющих место на границе раздела фаз дисперсии и твердой подложки, и возможности послойного стекания дисперсий из-за возникновения разрывов сплошности.

Литература

1. Урьев Н.Б., Физико-химическая динамика дисперсных систем // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39-62.
2. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. - М.: Химия, 1992. - 256с.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00473)

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДИФФУЗИИ И ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ В СМЕСЯХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ПОЛИСУЛЬФОНАМИ И ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНАМИ¹

Н.Ю. Будылин, А.В. Шапагин, А.Е. Чалых

*Лаборатория структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4; e-mail: budylin_nikita@mail.ru*

Методом оптической интерферометрии в интервале температур от 20 до 260 °С исследованы смеси эпоксидного олигомера (ЭО) с полисульфоном (ПСФ) и полиэфирсульфоном (ПЭСФ). В качестве объектов исследования использовали ПСФ с M_w от $2,2 \cdot 10^3$ до $35 \cdot 10^3$, ПЭСФ с M_w от $17 \cdot 10^3$ до $34 \cdot 10^3$ и ЭО с $M_w = 0,18 \cdot 10^3$ до $5,5 \cdot 10^3$. Все измерения проводили на плёнках гомополимеров толщиной ~150 мкм, полученных прессованием.

Анализ полученных в исследованном температурном интервале интерференционных картин позволил охарактеризовать взаимную растворимость исследуемых компонентов во всем концентрационном диапазоне. Установлено, что системы ПСФ – ЭО характеризуются диаграммами аморфного расслоения (ДФС) с ВКТС, располагающимися в области температур деструкции компонентов смеси. Для системы с ПЭСФ, напротив, характерны ДФС с НКТС. Полученные фрагменты бинадальных кривых равновесны, так как составы сосуществующих фаз воспроизводятся в режимах нагрева и охлаждения, и, согласно классической теории полимерных растворов Флори-Хаггинса-Скотта, смещены в область концентрированных растворов ЭО.

Для определения положения критических точек в области термодеструкции компонентов исходили из классической теории полимерных растворов Флори-Хаггинса-Скотта. Критическая концентрация по мере увеличения молекулярной массы ЭО или ПСФ смещается в сторону более низкомолекулярного компонента. Критическую температуру определяли исходя из температурных зависимостей парных параметров взаимодействия компонентов, рассчитанных по составам сосуществующих фаз по уравнению Аллена, и критического значения χ :

Установлено, что смешение компонентов исследованных систем подчиняется диффузионным закономерностям. Значения коэффициентов взаимодиффузии исследуемых систем близки и меняются от 10^{-10} до 10^{-6} см²/с в диапазоне температур от 160 до 220 °С. С ростом температуры коэффициенты взаимодиффузии возрастают, а рассчитанные кажущиеся энергии активации взаимодиффузии на концентрационных зависимостях лежат в пределах от 30 до 160 кДж.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00785)

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ СЕГМЕНТОВ ПОЛИМЕРНОГО КЛУБКА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО¹

А.С. Вишневский, А.Е. Чалых, В.К. Герасимов

*Лаборатория структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: trust-no-one@mail.ru*

Модели случайного блуждания играют очень важную роль в физике полимеров. В процессе теплового движения макромолекулы способны принимать большое число разнообразных состояний, многообразие которых можно охарактеризовать конформационным набором. Каждая конкретная конформация макромолекулы характеризуется собственным радиусом инерции, расстоянием между концами цепи, радиальной плотностью распределения сегментов, а конформационный набор макромолекулы, описываются средним радиусом инерции, средним расстоянием между концами цепи и средней радиальной плотностью распределения сегментов.

Целью настоящей работы являлось нахождение радиальной функции распределения плотности сегментов внутри клубка для макромолекулярных цепей различной длины и выявление влияния энергии межмолекулярных взаимодействий на ее изменения.

Методом Монте-Карло, было проведено численное моделирование конформаций макромолекул содержащих от 100 до 10000 сегментов и расчет их геометрических характеристик. Моделирование проводили на простой кубической решетке бесконечного размера. Статистическое усреднение составило 250 тыс. реализаций. Была получена зависимость среднего радиуса инерции R_g от числа звеньев для цепей различной длины. Для невзаимодействующей системы он линейно зависит от квадратного корня из числа звеньев, что согласуется с литературными данными. Так же были определены средние радиальные функции распределения плотности сегментов внутри клубка. Обнаружено, что плотность в центре клубка для невзаимодействующей

системы хорошо аппроксимируется следующим выражением
$$\rho_{0,0} = \frac{2}{\sqrt{N}}$$

Чтобы связать структурные характеристики модельных полимерных цепей с энергетическими характеристиками исследовалось влияние энергии взаимодействия полимера с молекулами растворителя. Для этого была построена функция распределения числа контактов между сегментами полимера и молекулами растворителя (контактов типа «1-2») по всей рассчитанной выборке, т.е. пропорционально полному конформационному набору макромолекулы. Предполагали, что вероятность реализации различных макромолекулярных структур зависит от обменной энергии и числа межмолекулярных контактов. Для каждого количества контактов типа «1-2» рассчитывали усредненную радиальную функцию распределения плотности сегментов и средний радиус инерции. Затем, изменяя энергию взаимодействия были построены новые, измененные функции распределения, соответствующие заданным энергиям. При последующей статистической обработке была получена аппроксимационная зависимость, связывающая радиальную функцию распределения с энергией межмолекулярного взаимодействия.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 11-03-00785а)

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ РТ(II) И РD(II) С КОПРОПОРФИРИНАМИ И ХЛОРИНАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ¹

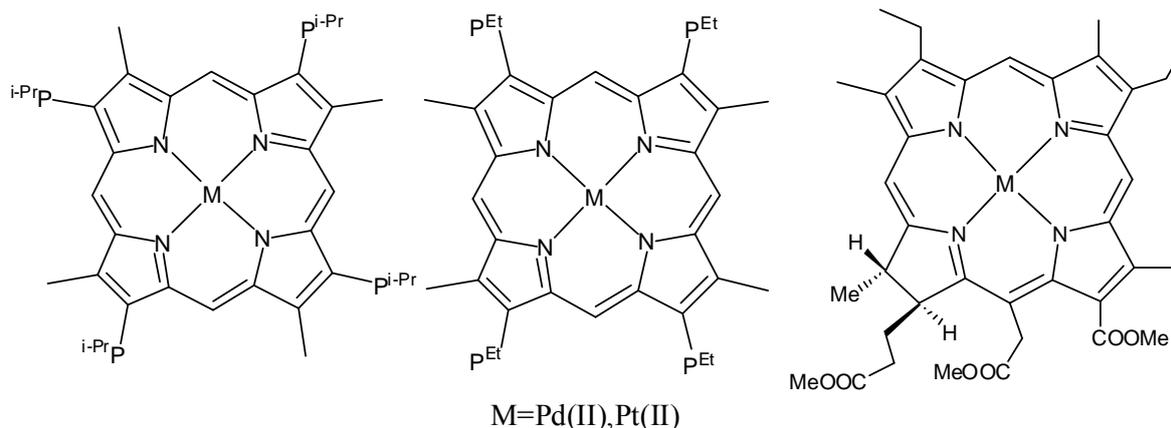
**А.Н. Волов¹, И.А. Замилацков¹, И.С. Лонин¹, Г.В. Пономарев²,
А.Ю. Цивадзе¹**

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

² Лаборатория синтеза физиологически активных соединений ИБМХ РАН, 119121, Москва, Погодинская улица, д.10, стр.8

Металлокомплексы порфиринов и хлоринов обладают уникальными фотофизическими свойствами и эти свойства привлекают огромный интерес в последние десятилетия среди ученых-исследователей работающих в области биоаналитической химии и создания химических сенсоров [1]. Комплексы Рт(II) и Рd(II) с порфиринами и хлоринами имеют высокие квантовые выходы фосфоресценции благодаря высоким коэффициентам экстинкции и поэтому эти комплексы используются в качестве потенциальных соединений для биоанализа. Комплексы Рd(II) с копропорфиринами I,II и триметилловым эфиром мезохлорина еб были получены в результате кипячения растворов лигандов в ацетонитриле с 3 экв. Рd(CH₃CN)2Cl₂ в течение 2 часов в инертной атмосфере. Комплексы Рт(II) с копропорфиринами I,II, триметилловым эфиром мезохлорина еб и метилловым эфиром мезопирофеофорбида а синтезированы через взаимодействие лигандов с 3 экв. Рт(PhCN)2Cl₂ в бензонитриле при 185°C, в течение 1 часа в инертной атмосфере.

Полученные комплексы были характеризованы и их строение было установлено с помощью ЯМР спектроскопии ¹H, ¹³C, ¹⁹⁵Pt, УФ-спектроскопии, MALDI TOF спектрометрии и элементного анализа. Для металлокомплексов копропорфиринов I,II и триметиллового эфира мезохлорина еб были выращены монокристаллы с помощью изотермического концентрирования из систем CH₂Cl₂/EtOAc и CH₂Cl₂/PhCH₃ и их кристаллические структуры были исследованы РСА.



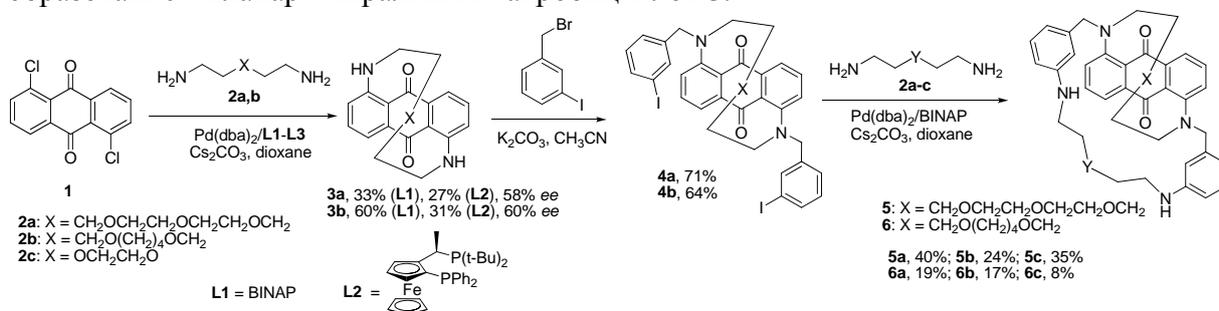
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-01015-а), Совета по грантам Президента Российской Федерации (гранты МК-699.2012.3 и МК-2016.2011.3)

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ И ОРГАНОКАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ МАКРОЦИКЛОВ С ЭНДО- И ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКИМИ ХИРАЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ¹

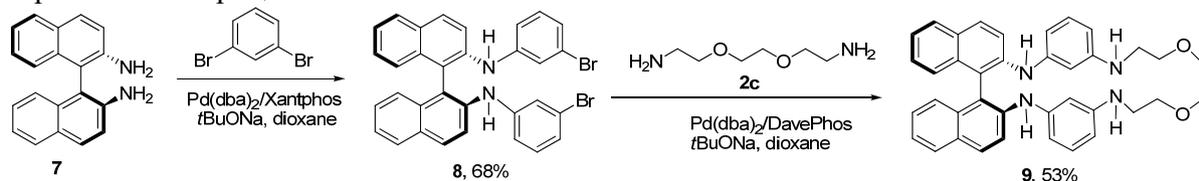
О.К. Григорова, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая

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

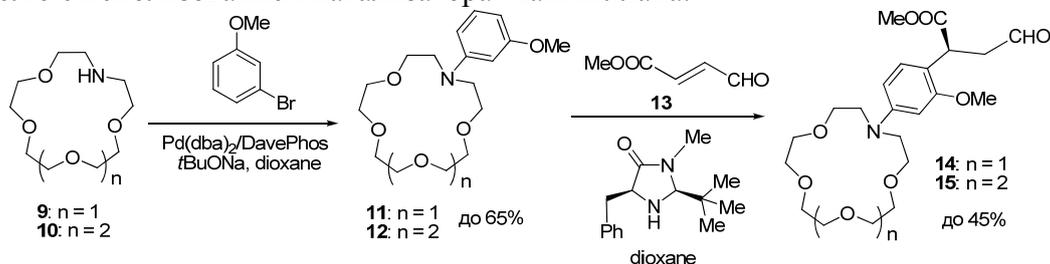
Макроциклы **3**, обладающие планарной хиральностью, синтезированы из 1,5-дихлорантрахинона (**1**) согласно методу, описанному в работе [1]. Они модифицированы двумя *m*-иодбензильными заместителями с образованием соединений **4**, которые введены во вторую реакцию Pd-катализируемой циклизации с образованием планарн-хиральных макробициклов **5**.



Согласно другому подходу к макроциклам, содержащим *эндо*-хиральный фрагмент, на первой стадии получено *N,N'*-бис(3-бромфенил)производное хирального диамина **8**, которое ввели в Pd-катализируемое аминирование с диоксидиаминном с образованием хирального макроцикла **9**.



Введение экзоциклического хирального фрагмента в азакраун-эфиры осуществлено с помощью последовательности Pd-катализируемого аминирования и присоединения по Михаэлю с использованием катализатора МакМиллана.



Литература

Ranyuk E.R., Averin A.D., Beletskaya I.P. // Adv. Synth. Catal. 2010. 352 (13), 2299–2305.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (программа П-8, «Развитие методологии органического синтеза и создание соединений с ценными прикладными свойствами»)

УЛЬТРАТОНКИЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ¹

**А.Л. Дубас, М.А. Калинина, В.В. Арсланов, В.И. Золотаревский,
А.Р. Тамеев**

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

Развитие новых информационных технологий тесно связано с миниатюризацией функциональных элементов интегральных схем, поиском новых видов носителей информации и т. д. Планарные проводящие полимеры представляют собой перспективные материалы для создания наноразмерных оптоэлектронных устройств, поскольку обладают уникальным комплексом электрических, механических и оптических свойств. В данной работе впервые были получены и изучены смешанные монослои на основе 10,12-пентакозадиеновых кислоты (PCAc) и амина (PCAm), способных к сополимеризации при УФ-облучении с образованием сопряжённого полимера. Были определены оптимальные условия формирования устойчивых смешанных монослоев с необходимыми структурными характеристиками (смешанный растворитель этанол/гексан (1/9), субфаза – водный трис-буфер с pH=7.5). Выбранные условия позволяют достичь требуемой плотности молекулярной упаковки монослоя, избегая его частичного разрушения и образования бислоев, что является обычно главной проблемой при работе с этими соединениями. Впервые изучена полимеризация монослоёв Ленгмюра на основе PCAc/PCAm на поверхности цитрат-стабилизированного гидрозоля золота, частицы которого адсорбируются на межфазной границе ПАВ. Имобилизация наночастиц гидрозоля в конденсированном смешанном монослое PCAc/PCAm реализуется за счет электростатического взаимодействия между компонентами системы: смешанного монослоя ПАВ и наночастиц гидрозоля, и сопровождается изменением оптических свойств межфазной границы, которые могут быть зарегистрированы методом оптоволоконной спектрофотометрии монослоев Ленгмюра. Сформированные на межфазной границе пленки были перенесены на поверхность твердых подложек методом Ленгмюра-Блоджетт. Проведено сопоставление спектрального отклика системы в процессе формирования пленок и результирующей морфологии коллоидных гелей. Спектральные данные позволяют предположить, что при определённых условиях формирования монослоя диацетиленов на поверхности гидрозоля плазмон адсорбированных наночастиц золота вступает в резонанс с колебаниями сопряжённых связей полимера, что приводит к появлению нетипичных как для полимера, так и гидрозоля полос поглощения. Исследованная в данной работе смешанная система PCAc/PCAm открывает широкие возможности для использования полимера в нано- и оптоэлектронике в качестве проводящего, а также оптического элемента.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-01115-а)

СМАЧИВАНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ТЕКСТУР

А.Л. Дубов, О.И. Виноградова

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

Изучение супергидрофобных поверхностей в состоянии Касси, когда поверхность при контакте с водой удерживает в своих полостях пузырьки газа, перспективно как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Наличие участков захваченного газа обеспечивает высокое значение краевого угла по отношению к воде и малого гистерезиса, что делает эти поверхности крайне эффективными для самоочистки, противооледенения, управления процессами конденсации и др. Кроме того, отдельный интерес представляет использование подобных поверхностей в микрофлюидике. Скольжение жидкости около супергидрофобной стенки может значительно снизить вязкое сопротивление.

Поверхностям с изотропными текстурами и неупорядоченной шероховатостью последнее время уделялось повышенное внимание, связанное с возможностью именно на таких поверхностях добиться максимальных значений краевого угла. Однако для микрофлюидики особый интерес представляют анизотропные поверхности, которые позволяют добиться максимального проскальзывания, а также за счет изменения угла между осью текстуры и направлением течения жидкости дают возможность управлять течениями в тонких каналах, обеспечивая смешивание потоков различных жидкостей или сепарацию твердых частиц и капель жидкости. Кроме того, многие задачи микрофлюидики требуют использования поверхностей с достаточно низкой концентрацией газовых участков при контакте жидкости с поверхностью. Анизотропия и уменьшение доли жидкость-газ на поверхности контакта приводят к уменьшению краевого угла и увеличению гистерезиса, и смачивание подобных текстур не было изучено в достаточной степени.

В настоящей работе изучены устойчивость состояния Касси, пининг краевой линии и гистерезис краевого угла для супергидрофобных текстур, представляющих собой параллельные бороздки различной ширины с различным расстоянием между ними, что обеспечивает долю газовой фазы при контакте с жидкостью от 12 до 88%.

Показано, что края параллельных бороздок являются центрами пининга, сильно связывающими краевую линию во время движения. При этом для краевого угла оттекания доминирующим фактором, определяющим его значение, является упругость линии контакта, тогда как для угла натекания более важным параметром является адгезия жидкости на твердых участках контакта. Этот факт также объясняет отличие в анизотропном поведении углов натекания и оттекания.

Также изучена устойчивость состояния Касси, и показано, что переход в состояние Венцеля, при котором происходит заполнение бороздок жидкостью, сильно зависит от значения доли газовой фазы на поверхности контакта и краевого угла оттекания. Если для большинства текстур переход начинается в центре капли и обусловлен увеличением давления, то для текстур с низким значением доли жидкость-газ такой переход происходит на границе капли, где за счет пининга краевой линии краевой угол принимает значения ниже 90° .

ХРОМОИОНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИНА И АНТРАХИНОНА ДЛЯ ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫХ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ И ПЛЕНОЧНЫХ СЕНСОРОВ НА КАТИОНЫ РТУТИ¹

Е.В. Ермакова¹, А.Г. Бессмертных-Лемён², Р. Гиляр², В.В. Арсланов¹

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

² *Institut de Chimie Moleculaire de l'Universiter de Bourgogne (ICMUB), CNRS, 21078
Dijon, Avenue Alain Savary – BP 47870, France, e-mail: roger.guilard@u-bourgogne.fr*

В современной химии одной из актуальных задач является создание высокоселективных сенсоров для определения токсичных и биологически значимых металлов в водной среде. Антропогенный фактор является основной причиной загрязнения окружающей среды, а его результат - увеличение содержания токсичных металлов в природе - способен нанести непоправимый вред здоровью человека. Поэтому значительные усилия исследователей направлены на разработку удобных и простых оптических сенсоров, способных быстро и селективно распознавать катионы токсичных металлов.

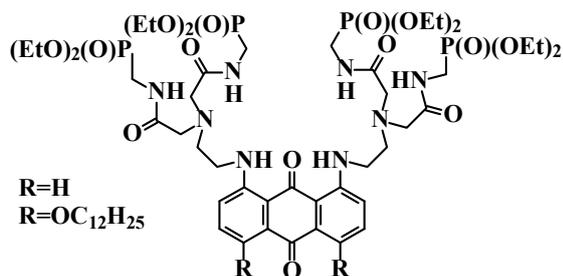


Рис. 1. ЛИГАНДЫ 1 (H) И 2 (oc₁₂h₂₅).

В настоящей работе предложены химические сенсоры на основе лигандов **1** и **2**, предназначенные для определения катионов ртути в воде.

Эффективность определения катионов ртути с помощью сенсоров, содержащих лиганды **1** и **2**, основана на высоких абсорбционных характеристиках диаминоантрахиноновой сигнальной группы и удачном выборе строения ионофорного фрагмента. В то время как лиганд **1** водорастворим и позволяет проводить определение в водных средах, дифильный

лиганд **2** может быть использован для детектирования в монослое, нанесенном на субфазу, содержащую катионы ртути.

В работе рассмотрен синтез лигандов **1** и **2**, проведено исследование комплексообразования с различными металлами в воде. Особое внимание уделено определению состава комплексов этих лигандов с катионами ртути методом УФ-спектрофотометрии.

Изучены *in situ* связывание монослоем лиганда **2** катионов ртути из субфазы, содержащей Hg(ClO₄)₂, и влияние методики проведения эксперимента на процесс комплексообразования.

Также созданы полимерные пленки, содержащие лиганд **2**, для визуального определения катионов ртути в водном растворе с концентрацией до 0,01мМ.

¹ Работа выполнена в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку работы (Грант 12-03-93105 НЦНИЛ_a)

УЛЬТРАТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ДВУХПАЛУБНОГО КОМПЛЕКСА КРАУНЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА ЦЕРИЯ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

А.И. Жамойтина, И.Н. Мешков, В.В. Арсланов, М.А. Калинина

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

В настоящее время большое внимание уделяется изучению физико-химических свойств металлокомплексов фталоцианинов для создания супрамолекулярных устройств и функциональных материалов на их основе. Эти соединения химически инертны и термостойки; сложная структура, включающая развитую ароматическую систему, центральный атом металла и заместители по бензольным кольцам, обуславливает большое число электронных состояний, что открывает широкие перспективы использования производных фталоцианинов при создании полупроводниковых приборов, газовых сенсоров, солнечных элементов.

В данной работе представлены ультратонкие пленки на основе двухпалубного комплекса краунзамещенного фталоцианината церия с наночастицами золота, иммобилизованными на их поверхности. С помощью метода Ленгмюра-Блоджетт впервые удалось получить пленки металлокомплекса фталоцианина, в которых молекулы вещества собраны в стопки, ориентированные перпендикулярно плоскости твердой подложки, что подтверждается профилями поверхности, полученными с помощью метода атомно-силовой микроскопии. Самоорганизация молекул таким образом достигается введением ионов K^+ в субфазу, что приводит к образованию сэндвичевых комплексов K^+ с 15-краун-5-эфирными кольцами соседних двухпалубных молекул.

Выбор церия в качестве комплексообразующего атома обусловлен его способностью проявлять две стабильные степени окисления +3/+4. Обратимый переход из окисленного в восстановленное состояние под действием внешних факторов позволяет регулировать как межпалубное расстояние в металлокомплексе, так и его оптические характеристики.

Наночастицы золота диаметром 20 нм, осажденные на поверхность пленки из цитрат-стабилизированного гидрозоля золота, многократно увеличивают интенсивность поглощения пленки. Этот эффект аналогичен SERS-эффекту, заключающемуся в усилении рамановского рассеяния при контакте органических веществ с металлическими частицами, размер которых много меньше длины волны падающего света. Кроме того взаимодействие золота с монослоем краунзамещенным фталоцианинатом церия приводит к восстановлению центрального атома до +3.

Обнаруженные свойства изученной супрамолекулярной системы позволяют рассматривать полученные пленки как потенциальные высокоэффективные элементы наноразмерных устройств, например, высокочувствительных сенсоров, изменяющих оптические характеристики при связывании с другими веществами, усиленные взаимодействием с золотом; полупроводников, проводящих электрический ток вдоль стопок молекул металлокомплекса и некоторых других.

КАТИОН-ИНДУЦИРОВАННАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ ТРЕХПАЛУБНОГО (ПОРФИРИНАТО)(КРАУН-ФТАЛОЦИАНИНАТА) ТЕРБИЯ¹

К.А. Камарова¹, К.П. Бирин², Ю.Г. Горбунова^{2,3}, А.Ю. Цивадзе^{2,3}

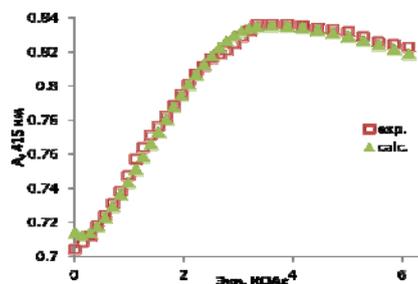
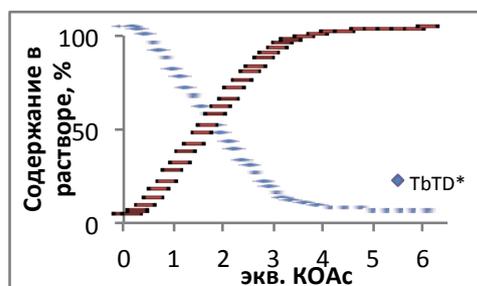
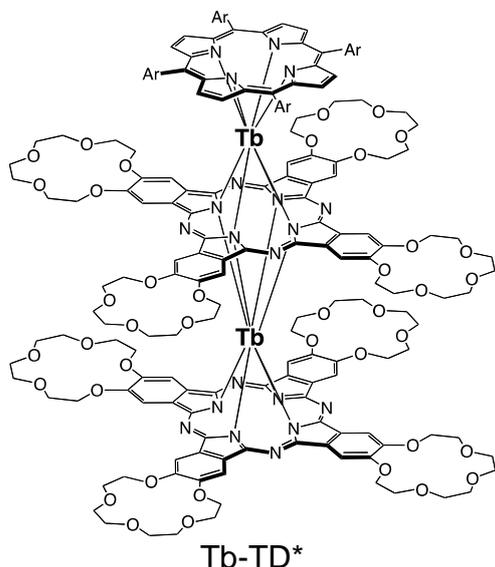
¹ МГУ, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3, ГСП-1; e-mail: kamila.kamarova@gmail.com

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

³ ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31; e-mail: yulia@igic.ras.ru

Расширенная π -электронная система тетрапиррольных лигандов определяет широкий набор их уникальных физико-химических свойств. Введение краун-эфирных заместителей на периферийную часть молекулы позволяет сочетать координационные центры различной природы, что делает такой тип соединений универсальными супрамолекулярными блоками¹.

Нами изучена катион-индуцированная ассоциация гетеролептического трехпалубного комплекса тербия Tb-TD* при взаимодействии с катионами калия в растворах. Показано, что в зависимости от полярности растворителя возможно образование супрамолекулярных аддуктов различного строения. Методом спектрофотометрического титрования с применением программного пакета ChemEqui² для анализа полученных данных определена константа устойчивости аддукта Tb-TD* \times 4K⁺. Полученная величина константы устойчивости ($\log\beta \sim 19$) существенно превосходит аналогичные величины для комплексов краун-эфиров и краун-фталоцианинатов d-элементов с катионами щелочных металлов.



1. Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Tsivadze A.Yu. // Handbook of Porphyrin Science (Eds.: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard), World Scientific Publishing, 2012, vol. 24, ch. 113, 271-388.
2. Solov'ev V.P., Baulin V.E., Strakhova N.N., et. al. J. Chem. Soc. PerkinTrans. 2, 1998, 1489.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (НШ-1592.2012.3) и РФФИ (грант 11-03-00968а).

КАНТИЛЕВЕРНЫЙ ДАТЧИК НА ОСНОВЕ РЕЦЕПТОРА С ПОЛИМЕРОМ В КОМПЛЕКСЕ С МЕТАЛЛОМ

Г.А. Киселев¹, А.С. Ерофеев², П.В. Горелкин²

¹ Лаборатория физикохимии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: gleb.a.kiselev@gmail.com

² Физический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова

Микроконсольные датчики кантилеверного типа недавно открыли новые перспективы для обнаружения различных химических веществ [1-2]. Есть много соединений, содержащих аминогруппы (белки, взрывчатые вещества, аммиак и др.). Раннее обнаружение наличия некоторых соединений содержащих аминогруппы имеет важное практическое значение для медицинской диагностики, охраны окружающей среды и контроля качества продуктов питания. По измерению уровня выдыхаемого аммиака можно дифференцировать вирусные и бактериальные инфекции в заболевании легочных путей, для корректировки метода терапии [3]. Также подобные датчики могут быть использованы для косвенного измерения уровня мочевины при мониторинге заболеваний почек [4].

В данной работе была разработана система детекции паров аммиака с использованием микроконсольных датчиков. Кантилеверы, применяемые в атомно-силовой микроскопии были использованы в качестве преобразователей, а полимер-металлические комплексы нанесенные тонкой пленкой на кантилевер выступали в качестве рецепторного слоя. Рассматривалось два типа датчиков: с координационным комплексом между полиакриловой кислотой с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и полиакриловой кислоты с CoCl_2 .

В результате адсорбции аммиака из физиологически значимых концентраций паров в рецепторной полимерной пленке происходили напряжения, приводившие к изгибу консольного датчика. Контроль деформации кантилевера проводилась на уникальном калиброванном стенде с лазерно-оптической системой контроля наноперемещений. Для исключения эффектов неспецифического связывания других паров с рецептором был использован дополнительный контрольный кантилевер покрытый со стороны кремния пленкой полиакриловой кислоты, не содержащей металл. На рисунке 1. Показано влияние паров аммиака на модифицированном и контрольном кантилеверах. Селективность датчика в целом была показана к парам воды и этанола. Так же была продемонстрирована способность датчика к полной многократной регенерации при незначительном нагревании рецептора.

Литература

1. K.M. Goeders, J.S. Colton, L.A. Bottomley // Chem. Rev. 108, 522-542 (2008).
2. A.V. Boisen, S. Dohn, S.S. Keller, S. Schmid, M. Tenje, Rep. // Prog. Phys. 74, 036101 (2011).
3. S.A. Kharitonov and P.J. Barnes // Biomarkers. 7, 1-32 (2002)
4. K. Sawicka, P. Gouma and S. Simon // Sens. Actuators. 108, 585-588 (2005)

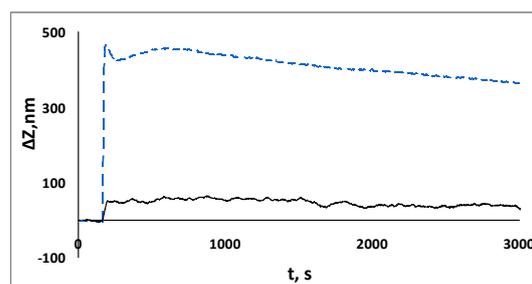


Рис.1 Временные зависимости отклонения кантилевера. Кривая сверху – сенсорный кантилевер, снизу – контрольный.

ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА, ДОПИРОВАННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМИ ХРОМОФОРАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

**А.С. Ларюшкин, А.Д. Гришина, Т.В. Кривенко, В.В. Савельев,
А.В. Ванников**

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных нанокompозитах
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: van@elchem.ac.ru*

Созданы полимерные композиты с фотоэлектрической и фоторефрактивной чувствительностью в ближней ИК – области (при 1064 нм), что позволяет использовать их в коррекции и усилении лазерных лучей телекоммуникационного диапазона, и в медицинской диагностике. Произведён комплексный анализ фоторефрактивных, нелинейно-оптических и фотоэлектрических свойств, а также электронных спектров поглощения композитов на основе поливинилкарбазола (PVC), содержащего закрытые одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) или фталоцианинаты комплексов Ru(II) и Ga(III). С использованием метода z-сканирования показано, что в композите из PVC и SWCNT 0.26 мас. % значение диэлектрической восприимчивости третьего порядка составляет $\chi^{(3)} = 5.4 \times 10^{-10}$ esu. Величина $\chi^{(3)}$ при добавлении красителя снижается в 5 раз, по-видимому, вследствие противоположной ориентации диполей красителя и нанотрубки при адсорбции красителя на нанотрубке. Проанализировано влияние дополнительно введённых цианиновых красителей на фотоэлектрические, нелинейно-оптические и фоторефрактивные характеристики композитов на основе SWCNT. Установлено, что на эти характеристики оказывает влияние краситель, низшая незаполненная орбиталь которого лежит ниже уровня фотовозбужденной нанотрубки. При добавлении такого красителя в количестве 3 мас. % в композит PVC – SWCNT 0.26 мас. % в 14 раз возрастает квантовая эффективность образования подвижных зарядов при действии лазера в области поглощения нанотрубок при 1064 нм, вдвое возрастает коэффициент двулучевого фоторефрактивного усиления лазерного луча длиной волны 1064 нм, который достигает $\Gamma = 120 \text{ см}^{-1}$.

Продемонстрирован способ формирования супрамолекулярных ансамблей комплексов переходных металлов в растворе путём последовательной трехкратной обработки циклами: нагревание до 90°C – медленное охлаждение до комнатной температуры. Образование ансамблей обуславливает появление фотоэлектрической и фоторефрактивной чувствительности в ближней ИК области (измерения проведены при 1064 нм). Супрамолекулярные ансамбли комплексов переходных металлов имеют такие же высокие фоторефрактивные характеристики, как и композиты из углеродных нанотрубок с адсорбированными молекулами красителя.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН ЧЕРЕЗ ПРОСЛОЙКУ ЭЛЕКТРОЛИТА

С.Р. Мадуар^{1,2}, О.И. Виноградова^{1,2}

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

² *МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет*

В данной работе теоретически рассмотрена задача об электростатическом взаимодействии мембран через прослойку раствора электролита. Такие задачи важны как для понимания биологических процессов, связанных с мембранным потенциалом, так и для дизайна а также управления устойчивостью суспензий синтетических объектов, таких как полиэлектролитные микрокапсулы.

Мембраны предполагались бесконечно тонкими, полупроницаемыми плоскостями. Пространство между ними заполнено разбавленным раствором электролита, а пространство вне их заполнено чистым растворителем. В системе реализуется случай так называемого Доннановского равновесия, а около мембраны образуется двойной электрический слой. При сближении мембран происходит перекрытие двойных электрических слоев и, как следствие, появляется дополнительная сила, действующая на поверхности.

Изучение системы проводили, с одной стороны, теоретически с помощью уравнения Пуассона-Больцмана с граничным условием электронейтральности мембран. В ходе теоретического анализа получены профили распределения концентраций в системе и распределение потенциала. На основе этих данных изучались зависимости расклинивающего давления от расстояния между мембранами. С другой стороны, теоретические результаты проверялись с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики. Использовали примитивную модель электролита с явно заданными ионами. Взаимодействие мембраны с одним типом ионов описывалось с помощью отталкивающего потенциала Леннарда-Джонса, а для другого типа ионов мембрана представлялась невидимой. Расклинивающее давление рассчитывалось как сумма всех сил, действующих со стороны ионов на поверхность мембраны, на единицу площади.

В результате теоретического анализа выведены приближенные асимптотические выражения для зависимости мембранного потенциала от ширины щели между мембранами. Расклинивающее давление, рассчитанное в компьютерном эксперименте, находится в качественном и количественном согласии с теорией и с простыми приближенными формулами.

Нами показано, что даже между нейтральными мембранами в растворе может существовать дальнедействующая сила отталкивания электростатического характера. При этом обнаружено два режима взаимодействия: при больших расстояниях сила спадает по экспоненциальному закону, а при малых – по степенному закону со степенью, близкой к единице. Последнее качественно отличает мембраны от классических заряженных поверхностей, рассмотренных ранее, где степень равна двум.

Наличие отталкивания между двумя мембранами объясняет стабильность растворов целого ряда биосинтетических систем, таких как полиэлектролитные микрокапсулы, липосомы и др.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ЧАСТИЦ ЯНУСА

Т.Ю. Молотилин^{1,2}, В.А. Лобаскин³, О.И. Виноградова¹

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

²МГУ, химический факультет, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3;

³University College Dublin, Stillorgan Rd, Belfield, Dublin 4, Co. Dublin, Ireland

Интерес к исследованию коллоидных частиц с гетерогенной поверхностью в настоящее время диктуется такими важными и перспективными задачами как адресная доставка лекарств, сепарация субстратов для химического синтеза и анализа на микро- и нано-уровнях, а также созданием активных наноструктурированных объектов на основе самоорганизующихся коллоидных систем. Частицы Януса, поверхность которых поделена на две части с различными свойствами, являются базовым прототипом для многих более сложных структур; фундаментальное исследование их поведения в растворах электролитов может дать важную информацию для дальнейшей направленной модификации и создания высокоспецифичных коллоидных систем для упомянутых выше задач.

Одним из наиболее важных способов управления транспортом и характеристики коллоидных частиц является электрофорез. Электрофоретическая подвижность частиц связана непосредственно с электрическим потенциалом поверхности и структурой двойного электрического слоя. В нашей работе мы пытались ответить на вопрос: возможно ли варьируя лишь распределение заряда по поверхности коллоидной частицы, не меняя при этом суммарный заряд, радиус и другие фундаментальные свойства, существенным образом повлиять на электрофоретическую подвижность? В случае положительного ответа открываются широкие перспективы по созданию высокоподвижных коллоидных суспензий на основе направленного дизайна их поверхности.

Для решения поставленной задачи в настоящей работе использовалось компьютерное моделирование частиц Януса методами молекулярной динамики в сочетании с решеточной моделью Больцмана. Использовали примитивную модель электролита, задавая ионы в явном виде как жесткие сферы с единичным зарядом, помещенные в жидкость, моделируемую методом решеточной модели Больцмана. Граничные условия были периодическими по всем координатам. Для симуляции коллоида использовали модель «малины»: набор частиц, равномерно распределенных по сферической поверхности заданного радиуса и скрепленных между собой упругим потенциалом FENE. Внешнее электрическое поле имитировали с помощью фиксированной силы, действующей на каждый заряд в системе. В симуляциях изучали скорость частиц Януса и рассчитывали их электрофоретическую подвижность. Варьировали концентрацию ионов в системе и распределение заряда по поверхности частицы Януса.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с уменьшением площади, на которой распределён заряд, электрофоретическая подвижность частицы Януса существенно снижается, для частиц с экваториальным распределением заряда снижения подвижности практически не наблюдается. Также было изучено распределение ионной атмосферы вокруг различных частиц Януса, сделаны выводы о вкладе поляризации двойного электрического слоя в подвижность.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСМОСА В МИКРО- И НАНО ПЛЕНКАХ

А.С. Потапов¹, А.В. Беляев¹, С.Р. Мадуар^{1,2}, О.И. Виноградова^{1,2}

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

²МГУ им. М.В. Ломоносова Физический факультет, 119992, Москва, Воробьевы горы, д.1 стр.2

Микро- и наножидкая механика рассматривает поведение потоков жидкостей в каналах и пленках, она находит применение в различных областях – от струйной печати до молекулярной биологии и создания «лабораторий-на-чипе». Одним из перспективных направлений наножидкой механики на сегодняшний день являются устройства логики, такие как наножидкие диоды и биполярные транзисторы, которые используются для направленного переноса ионов. В подобных физических системах вязкость и поверхностные явления преобладают над объемными, и возрастает роль межфазных транспортных явлений. Так, вблизи заряженной поверхности, помещенной в раствор электролита, жидкость приходит в движение под действием тангенциальной компоненты внешнего электрического поля. Это явление, называемое электроосмосом, используется для создания течений жидкости в микроканалах без приложения чрезмерного градиента давления.

Также перспективна комбинация электроосмоса с гидрофобным скольжением, которая может привести к существенному увеличению скорости течения. Ранее было установлено, что граница между жидкостью и гидрофобным твердым телом предполагает наличие разреженного (газового) слоя толщиной несколько нанометров, который и обуславливает проскальзывание жидкости при течении, причем граница жидкость-газ может быть электрически заряженной.

В данной работе представлена континуальная теория течения жидкости в тонких пленках, основанная на уравнении Стокса: $\eta \nabla^2 \vec{U} = -\rho_e \vec{E}$, учитывающая влияние подвижности поверхностного заряда на электроосмотическое течение вблизи гидрофобной границы. Методом диссипативной динамики частиц (DPD) доказана справедливость континуальной теории, предполагающей наличие дополнительной электрической силы на межфазной границе, для широкого диапазона параметров физической системы. Установлено, что подвижность поверхностного заряда может существенно уменьшать скорость электроосмоса вблизи границы жидкость-газ при отсутствии трения, а так же увеличивать его при конечной длине проскальзывания. Исследовано влияние плотности поверхностного заряда, толщины экранирующего дебаевского слоя и длины гидрофобного скольжения на профиль скорости жидкости в пленке электролита для микро- и нано каналов. Кроме того, обнаружен новый эффект, заключающийся в обращенном течении электролита вблизи заряженной границы жидкость-газ при достаточно большой плотности поверхностного заряда.

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ОКСИДА КРЕМНИЯ: ВЗАИМОСВЯЗЬ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА, СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Т.Б. Румянцева

*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: raimi665@gmail.com*

Композитные наночастицы с ядром из Ag и оболочкой из SiO₂ представляют интерес для ряда научных областей (физики, химии медицины), связанных с созданием новых функциональных материалов [1–3]. В частности, большое внимание исследователей привлекает возможность использования таких частиц для создания антибактериальных покрытий, фильтров, перевязочных средств и т.д.

В большинстве случаев частицы Ag-ядро/SiO₂-оболочка получают путем гидролиза/конденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии предварительно синтезированных наночастиц Ag. Известно, что при этом в реакционной системе протекают два процесса: рост оболочки на наночастицах металла и нуклеация и рост новых («пустых») частиц SiO₂. Как следствие, одним из основных условий последующего использования частиц Ag/SiO₂ является их отделение от этого «побочного продукта».

Цель представленной работы – синтез наночастиц Ag/SiO₂ с контролируемыми характеристиками оболочки. При этом основной акцент сделан на поиск путей подавления образования новых частиц SiO₂ и/или способов их отделения.

Основные результаты работы сводятся к следующему.

1. Установлено, что дробное введение ТЭОС и катализатора в реакционную систему позволяет значительно уменьшить количество и/или размер образующихся частиц SiO₂, и продемонстрирована возможность их отделения центрифугированием.

2. Показано, что, варьируя продолжительность стадий и/или количество реагентов на каждой из них можно направленно регулировать толщину SiO₂-оболочки.

3. Установлена взаимосвязь толщины SiO₂-оболочки композитных наночастиц и положения их локализованного поверхностного плазмонного резонанса.

4. Обнаружен нетривиальный эффект травления Ag-ядер аммиачной водой (катализатором гидролиза/конденсации ТЭОС) и последующего восстановления ионов Ag внутри SiO₂-оболочки. Это приводит к образованию композитных частиц сложной структуры, в которых ядро окружено ультрамалыми частицами-«сателлитами». Для выяснения механизма этого эффекта нужны дальнейшие эксперименты.

Литература

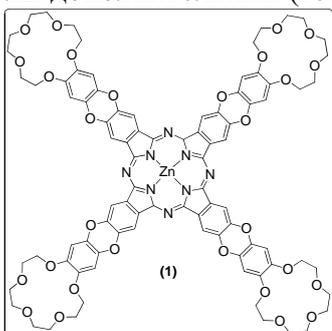
1. B. Mahltig, E. Gutmann, M. Reibold et al. Synthesis of Ag and Ag/SiO₂ sols by solvothermal method and their bactericidal activity // J. Sol-Gel Sci Technol. 2009. V. 51 p. 204 – 214.
2. X. Tan, Z. Wang, H. Wang et al. Biocompatible and stable core/shell drug nanocarrier with high surface-enhanced Raman scattering activity // CHINESE OPTICS LETTERS. V. 8. N. 4. p. 357 – 360.
3. Y.H. Kim, D.K. Lee, H.G. Cha et al. Synthesis and Characterization of Antibacterial Ag-SiO₂ Nanocomposite // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 3629 – 3635.

СИНТЕЗ НОВЫХ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С РАСШИРЕННОЙ π -СИСТЕМОЙ¹

Е.А. Сафонова,^{1,2} А.Г. Мартынов,¹ Ю.Г. Горбунова,^{1,3} А.Ю. Цивадзе^{1,3}

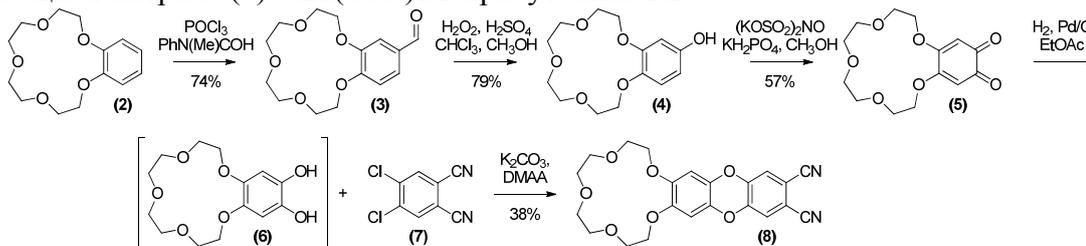
¹Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: martynov.alexandre@gmail.com; ²Химический факультет МГУ, 11991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1, e-mail: safevgal@mail.ru; ³ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, e-mail: yulia@igic.ras.ru

Интерес исследователей к краунзамещенным фталоцианинам объясняется тем, что в присутствии катионов щелочных металлов эти соединения образуют упорядоченные супрамолекулярные ансамбли, архитектура которых определяет физико-химические характеристики функциональных материалов на их основе.¹ С другой стороны, управление оптическими и электрохимическими характеристиками фталоцианинов может быть достигнуто за счет расширения их π -системы введением в молекулы дополнительных (гетеро)ароматических фрагментов.



Задачей данного исследования стала разработка стратегий получения краун-фталоцианинов с расширенной ароматической системой на примере фталоцианината цинка (1), содержащих 15-краун-5-замещенные дибензо-1,4-диоксановые (оксантреновые) фрагменты. С данной целью исходя из коммерчески-доступных бензо-15-краун-5 (2) и дихлорфталонитрила (7) по приведенной схеме был получен оксантрен (8), содержащий фталонитрильный и 15-краун-5-

эфирный фрагменты. Комплекс (1) был получен с выходом 35% темплатной конденсацией нитрила (8) с $Zn(OAc)_2$ в присутствии DBU.



Было показано, что полученный фталоцианинат (1) практически нерастворим в обычных органических растворителях, однако в присутствии солей K^+ данный комплекс растворяется в смеси $CHCl_3/CH_3OH$ за счет образования заряженного кофациального димера, что позволяет изучать поведение данного соединения в растворе. Характерной особенностью комплекса (1) является наличие в его ЭСП интенсивной длинноволновой полосы поглощения, соответствующей переносу заряда с электронодонорных оксантреновых групп на электроноакцепторный фталоцианиновый макроцикл.

Литература

1. Y.G. Gorbunova, A.G. Martynov, A.Y. Tsivadze, Crown-Substituted Phthalocyanines: From Synthesis towards Materials, in: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (Eds.), Handbook of Porphyrin Science, World Scientific Publishing, 2012: pp. 271–388.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-3595.2011.3

СТАБИЛИЗАЦИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ ЗОЛОТА ОЛИГОНУКЛЕОТИДАМИ

С.А. Семенов

*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: aldorus@rambler.ru*

В настоящее время появляется все большее количество исследований, посвященных изучению конъюгатов наночастиц металлов с биомолекулами, в частности, с ДНК и олигонуклеотидами. Такие структуры весьма перспективны с точки зрения возможности их использования в качестве меток при оптическом биодетектировании, зондов для получения изображений клеточных структур или носителей лекарственных препаратов.

Для стабилизации гидрозолей золота были использованы олигонуклеотиды, образованные 6 или 12 нуклеотидами одного типа (аденин, гуанин, цитозин и тимин).

Синтез золей золота проводился при температуре 37°C в течение суток по модифицированному методу Френса [1]. Однако при столь низкой температуре процессы нуклеации и роста наночастиц протекают медленно, и, как следствие, синтезированные золи имели высокую степень полидисперсности и содержали большое количество частиц неправильной формы. Чтобы избежать этих нежелательных эффектов, аналогичный синтез был проведен в течение 5 ч при 60°C.

Агрегативную устойчивость гидрозолей оценивали величиной критической концентрации коагуляции, которую определяли по разработанной ранее методике, базирующейся на спектроскопии локализованного поверхностного плазмонного резонанса.

Эксперименты показали, что наибольшим стабилизирующим действием обладают адениновые и цитозиновые олигонуклеотиды. Полученные результаты согласуются с данными работы [2], авторы которой объяснили этот эффект тем, что аденин и цитозин образуют на поверхности золота более плотные адсорбционные слои. Установлено также, что олигонуклеотиды с короткой цепью повышают устойчивость сильнее. Причина данного эффекта в том, что при увеличении количества мономеров в цепи олигонуклеотиды начинают образовывать в растворе вторичные структуры. При этом ограничивается доступ оснований к поверхности наночастиц золота, в результате чего адсорбция олигонуклеотидов снижается.

Изучено влияние температуры синтеза и момента введения олигонуклеотидов в гидрозоль на их устойчивость. Поскольку, как известно, энергия связи адсорбированных цитрат-ионов с поверхностью наночастиц золота невелика, они должны легко вытесняться олигонуклеотидами. Как следствие, стабилизирующий эффект олигонуклеотидов практически не зависит ни от момента их введения в систему, ни от температуры синтеза.

Литература

1. Xu L., Zhu Y., Ma W., Chen W., Liu L., Kuang H., Wang L., Xu Ch. New Synthesis Strategy for DNA Functional Gold Nanoparticles // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. Т. 115. С. 3243-3249.
2. Zhao W., Lee T., Leung Sh., Hsing I-M. Tunable Stabilization of Gold Nanoparticles in Aqueous Solutions by Mononucleotides // Langmuir. 2007. Т. 23. С. 7143-7147.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЭПОКСИ-АМИННЫХ КОМПОЗИЦИЯХ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, В.А. Ломовской, В.И. Ролдугин

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

Работа посвящена изучению процессов, протекающих в густосшитых сетчатых полимерах различного строения при наложении внешнего механического воздействия.

В качестве объектов для исследования выбраны эпокси-аминные полимеры, полученные отверждением олигооксипропилендиамином (Jeffamine D230, $M_n=230$, $f_{NH}=4.0$) смесей дианового эпоксидного олигомера (ЭО) марки Epikote 828 ($M_n=375$, $f_{ЭП}=1.99$) и алифатического полифункционального ЭО марки Лапроксид 703 ($M_n=732$ и $f_{NH}=2.43$). ЭО смешивали в широком диапазоне соотношений, а отвердитель вводили в стехиометрическом соотношении в расчете на общее содержание эпоксидных групп в смеси ЭО. Отверждающиеся образцы выдерживали в термошкафу в течение заданных температуры и времени (согласно ранее рассчитанным ТТТ-диаграммам) до получения максимальной степени сшивки. Исследования теплофизических свойств проводили на приборе TA Instruments DSC Q100 (США). Механические испытания проводили на приборах TA Instruments DMA Q800 (США) и Netzsch DMA 242 (Германия) а также на крутильном маятнике в диапазоне температур $-150 \div 120^\circ\text{C}$. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью пакета программ TA Universal Analysis 2000 (V.4.7A).

В работе изучены и количественно охарактеризованы температурные зависимости логарифмического декремента затухания (спектры внутреннего трения) для систем различного состава. Были выявлены две основные группы пиков, соответствующие протеканию процессов α - и β - релаксации. Пики (различной интенсивности) в низкотемпературной области ($-180 \div -150^\circ\text{C}$) с энергиями активации (рассчитанными из спектров внутреннего трения и, независимо, по данным ДМА) $30 \div 45$ кДж/моль, по-видимому, связаны с мелкомасштабным движением отдельных фрагментов полимеров. Интенсивные пики в области ($-70 \div +10^\circ\text{C}$ для системы J1703–J230, $+40 \div +100^\circ\text{C}$ для системы E828–J230) явно связаны с крупномасштабными процессами. Сопоставление с данными ДСК позволило сделать вывод, что в данной области температур имеет место расстекловывание сшитого полимера (о крупномасштабном движении в этой области свидетельствуют высокие значения E_Tg , рассчитанные по данным метода ДСК).

В докладе проводится анализ интенсивности и формы наблюдаемых пиков релаксации для систем различного состава и содержания фрагментов различной природы в структуре сетки. Обсуждается взаимосвязь процессов α - и β - релаксации. В частности, показано, что в расстекловывание густосшитого сетчатого полимера на основе рассмотренных олигомеров и отвердителя одновременно вовлечено участие многих участков полимерной сетки. Каждому такому «высвобождению» подвижности соответствует свой активационный переход и определенный релаксирующий структурный элемент сетки; освобождение подвижности в области расстекловывания невозможно без предварительной разморозки подвижностей окружающих групп цепей.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ФОТОПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

С.Н. Степаненко, А.Р. Тамеев, М.Г. Тедоразде, А.В. Ванников

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

Исследовано введение наночастиц (НЧ) серебра в ячейки фотопреобразователей. Для этого в образцы структуры стекло/ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PCBM70/LiF/Al вводили в PEDOT:PSS НЧ, расположенном между фотоактивным и электропроводящим слоями. Образцы готовили методом центрифугирования. Алюминий и слой LiF наносился термическим путем. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что НЧ металлов не образуют на слое полимера PEDOT:PSS плотных агрегатов. Солнечные батареи стекло/ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PCBM70/LiF/Al структуры показали КПД фотопреобразования в 1,5 - 2 раза выше, чем ячейки без НЧ серебра. Эффект связан, с возбуждением поверхностного плазмона в металлической НЧ. Об этом свидетельствует более сильный спектральный отклик солнечной батареи, содержащей НЧ металла, относительно исходной солнечной батареи в полосе поглощения наночастиц. При этом НЧ металла может переизлучить энергию плазмона так, что свет поглотится в полимере, и(или) эмитировать электрон в полимер. Взаимодействие света и НЧ металла увеличивает также электромагнитное поле в полимере вблизи НЧ, что может повышать эффективность генерации носителей заряда в самом полимере. Изучено влияние НЧ серебра на фотоэффект при введении в межслойное пространство между PEDOT:PSS и PCDTBT:PCBM70, а также в сам полимер PCDTBT. Оптические спектры поглощения и спектры фототока позволили уточнить механизм влияния НЧ металла на фотовольтаический эффект.

НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИОННО-ПОИСКОВАЯ ИНТЕРНЕТ-ТЕХНОЛОГИЯ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Д.Н. Тюрин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе

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

Эффективное развитие науки и высоких технологий требует интенсивной обработки и анализа фундаментальных знаний, накопленных в различных исследовательских организациях, что приводит к потребности в развитии информационных технологий накопления, хранения, верификации, извлечения, анализа и распространения данных и знаний по физической химии в электронных ресурсах.

Разработана структура и алгоритм функционирования интеллектуальной информационной системы управления, которая позволяет осуществлять поиск новых нанотехнологических решений на основе поиска и обработки задокументированной информации, отражающей многочисленный, но разрозненный опыт различных специалистов в области новых функциональных наноматериалов и защитных покрытий.

Разработанная система рассматривается как информационная система в Интернет, назначением которой является сбор, хранение, верификация, извлечение, распространение новых знаний по физической химии. В ядре системы заложены функции управления пользователями и правами пользователей, структурой сайта, разделения дизайна и информационного наполнения, управления различными типами материалов.

Использование информационной системы позволяет достичь высокой степени изобразительности и информативности для проведения коллективных исследований для студентов как химических, так и нехимических специальностей.

Разработанная методика использовалась в практических занятиях в Научно-Образовательном Центре ИФХЭ РАН для студентов старших курсов информационных и химических специальностей.

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ ФОТОАКТИВНЫХ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА¹

Т.А. Шерстнева, К.П. Бирин, В.В. Арсланов

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

Интерес к исследованиям фазового поведения, структуры и динамики природных и синтетических наноструктурированных пленок во многом обусловлен значением этих объектов для природы и техники. Например, для создания чувствительных элементов на базе ультратонких пленок необходимо обеспечить однородность таких организованных структур, а именно учитывать способность к образованию агрегатов с изменением полярности микроокружения при переходе от растворов к мономолекулярным пленкам. В свою очередь, агрегация молекул ПАВ в монослоях Ленгмюра на границе раздела воздух/вода обусловлена как полярностью поверхности раздела и латеральным микроокружением в пленке, так и переориентацией функциональных групп при сжатии, что и определяет структурные особенности исследуемых пленок. Поэтому оценка полярности поверхности является важной задачей, которая ввиду ее сложности до сих пор практически не рассматривалась.

При изучении агрегационного поведения 12-(1-пиренил)додекановой кислоты (ПДДК) в растворах органических растворителей различной полярности (хлороформ, этанол) и монослоях Ленгмюра показано, что при увеличении концентрации хромофора в растворах агрегации не происходит. Использование параметра P_a , чувствительного к изменению полярности микроокружения позволило оценить полярность поверхности раздела воздух/вода путем сопоставления значений этого параметра для водно-этанольных смесей и мономолекулярных пленок. Установлено, что значения параметра P_a для монослоев соответствуют его значениям параметра для растворов, содержащих 50% и 80% воды. Следовательно, поверхность чистой воды является менее полярной средой по сравнению с растворами с большим содержанием этанола.

Так как изменение полярности микроокружения в процессе сжатия монослоя также сказывается и на структуре пленки, то для уточнения ориентации пиреновых фрагментов в монослое, а также оценки возможного ухода молекул зонда с поверхности раздела в качестве субфазы использовали водный раствор β -циклодекстрина (β -ЦД), учитывая возможность его комплексообразования с хромофором. Для модельных растворов чистого пирена в водном растворе β -ЦД получены комплексы включения с соотношением компонентов 2:2, о чем свидетельствует наличие полосы эксимера и незначительное тушение флуоресценции в присутствии КВг. Спектроскопические исследования субфазы, содержащей β -ЦД, под монослоем ПДДК показали, что молекулы хромофора образуют комплексы с β -ЦД, однако в этом случае комплекс имеет состав 1:1. Из-за стерических ограничений пиреновый фрагмент не полностью входит в полость β -ЦД и в результате взаимодействия иона тушителя с хромофором интенсивность флуоресценции субфазы, содержащей ЦД, значительно уменьшается.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-0312124) и программы Президиума РАН П7(5)

ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХПАЛУБНЫХ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ В РАСТВОРАХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ¹

А.В. Шокуров, С.Л. Селектор, В.В. Арсланов

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

Сэндвичевые фталоцианинаты лантанидов находят применение в таких областях как молекулярная электроника, фотовольтаика, устройства хранения информации, сенсоры и т. д. Одним из достоинств таких комплексов является так называемая мультистабильность, т. е. присутствие большого количества обратимых редокс-превращений и связанных с ними стабильных состояний.

В данной работе были получены и исследованы монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт двухпалубных фталоцианинатов лантанидов, в том числе незамещенного и краун-замещенных гомо- и гетеролептического 15-краун-5-фталоцианинатов церия. В этих комплексах катион церия, в отличие от других лантанидов, способен принимать не только характерную для ряда лантанидов степень окисления +3, но и +4. Проведенные *in situ* спектральные исследования показали, что при нанесении растворов комплексов церия в хлороформе на поверхность воды и последующем сжатии монослоя вещества на поверхности воды происходят уникальные процессы, связанные с обратимым внутримолекулярным переносом электрона между фталоцианиновым кольцом и ионом металлоцентра. С помощью метода РФЭС были охарактеризованы состояния металлоцентров в сформированных в различных условиях ультратонких пленках двухпалубных комплексов церия с различным содержанием краун-эфирных групп. Показано, что переход $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ сопровождается ростом электропроводности пленки.

Проведены спектроскопические исследования пленок Ленгмюра-Блоджетт на поверхности проводящих подложек, а также растворов комплексов в ацетонитриле. Выявлены различия свойств между краун-замещенными и незамещенными комплексами, а также между комплексами церия и других лантанидов. Показано, что редокс-переход $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в пленке Ленгмюра-Блоджетт осуществляется при окислении комплекса, а не при его восстановлении, как это происходит в растворе. При этом восстановление комплексов трехвалентных лантанидов в растворе при потенциалах ЦВА в присутствии кислорода приводит к образованию некоего промежуточного продукта. Та же картина наблюдается и в пленках всех исследуемых комплексов. В то же время электрохимическое восстановление окто-краун-замещенного комплекса церия в растворе соответствует спектральной картине его химического восстановления.

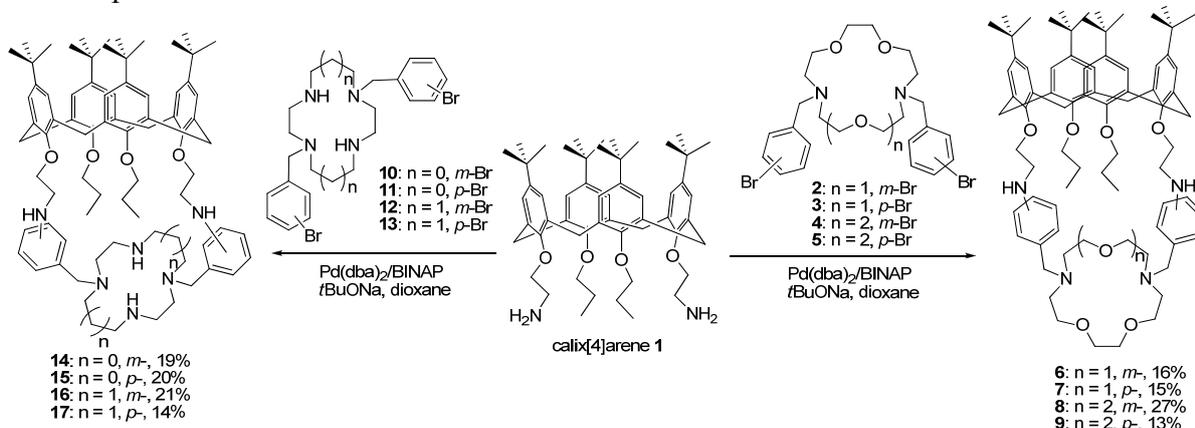
¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-03-12124-офи-м-2011) и Президиума РАН (П7(5))

ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АМИНИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ¹

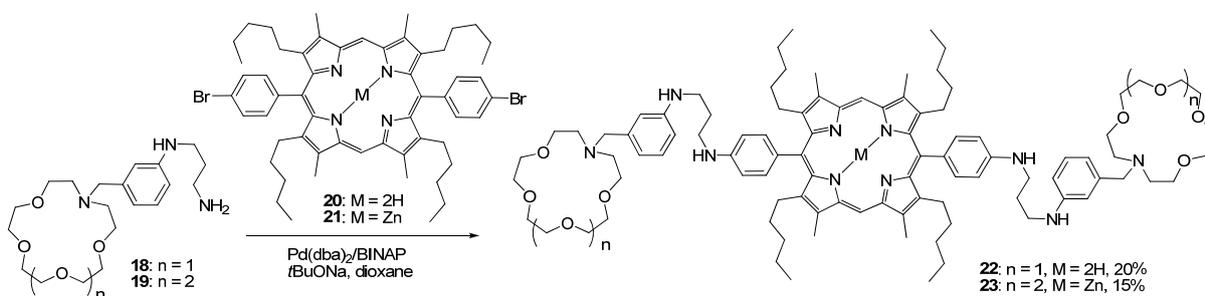
А.А. Якушев, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая

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

Палладий-катализируемое аминирование успешно применено для синтеза гибридных макротрициклических систем реакцией диаминокаликс[4]арена **1** с рядом бис(бромбензил) замещенных диазакраун-эфиров **2-5**, цикленов **10, 11** и цикламов **12, 13**. Макротрициклы **6-9**, содержащие фрагменты диазакраун-эфиров, получены с выходами 13-27%, в то время как их аналоги с тетраазамакроциклами **14-17** синтезированы с выходами 14-21%.



Бис(бромфенил)замещенные порфирины являются важными субстратами в Pd-катализируемом аминировании, поскольку они могут быть модифицированы линейными и циклическими оксадиаминми. Азакраун-эфиры **18** и **19**, содержащие диаминовые заместители, были введены в реакции Pd-катализируемого аминирования с бис(4-бромфенил)порфирином **20** и его Zn комплексом **21**, при этом были получены гибридные трисмакроциклические соединения **22** и **23**, содержащие один порфириновый фрагмент и два фрагмента азакраун-эфира.



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (программа П-8, «Развитие методологии органического синтеза и создание соединений с ценными прикладными свойствами») и РФФИ (грант № 12-03-00796)

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

*Зам. председателя конференции –
член-корреспондент РАН Л.Б. Бойнович*

*Ученый секретарь –
Д.А. Попов*

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А.В. Бервено, В.П. Бервено, Д.В. Балыков

*ООО «Сорбенты Кузбасса, 650003, г. Кемерово, Ленинградский проспект, 30;
ИУХМ СО РАН Лаборатория углеродных наноструктурированных материалов,
650003, г. Кемерово, Советский проспект, д.18;
e-mail: bav53@list.ru, sorbkuz@mail.ru*

Проблемы извлечения водорода из продуктов газификации углей, конверсии метана, попутных нефтяных и коксовых газов предполагают разработку безопасных технологий – малогабаритных модульных установок с низким энергопотреблением – для использования непосредственно на участках добычи и переработки нефти.

Короткоцикловая безнагревная адсорбция, использующая в качестве сорбентов углеродные молекулярные сита, является современной технологией наиболее эффективного и дешевого газоразделения с получением газов высокой чистоты, применяемых на химических производствах, в энергетике, нефтедобывающей и газоперерабатывающей промышленности, медицине и металлургии.

Необходимость работы определяется отсутствием в России производства УМС для выделения водорода из попутных газов. Сейчас для этих целей используют импортные УМС, поставляемые из Японии, США, Германии по завышенным ценам.

Компанией «Сорбенты Кузбасса» разрабатывается технология получения молекулярных сит из углей Кузбасса. В результате работы получены образцы УМС, эффективные в выделении водорода высокой степенью чистоты.

Цель работы: Изучить сорбционно-кинетические свойства, распределение микропор по размерам в полученных УМС и их эффективность в выделении водорода.

Объект исследования: УМС из углей Кузбасса, с разной степенью обгара.

Методика работы: Анализ сорбционно-кинетических свойств проводили методом газовой хроматографии. Для анализа распределения пор по размерам, площади поверхности, размера пор и сорбционной емкости использовали термодесорбтометрию (сорбат – водород). Для определения истинного объема и плотности использовали гелиевую пикнометрию.

В результате проведения работы из углей Кузбасса получены УМС, эффективные в выделении водорода из попутного нефтяного газа и улавливания метана из воздуха угольных шахт, а также проведены их испытания. Микропоры, полученные в результате температурной активации, определяют сорбцию метана, монооксида и диоксида углерода при выделении водорода из попутных газов и его очистке. Полученные в результате парогазовой активации мезопоры – прохождение потока газа через молекулярные сита, что делает их пригодными для использования в установках короткоцикловой безнагревной адсорбции.

Полученные УМС имеют поры двух видов - с размером около 0,65 и 0,85 нм. Объем больших пор приблизительно в два раза шире, чем узких. Суммарная площадь поверхности сорбентов составляет 300 до 650 м²/г, поверхность мезопор - $S_{me} = 30-80$ м²/г, объем микропор - $V_{mi} = 0.15-0,5$ см³/г. Это объясняется наличием двух видов нанотекстурных фрагментов в исходном углеродном материале. По данным газовой хроматографии установлено, что наилучшее разделение CO/H₂ характерно для образца УМС с общим обгаром от 6 до 15%.

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОЛИГОМЕРАХ ПОЛИБУТАДИЕНА ПО ДАННЫМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ И ИЗМЕРЕНИЙ КРАЕВЫХ УГЛОВ

А.С. Бобков, А.А. Бобков, В.И. Ролдугин

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

В проведенных ранее работах было установлено явление резкого излома температурной зависимости коэффициентов диффузии ряда пластификаторов в полибутадиене, полиизопрене и их сополимерах в области 120-150⁰С, наличие которого свидетельствует о неких процессах в полимерной матрице, приводящих к облегчению трансляционной подвижности диффузантов. Наблюдавшееся явление было интерпретировано, как «псевдокипение полимера».

Целью настоящей работы было подтверждение существования обнаруженного явления другими методами исследования. В частности, проводилось изучение температурной зависимости краевого угла сидячей капли на стеклянной подложке в широком диапазоне температур, а также термогравиметрические исследования. Объектами исследования служили олигомеры полибутадиена с различной средней молекулярной массой – 1500, 3000 и 5000.

Проведенное исследование температурной зависимости краевого угла показало, что для всех вышеуказанных образцов при низких температурах (от 20 до 80⁰С) краевой угол довольно резко уменьшается с ростом температуры. При этом, температурная зависимость угла практически линейна. В области 80-90⁰С наблюдается резкий излом кривой, и, при дальнейшем повышении температуры, краевой угол, продолжает также линейно уменьшаться, но скорость уменьшения значительно ниже, чем в низкотемпературной области. При температурах выше 100-120⁰С капля практически полностью растекается.

Термогравиметрическое изучение указанных образцов показало наличие трех температурных областей в которых уменьшение массы образца обладает различной динамикой. В области низких температур от 20 до 80-90⁰С имеет место нелинейное уменьшение массы образца. В области от 100 до 150⁰С масса образца уменьшается линейно со временем. В окрестности 150⁰С, наблюдается изгиб термогравиметрической кривой, за которым масса также уменьшается линейно (но с меньшей скоростью) вплоть до окрестности 300⁰С, в которой наблюдается термодеструкция полимера.

Таким образом, проведенное исследование показало, что наблюдавшаяся ранее точка «псевдокипения» в области 150⁰С подтверждается данными термогравиметрических измерений. В области 80-90⁰С также наблюдается резкое изменение характеристик олигомеров, что проявляется как в температурной зависимости краевого угла (а значит, поверхностных характеристик), так и в появлении изломов на термогравиметрической кривой.

РАСТЕКАНИЕ И РАЗРЫВЫ СПЛОШНОСТИ В СТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ¹

Н.Б. Урьев, А.О. Борисов

*Лаборатория высококонцентрированных дисперсных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: andolbor@gmail.com, uriev@phyche.ac.ru*

Свойства взаимодействий структурированных дисперсных систем определяются контактами между частицами и характером механических воздействий на дисперсные структуры. Большое значение здесь имеет способность дисперсных систем к самопроизвольному агрегированию, что сопровождается изменением вязкости и текучести системы. В этом случае растекание, кроме поверхностных явлений на границе раздела фаз твердой поверхности и структурированной, в значительной степени определяется объемными (структурно-реологическими) свойствами системы: степенью разрушения агрегатов, разрывами сплошности и, как следствие, значением эффективной вязкости (или эффективной текучести).

Тогда, растекание структурированных дисперсий имеет смысл рассматривать в различных областях пространства параметров теории: от сильно структурированного состояния, характеризуемого наибольшей эффективной вязкостью и низкой скоростью сдвига до минимально структурированного состояния (разрушения агрегатов) с наименьшей вязкостью и высокой скоростью сдвига, с учетом эффектов, имеющих место на границе раздела фаз дисперсии и твердой подложки, и возможности послойного стекания дисперсий из-за возникновения разрывов сплошности.

Литература

1. Урьев Н.Б., Физико-химическая динамика дисперсных систем // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39–62.
2. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. – М.: Химия, 1992. – 256с.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00473)

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИЕЙ/ИОНИЗАЦИЕЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КЛАСТЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ¹

И.С. Гончарова

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: gis8801@yandex.ru*

Масс-спектрометрия с ионизацией методами МАЛДИ/ПАЛДИ – инициированная матрицей лазерная десорбция/ионизация, инициированная поверхностью лазерная десорбция/ионизация - сравнительно новый метод, предложенный и получивший наибольшее распространение для анализа биологических объектов [1]. В последнее время метод распространен и на анализ неорганических соединений, в том числе и находящихся на поверхностях разного типа [2]. Метод МАЛДИ/ПАЛДИ позволяет получать информацию не только об элементном, но и о молекулярном составе соединений и их распределении по поверхности [3]. Цель работы – исследование химии и морфологии поверхностей конструкционных материалов, используемых для изготовления камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя.

Проведен анализ состояния внутренних и наружных поверхностей тракта охлаждения (наличие отложений «кокса», химического состава осадка и морфологии поверхности), а также границы раздела БрХ-08 – электролитический никель. Для исследованных осадков характерно наличие ионов металлов, входящих в состав изделия и припоя, главным образом, меди и серебра, а также их димеров и аддуктов с ионами натрия и калия. Присутствуют оксиды и сульфиды. Для ряда спектров, в частности, для образцов, отобранных с внутренней части «зарубашечного» пространства, выражен спектр углерода в низкомолекулярной и относительно высокомолекулярной областях. Их интенсивность варьируется от образца к образцу, что свидетельствует о неоднородном молекулярном составе осадков. При изучении поверхностей БрХ-08 - электролитический никель идентифицированы микропримеси свинца и его кластеры, наблюдаются оксиды, галогениды свинца (PbO^+ , Pb_2O , $Pb(OH)^+$, $PbCl^+$), что указывает на присутствие остатков электролита и микропримесей из него. Можно предполагать, что наличие легкоплавких элементов на поверхности раздела может приводить к изменению поверхностного натяжения, снижать сцепление никелевого слоя с поверхностью и способствовать образованию деформаций.

Литература

1. Заикин В.Г. Масс – спектрометрия синтетических полимеров. Москва. ВМСО. 2009. С. 45 – 49.
2. Maxim Dashtiev, Vladimir Frankevich, Renato Zenobi // J. Phys. Chem. A 2006. № 110. P.926 – 930.
3. Пыцкий И. С., Буряк А. К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. №.1. С. 100 – 105.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки научных школ Российской Федерации (проект НШ-6299.2012.3) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН № П-09 за 2012 г

РАСЧЕТ СИЛ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА В СВОБОДНЫХ И СМАЧИВАЮЩИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ПОДХОДА, УЧИТЫВАЮЩЕГО МНОГОТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ¹

К.А. Емельяненко

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

Исследование устойчивости наноразмерных смачивающих и свободных жидких пленок представляет собой одно из важнейших направлений в нанотехнологиях. Связано это с одной стороны с тем, что наноразмерные пленки являются удобным модельным объектом для изучения поверхностных сил. Такие исследования позволят лучше понять фундаментальные основы явлений, происходящих в наноразмерных системах, содержащих жидкие прослойки. С другой стороны, практически все нанокompозитные системы, функционирующие в атмосферных условиях, то есть при высокой влажности, содержат жидкие прослойки в том или ином виде, как неотъемлемый элемент системы. В результате функционирование нанокompозитной системы в целом во многом будет определяться поведением наноразмерных жидких прослоек.

В литературе обсуждение свойств и особенностей поведения свободных и смачивающих жидких пленок ведется очень интенсивно на протяжении многих лет, однако ряд задач по-прежнему требует решения. К таким задачам относится, например, установление законов изменения поверхностных сил с толщиной прослойки для прослоек, толщины которых не превышают нескольких молекулярных диаметров. При этом на первый план выходит анализ влияния конечных латеральных размеров жидкой пленки на ее устойчивость. В данной работе будут проиллюстрированы возможности микроскопического подхода, учитывающего многотельные взаимодействия, для расчета Ван-дер-Ваальсовых сил в смачивающих и свободных пленках. Мы покажем необходимость учета многотельных взаимодействий в дополнение к парным для корректного расчета избыточной энергии пленки в системах, содержащих наночастицу со смачивающей пленкой на ее поверхности. Будет детально обсуждено решение двух проблем, связанных с Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями в прослойках неполярных жидкостей.

Во-первых, будет показано, что для наноразмерных жидких пленок с латеральной протяженностью в несколько десятков молекулярных диаметров расчет с использованием макроскопической теории ДЛП по точным уравнениям дает значительно лучшее приближение к энергии Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, полученной на основании микроскопического подхода с учетом многотельных взаимодействий, нежели расчеты на основе очень широко используемой Гамакеровской аппроксимации обратных кубов. Кроме того, будет обсуждено влияние размеров наночастиц, на которых образуются смачивающие пленки, на удельную энергию Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий в жидких пленках.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ ПОЛИСТИРОЛ – ПОЛИЭТИЛЕН¹

У.В. Никулова, А.Е. Чалых

Лаборатория структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: ulianan@rambler.ru

Принято считать, что система ПЭ – ПС считается полностью несовместимой. Однако при исследовании механизма формирования привитых и блок-сополимеров полиэтилена и полистирола предполагается, что имеет место их растворимость в олигомерной области молекулярных масс. В настоящей работе приведены данные по влиянию молекулярной массы ПС и ПЭ на их растворимость в области расплава.

Методом оптической интерферометрии было исследована структура и оптические свойства переходных зон, самопроизвольно возникающих в сопряжении фаз расплавов ПЭ и ПС. Показано, что олигомеры ПЭ и ПС растворимы в широком диапазоне температур. С ростом молекулярной массы ПЭ от 1 кД до 60 кД область совместимости резко сокращается и ограничивается небольшими зонами растворимости в области насыщенного раствора по ПЭ.

Построены диаграммы фазового состояния олигомеров. Показано, что система ПЭ-ПС относится к системам с ВКТС.

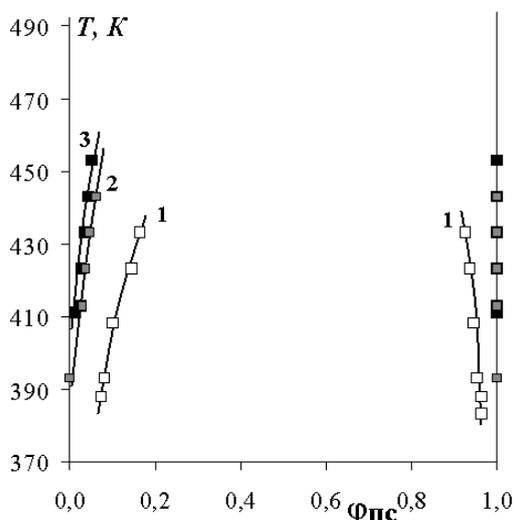


Рис. 1. Фазовая диаграмма ПЭ – ПС для $M_{ПС}=1,2$ кД и $M_{ПЭ}$ 1 кД (1), 17 кД (2) и 60 кД (3).

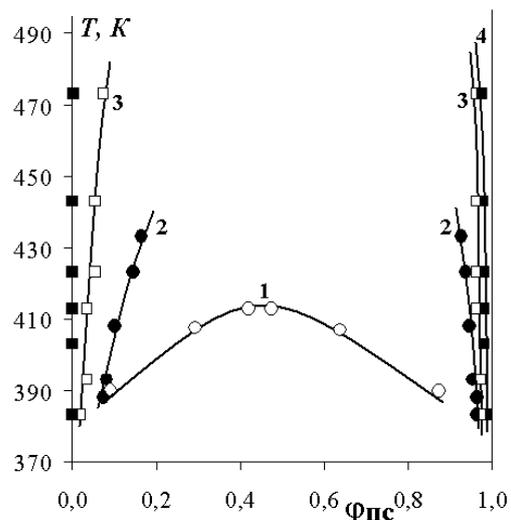


Рис. 2. Фазовая диаграмма ПЭ – ПС для $M_{ПЭ}=1$ кД и $M_{ПС}$ 0,8 кД (1), 1,2 кД (2) и 2,3 кД (3), 9 кД (4).

По составам сосуществующих фаз рассчитаны значения парного параметра взаимодействия (χ). Показано, что температурная зависимость χ имеет вогнутый характер. Численные значения χ изменяются в диапазоне от 0,1 до 0,3 при уменьшении температуры от 190 до 120°C.

Построены зависимости растворимости от молекулярной массы ПЭ. Экстраполяция данных показала, что значения предельной растворимости близки к численному значению молекулярной массы стирола.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00785а)

ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ ПРИ ХРАНЕНИИ¹

К.В. Пономарев¹, О.Г. Ларионов¹, А.А. Ревина²

¹ *Лаборатория физико-химических основ хроматографии и
хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН;*

² *Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: pokival@mail.ru*

Обратно-мицеллярные растворы являются коллоидными системами, которые могут существенно менять свои свойства. В процессе хранения обратно-мицеллярных растворов, содержащих наночастицы палладия происходят изменения вызванные влиянием различных факторов, как внешних, так и внутренних. В качестве внешних факторов можно выделить температуру окружающей среды, освещение, химический состав атмосферы и др. В качестве внутренних факторов можно выделить концентрацию компонентов, образующих систему; и возможностью протекания процессов, связанных с изменениями, происходящими в одной из фаз. Поэтому важно выяснить, как изменяются размеры частиц и их свойства в процессе хранения.

В настоящем исследовании в обратно-мицеллярных растворах проведен синтез наночастиц палладия химическим [1] и радиационно-химическим [2] методами. Проведены исследования полученных образцов методом гель-проникающей хроматографии и получены данные по изменениям, происходящим в растворах при хранении. Изучены размерные характеристики наночастиц.

Обнаружено что изменение размерных характеристик носит нестабильный характер для образцов, содержащих наночастицы, синтезированные химическим методом, что может говорить о том, что действие кверцетина, используемого в качестве восстановителя не прекращается. Для РХ НЧ Pd рост размеров детектируемых частиц завершается на 9й день после синтеза. В дальнейшем происходит лишь уменьшение концентрации НЧ в растворе, это связано или с изменением их оптических свойств или по причине процессов коагуляции и коалесценции, автокатализа, инерционности процесса образования НЧ и др.

Литература

1. Ревина А.А. Патент 2312741 (2007). Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. РФ // Бюллетень изобретений. – 2007. № 35.
2. Ревина А.А., Кезиков А. Н., Ларионов О. Г., Дубинчук В. Т. Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия // Рос. хим. журнал 2006. Т. 1. № 4. С. 55-60.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (РФФИ 09-08-00566-а, РФФИ-09-08-00758-а, Программы Президиума РАН П-8, П-9)

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КАТИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ И ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

**Л.Н. Пономарева¹, Ю. С. Дзязько¹, В.Н. Беляков¹, Ю.М. Вольфкович²,
В.Е. Сосенкин²**

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
03680, Киев, проспект Ак. Палладина, д. 32/34;
e-mail: ponomarouva@gmail.com*

² *Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

Органо-неорганические ионообменные материалы рассматриваются как перспективные для ионообменных процессов: как традиционных, так и электрохимически стимулированных, а также для топливных элементов.

Гибридные органо-неорганические иониты получены путем модифицирования гелевой сильнокислотной катионообменной смолы аморфным гидрофосфатом циркония. Синтезированные материалы исследованы с применением метода эталонной контактной порометрии. Найдено, что увеличение содержания неорганической составляющей до 34 мас. % приводит к уменьшению микропористости образцов и к одновременному увеличению объема мезо- и макропор.

Перед порометрическими измерениями, образцы вакуумировали при 353 К. При этих условиях удаление связанной и свободной воды из фазы ГФЦ невозможно. Таким образом, была изучена только структура полимера. Было найдено, что при осаждении ГФЦ из раствора происходит уменьшение объема мезопор и одновременное увеличение объема макропор, вероятно, это происходит из-за закупорки пустот матрицы неагрегированными наночастицами (кластеры и каналы) либо их агрегатами (межгелевые промежутки). Для ионита, полученного путем однократного модифицирования ГФЦ, максимум порограммы (дифференциального распределения объема пор по радиусам, $dV/d(\log r)$), отвечающий кластерам, эффективный радиус которых составляет 12 нм, сужается, что указывает на сдавливание кластеров под влиянием агрегатов, располагающихся в межгелевых промежутках.

Для трехкратно модифицированного ионита расширение указанной полосы порограммы обеспечивается, вероятно, растяжением полимера под влиянием неагрегированных наночастиц в кластерах. При дальнейшем модифицировании образуются наночастицы, размер которых меньше по сравнению с размером кластеров, роль этих частиц сводится только к экранированию поверхности кластеров и, очевидно, каналов матрицы.

Модифицирование ионообменных смол ГФЦ приводит к трансформации пористой структуры полимера на нано- и микроуровнях. Получены иониты, содержат как неагрегированные наночастицы ГФЦ (в кластерах и каналах), так и агрегаты (в межгелевых промежутках). Путем анализа дифференциальных порограмм, а также данных импедансных измерений, выявлен механизм влияния неорганической составляющей на пористую структуру полимерной матрицы.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛИ НА ПРОЯВЛЕНИЕ СПЕЦИФИЧНОСТИ ИОНОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ГАЛОГЕНИДОВ КАЛИЯ¹

Ф.М. Шагиева

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

Специфический ионный эффект известен еще с начала прошлого века благодаря работам Ф. Хофмайстера, посвященным степени осаждаемости белка в водных растворах солей одной концентрации, различающихся анионом. С тех пор он был обнаружен в ряде объемных и поверхностных параметров водных растворов электролитов – поверхностном натяжении, коэффициентах активности, рН буферных растворов и др.¹

В данной работе исследовалось проявление эффекта Хофмайстера в поведении диэлектрических свойств галогенидов калия.

На цифровом мультиволновом термостатируемом Аббе-рефрактометре DR-M2 измерялись показатели преломления КСl, КBr и KI в широком диапазоне температур и концентраций для семи селективных длин волн падающего монохроматического излучения (450, 480, 486, 546, 589, 644, 656 нм).

Проявление специфического ионного эффекта было отчетливо выявлено как в показателях преломления, так и в спектрах диэлектрической проницаемости. Было проанализировано влияние типа иона, температуры и концентрации на данные величины. Детальное изучение области малых концентраций (0,005 – 0,5М) показало, что при концентрации раствора от 0,2 и ниже специфический ионный эффект перестает проявляться. Отклонение диэлектрической проницаемости раствора от диэлектрической проницаемости воды при таких концентрациях позволяет анализировать отклонение раствора от идеальности. Также была предложена модель, позволяющая анализировать изменение величины и знака суммарной эффективной динамической поляризуемости ионов в видимой и УФ областях по поведению динамической диэлектрической проницаемости раствора. Полученные результаты свидетельствуют о том, что эффект Хофмайстера в упомянутых величинах обусловлен коллективными взаимодействиями типа ион-ион и ион-растворитель.

Литература

1. W. Kunz, Specific ion effects in liquids, in biological systems and at interfaces, Pure Appl. Chem., 2006, Vol. 78, No. 8, p. 1611–1617.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

**А.Д. Шафигулина¹, О.Г. Ларионов¹, А.А. Ревина²,
К.В. Пономарев¹**

¹Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

²Лаборатория фотонных и электронных процессов в полимерных наноматериалах ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: volkog@mail.ru

Одной из важнейших характеристик металлических наночастиц является их способность адсорбироваться на поверхности различных материалов, что позволяет создавать композитные материалы с заданными свойствами, такими как каталитические, бактерицидные и антикоррозионные. ВЭЖХ является одним из эффективных методов, применяемых для изучения адсорбционных свойств металлических, полупроводниковых и других наночастиц.

В данной работе было проведено исследование наночастиц (НЧ) серебра, полученных радиационно-химическим методом синтеза в обратных мицеллах (ОМ), в обращенно-фазовом (ОФ) хроматографическом режиме (неподвижная фаза (НФ) – С18, подвижная фаза (ПФ) – смесь изооктана и тетрагидрофурана в различных соотношениях, режим изократический). В качестве объекта исследования был выбран образец ОМ раствора НЧ Ag со значением степени гидратации $\omega = 8$. Было достигнуто хроматографическое разделение компонентов ОМ раствора НЧ Ag, определены времена удерживания НЧ при различных температурах и составах подвижной фазы, и по полученным данным были рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) НЧ Ag графическим и аналитическим методами. Измерения проводились при температурах 35, 45, 55 и 65°C и при 3-х различных составах подвижной фазы. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 ТХА рН НЧ Ag при различных составах подвижной фазы

| Состав ПФ | - ΔH , кДж·моль ⁻¹ | | - ΔG , кДж·моль ⁻¹ | - ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | |
|----------------------|---------------------------------------|---------------------|--|---|---------------------|
| | графический метод | аналитический метод | | графический метод | аналитический метод |
| 65% i-C8, 35% ТГФ | 10,34 | 10,69±3,49 | 13,70±0,15 | - 10,43 | - 9,34 |
| 60% i-C8, 40% ТГФ | 18,86 | 17,20±10,46 | 12,99±0,30 | 18,17 | 13,05 |
| 55% i-C8, 45% ТГФ | 19,86 | 18,70±7,57 | 12,63±0,34 | 22,40 | 18,80 |

Все полученные значения теплот адсорбции являются отрицательными, следовательно, адсорбция НЧ Ag в условиях ОФ ВЭЖХ является экзотермическим процессом. При увеличении содержания ТГФ в ПФ наблюдается возрастание теплоты адсорбции по абсолютной величине. Рассчитанные изобарные потенциалы тоже являются отрицательными, причем наименьшее значение было получено для системы с самым низким содержанием ТГФ, элюирующего компонента ПФ. Возрастание энтропии в системе наблюдается только при самом низком содержании ТГФ в ПФ, в остальных случаях процесс адсорбции НЧ сопровождается снижением общей энтропии системы.

СТРУКТУРА МЕТАНА, АДсорБИРОВАННОГО В ТРИАНГУЛЯРНО УПАКОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ¹

А.В. Школин, А.А. Фомкин, Е.М. Стриженов, А.Л. Пулин

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

Среди наиболее перспективных супрамолекулярных структур для систем аккумуляции метана можно выделить систему из упорядоченно упакованных одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) при помощи молекул координаторов [1]. При синтезе подобных структур встает вопрос о выборе молекул, структурно-энергетические характеристики которых позволяют создать наиболее эффективную пористую структуру для решения задачи аккумуляции. Прогноз оптимальной пористой структуры пор для повышения адсорбционной емкости аккумуляторов метана, позволит существенно упростить выбор молекул координаторов при их синтезе. В связи с этим в работе при использовании метода молекулярной динамики проанализирована структура метана, адсорбированного в микропорах различного эффективного радиуса, образованных триангулярно упакованными нанотрубками.

В качестве модели элементарной микропоры использовали супрамолекулярную структуру из 3 ОУНТ уложенных пучком в триангулярной упаковке. Диаметр нанотрубок $D = 10 \text{ \AA}$, расстояние между ОУНТ, отсчитанное от центров атомов углерода $G = 8, 12, 16 \text{ и } 20 \text{ \AA}$, длина нанотрубок $L = 50 \text{ \AA}$. Предполагали, что ОУНТ не хиральные, а поверхность трубки представлена совершенным графитовым слоем с поверхностной плотностью атомов углерода $\rho_{\text{с}} = 0.3818 \text{ атом} \cdot \text{\AA}^{-2}$.

В ячейку моделирования $50 \times 50 \times 50 \text{ \AA}$, помещали различное количество молекул метана, от 50 до 500. Температура термостата - 298 К. Расчеты проводились при помощи пакета TINKER с силовым полем OPLS-AA. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 1 фс, мгновенные снимки получали каждые 1000 фс. В работе анализировалось расположение молекул метана в ячейке моделирования с модельной микропорой и свободным объемом.

В работе анализировались плотность вероятности расположения молекул метана в супрамолекулярной структуре из ОУНТ в плоскости yz , перпендикулярной к нанотрубкам, и радиальная плотность вероятности. Расчет показал, что для всех исследованных структур, в области малых заполнений микропор, наблюдается преимущественное расположение молекул вблизи нанотрубок, т.е. частично локализованная адсорбция на поверхности твердого тела и низкая вероятность расположения молекул в объеме поры. С ростом заполнения микропор, вероятность расположения молекул метана вблизи нанотрубок уменьшается, а в объеме поры увеличивается, что свидетельствует о переходе механизма адсорбции от частично локализованной к объемному заполнению. Для относительно узких пор, с расстоянием между ОУНТ 8 и 12 \AA , наблюдается адсорбция молекул метана вблизи стенок нанотрубок и в центральной части микропоры. Для более широких пор, расстояние между ОУНТ 16 и 20 \AA , наравне с центральной частью поры заполняется также пространство между нанотрубками.

Литература

1. Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т.45. С.133-149.

¹ Работа выполнена при поддержке «Минобрнауки России»: грант №16.120.11.3616-МК

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

*Зам. председателя конференции –
д.х.н. Ю.И. Кузнецов*

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

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ КАРБОКСИЛАТАМИ И АЗОЛАМИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ¹

М.О. Агафонкина

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

Исследованы натриевые соли флюфенаминовой кислоты – (ФФН), алкилкарбоновой кислоты (АКН), мефенаминовой кислоты (МЕФН) и фенилундекановой кислоты (ФУН) для защиты меди М1 от коррозии в водных растворах. Изучена способность каждого карбоксилата переводить медь в устойчивое пассивное состояние и стабилизировать его, предотвращая локальную коррозию в боратном буфере рН 7.40, содержащем 10 ммоль/л NaCl. Проведено сравнение пассивирующей способности и адсорбции на меди карбоксилатов и азолов - 1,2,3-бензотриазол (БТА) и 5-хлор-1,2,3-бензотриазол (5-хлорБТА).

Стабилизация пассивного состояния ингибиторами связана с их адсорбцией на защищаемой поверхности. Изотермы адсорбции на окисленной меди при $E = 0.0$ В в боратном буфере рН 7.40 получены эллипсометрическим методом. Показано, что адсорбция АКН на окисленной меди $E = 0.0$ В (н.в.э.) начинается в области концентраций $\lg C = -10.7$ и не ограничивается образованием монослоя, при этом с увеличением концентрации происходит полислоиное заполнение поверхности. Для адсорбции АКН $(-\Delta G_A^0) = 62.4$ кДж/моль. Для ФФН и МЕФН величина $(-\Delta G_A^0)$ несколько меньше: 48.4 и 42.6 кДж/ моль, соответственно. Это позволяет предположить, что происходит хемосорбционное взаимодействие между анионами карбоксилатов и поверхностью окисленной меди.

Показано, что усиления адсорбции БТА на поверхности меди можно добиться, если предварительно на поверхности меди при $E = 0.0$ В (н.в.э.) в ничтожных количествах адсорбировать димегин ($\lg C = -7.70$). При этом происходит возрастание свободной энергии адсорбции $(-\Delta G_A^0)$ с 57 кДж/ моль для БТА на меди до 63 кДж/моль на модифицированной димегином поверхности.

Испытания меди в условиях периодической конденсации влаги показали, что без пассивирующей обработки водным раствором ингибитора первые коррозионные поражения на ее поверхности появляются уже через 2 суток. При обработке раствором 1 ммоль/л БТА удается этого избежать до 11 суток, а при 2-хслойном нанесении органических ингибиторов (сначала АКН, а затем БТА) медь остается полностью защищенной более 40 сут.

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№ 10-03-00481)

РФЭС ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ 5-ХЛОР-1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ

И.А. Архипушкин

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

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучено влияние рН среды и потенциала электрода на формирование многокомпонентной оксидной плёнки на никеле в боратном буферном растворе, а также исследованы поверхностные слои, сформированные при адсорбции 5-хлор-1,2,3-бензотриазола (5-хлор-БТА) на никеле. Установлено, что при концентрации 10^{-4} моль/л в нейтральных боратных растворах начинает формироваться мономолекулярный слой 5-хлор-БТА толщиной 0.7 нм. С помощью угловой зависимости интенсивностей пиков в РФЭС спектрах сделан вывод о вертикальной ориентации молекул 5-хлор-БТА на поверхности оксидного слоя никеля, которые координируются за счет неподелённой электронной пары азота.

Разложение спектра никеля на составляющие выполнялось с использованием спектров чистых веществ, составляющих поверхностный слой, Рис.1. Для определения толщины пленки использовались программа MultiQuant, для которой находилось соотношение интегральных интенсивностей спектров оксида, гидроксида и чистого никеля на поверхности образца. Расчет показал, что толщина оксидов составляет не более 1,5 нм. Адсорбция 5-хлор-БТА приводит к некоторому уменьшению толщины оксидов.

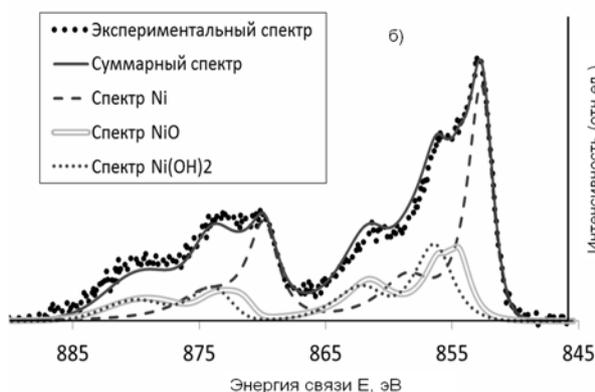


Рис.1 Спектры поверхности образцов Ni

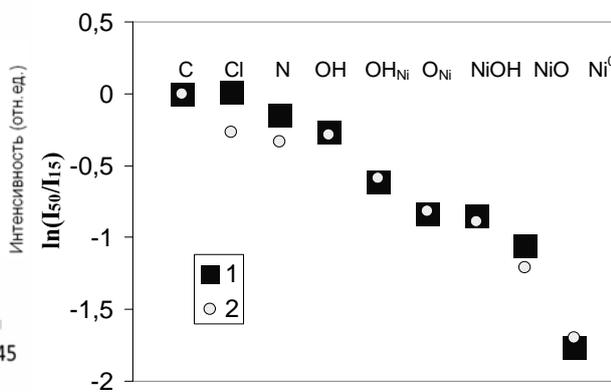


Рис.2 Распределение атомов по глубине поверхностного слоя

Для определения относительного распределения атомов по глубине сформированного поверхностного слоя и ориентации молекул была использована угловая зависимость РФЭС спектров, Рис.2. Спектры были сняты при двух углах вылета электрона (15° и 45°). При увеличении угла в спектре никеля заметно уменьшался вклад дублета Ni2p электронов, обусловленного металлическим никелем. Логарифм отношения интенсивностей при разных углах даёт информацию об относительном расположении атомов по толщине поверхностного слоя, чем меньше величина логарифма, тем глубже располагается определяемый элемент. Исходя из полученной диаграммы видно, что хлор располагается дальше от поверхности металла, чем азот. Отсюда следует, что молекулы 5-хлор-БТА занимают вертикальное положение на поверхности оксида никеля.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ NO НА СТУПЕНЧАТЫХ ГРЯНЯХ ПЛАТИНЫ С ТЕРРАСАМИ (100)¹

И.Г. Ботрякова, Е.Б. Молодкина, А.И. Данилов

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

Изучено электрохимическое поведение адсорбированных молекул NO на ступенчатых монокристаллических Pt электродах с террасами (100): Pt(11,1,1) (ширина террасы n=6, ориентация ступеней (111)) и Pt(n10) (n=2, 3, 4, 5, 6, ориентация ступеней (110)) в хлорнокислых растворах. По литературным данным, насыщенный адслой NO со степенью заполнения около 0.5 монослоя образуется на Pt(100) в результате реакции диспропорционирования нитрит-аниона NO_2^- при разомкнутой цепи, он устойчив к реакциям восстановления и окисления при 0.5-0.9 В. На ступенчатых гранях восстановление адслоя начинается при более положительных потенциалах (0.4 В, рис. 1а), чем на базисной грани Pt(100) (0.3 В), т.е. чем больше плотность ступеней на поверхности грани (100), тем раньше начинается разрушение насыщенного адслоя NO.

Частичное восстановление насыщенного адслоя NO на всех исследованных гранях происходит при потенциалах $E_c=0.2-0.4$ В с образованием NH_3 . Для ненасыщенного адслоя NO при $E_c=0.5-0.8$ В характерны редокс-превращения $\text{NO} \leftrightarrow \text{NH}_3$.

Показано, что образование монооксида азота при окислении аммиака протекает преимущественно на террасах (100). На гранях с наибольшей плотностью ступеней и наименьшей шириной террас (Pt(210) и Pt(310)) редокс-процесс «аммиак \leftrightarrow NO» слабо выражен. Данный процесс также весьма чувствителен к ориентации ступеней. Так, например, при частичном восстановлении полного монослоя NO при катодной развёртке до 270 мВ на поверхности Pt(610) со ступенями (110) редокс-процесс $\text{NO} \leftrightarrow \text{NH}_3$ имеет ярко-выраженный характер, тогда как для террас такой же ширины (n=6) со ступенями (111) (электрод Pt(11,1,1)) данный процесс практически не протекает (рис. 1б), поскольку было восстановлено значительно меньше NO.

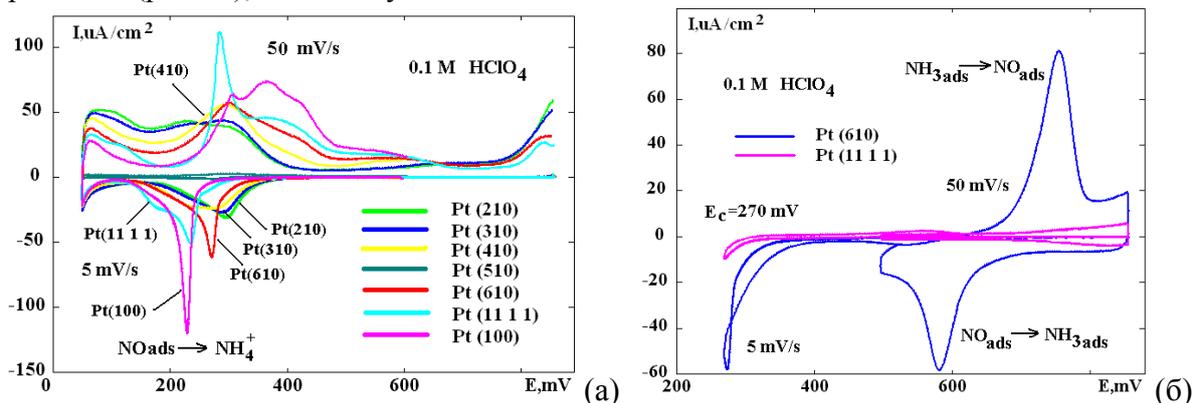


Рис. ЦВА Pt(100) и ступенчатых электродов с адслоем NO в р-ре 0.1 М HClO_4 : (а) полное восстановление адслоя NO при катодной развёртке 0.85-0.05 В, 5 мВ/с с последующим анодным сканом при 50 мВ/с; (б) – частичное восстановление адслоя NO при катодной развёртке 0.85-0.27 В, 5 мВ/с с последующими первыми циклами 0.85-0.50 В, 50 мВ/с.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 10-03-00427)

АДСОРБЦИЯ ДИОКТИЛФОСФАТА И ИНГИБИРОВАНИЕ ИМ РАСТВОРЕНИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНОМ РАСТВОРЕ

А.С. Горбачев, А.А. Чиркунов, Н.П. Андреева

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: gorbachev1987@mail.ru, chirkunov@inbox.ru*

Соли органических эфиров фосфорной кислоты представляют интерес в качестве потенциальных ингибиторов коррозии металлов, поскольку обладают хорошей растворимостью в воде, высокой поверхностной активностью и могут прочно адсорбироваться на поверхности металлов. Авторами [1,2] были изучены адсорбция на железе и влияние на его анодное растворение натриевой соли диоктилфосфорной кислоты (ДОФ). Результаты эллипсометрических исследований адсорбции ДОФ на поверхности железа показали, что анионы ДОФ адсорбируются прочнее, чем анионы известного пассиватора фенилантранилата натрия, а их десорбция протекает очень медленно.

Нами изучено адсорбционных и пассивирующих свойств этого ингибитора по отношению к низкоуглеродистой стали.

Установлено, что ДОФ вызывает самопроизвольную пассивацию стали при сравнительно низких концентрациях и увеличивает потенциал питтингообразования. ДОФ способен препятствовать росту оксидной пленки на стали вплоть до реализации безоксидного механизма пассивации. Повышение температуры, а также перемешивание среды позволяют повысить эффективность пассивации стали, что выражается в снижении минимальной защитной концентрации ингибитора. С помощью эллипсометрических исследований было показано, что ДОФ прочно адсорбируется на низкоуглеродистой стали в широкой области потенциалов, однако на восстановленной поверхности стали энергия адсорбции выше, чем на окисленной. В то же время, на окисленной поверхности стали ДОФ адсорбируется столь же эффективно и в той же области концентраций, что и на окисленном железе.

Литература

1. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Казанская Г.Ю. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 4. С. 390-394.
2. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Соколова Н.П., Булгакова Р.А.// Защита металлов. 2001, Т. 37. № 6. 578-583

ВОССТАНОВЛЕНИЕ NO НА Pt(111) И СТУПЕНЧАТЫХ ГРЯНЯХ ПЛАТИНОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ В ПЕРХЛОРАТНЫХ РАСТВОРАХ¹

А.С. Денисов, А.И. Данилов, Е.Б. Молодкина

*Лаборатория строения поверхностных слоёв ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: metan90@rambler.ru*

Основной целью данной работы является изучение поведения ненасыщенного слоя адсорбированного NO, когда при 500-850 мВ наблюдается редокс процесс $\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NO}$.

Изучение процесса восстановления NO на хорошо охарактеризованных гранях платины дает возможность установить корреляцию между характером адсорбции и особенностями механизма и кинетики реакции восстановления.

Изучено полное и частичное восстановление насыщенного адслоя NO на монокристаллических электродах Pt(111), Pt(544), Pt(554), Pt(755), Pt(775) и Pt(311) с террасами (111) различной ширины, разделенными параллельными ступенями моноатомной высоты с ориентациями (111) и (100). Установлено, что насыщенный адслой на всех этих электродах содержит 0.3-0.4 монослоя адсорбированного NO; такой адслой стабилен по отношению к реакциям окисления и восстановления при 450-850 мВ.

Частичное восстановление насыщенного адслоя NO (на всех изученных гранях, кроме (311)) происходит при потенциалах $E_c=200-450$ мВ с образованием аммиака. На анодных сканах от E_c до 500 мВ при 50 мВ/с значительная часть аммиака десорбируется с поверхности платины. Оставшийся адсорбированный аммиак принимает участие в редокс-процессе «NO \leftrightarrow аммиак» при 500-800 мВ с участием не более 0.05 МС молекул NO или аммиака.

В ходе дальнейшего циклирования потенциала в диапазоне 500-900 мВ суммарная степень заполнения платины молекулами NH_3 и NO почти не меняется, редокс-превращения происходят в адсорбционном слое с участием только части молекул NO и практически всех молекул NH_3 , соадсорбированных с NO.

Предложена отличная от имеющейся в литературе схема протекания процесса восстановления насыщенного адслоя NO (островковый механизм с образованием доменов упорядоченного адслоя). Она позволяет непротиворечиво объяснить полученные экспериментальные данные.

Использование ступенчатых поверхностей монокристаллов платины позволило установить, что в редокс-процессе участвуют молекулы аммиака, расположенные в основном на террасах (111), а не ступенях моноатомной высоты. Увеличение концентрации ступеней (уменьшение ширины террас (111)) при переходе от Pt(111) к Pt(775) и Pt(755) приводит к усиленной десорбции аммиака на анодном скане от E_c до 800 мВ и уменьшению интенсивности редокс-процесса «аммиак \leftrightarrow NO».

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00427)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ¹

В.В. Душик, Ю.В. Лахоткин

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

Формирование защитных коррозионностойких и абразивостойких покрытий на поверхности ответственных узлов на сегодняшний день является одним из наиболее перспективных направлений в развитии современного машиностроения. Особую роль в этом вопросе играет создание наноструктурных состояний как в материале покрытия, так и в материале деталей. Нанотехнологии призваны наделить новыми свойствами хорошо известные и проверенные временем материалы, сохранив при этом все их достоинства. Метод низкотемпературного химического газофазного синтеза карбидовольфрамowych слоев из фторсодержащих сред весьма перспективен для создания наноструктурированных защитных слоев на поверхности конструкционных материалов.

В докладе обсуждаются пути формирования наноструктур в карбидовольфрамowych слоях с различным содержанием углерода. Представлен химический механизм CVD синтеза карбидов из смеси гексафторида вольфрама, водорода и пропана, и физико-химическая модель кристаллизации карбидовольфрамowych слоев. Показано, что полученные слои обладают высокими триботехническими характеристиками и антикоррозионной способностью в растворах минеральных кислот.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-08-00529) и программы ОХ-8

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ МАССОПОТЕРЬ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ТЕРРИТОРИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Т.Н. Игонин, Ю.М. Панченко

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

Универсальные ФДО, предназначенные для оценки коррозионной стойкости металлов в климатических и аэрохимических условиях мирового пространства, не могут обеспечить достаточную точность прогноза атмосферной коррозии на территории Российской Федерации (РФ) с присущим ей климатом, меняющимся от очень холодного до субтропического.

Впервые получены функции доза-ответ (ФДО) для моделирования атмосферной коррозии углеродистой стали и цинка для обширных географических зон РФ с очень холодным, холодным, умеренным и субтропическим климатом. При разработке ФДО использована база данных по коррозии стали и цинка, полученных в разных климатических зонах мира, в том числе холодном и очень холодном регионах России. ФДО учитывают влияние сухих и влажных осадков, а также загрязненность атмосферы сернистым газом. Для приморских районов, где главным коррозионным агентом являются хлорид-ионы, разработан натурно-ускоренный метод для оценки массопотерь металлов и сплавов, позволяющий ускорить коррозионный процесс в 2-4 раза.

По результатам обработки большого массива многолетних (за 30-100 лет) данных составлены базы метеорологических (температура, относительная влажность воздуха, количество атмосферных осадков) и аэрохимических (диоксид серы) параметров на территории РФ, составляющих 6197 наборов данных агрессивности атмосферы. С помощью разработанных ФДО на основе 6197 наборов данных рассчитаны годовые и долгосрочные (до 30 лет) коррозионные массопотери для углеродистой стали и цинка для территорий в масштабе полградуса широты на градус долготы. Полученные прогнозные результаты дополнили базу коррозионных данных ИФХЭ РАН.

Проведено картографирование территории РФ по метеорологическим параметрам и коррозионным массопотерям углеродистой стали и цинка в определенных интервалах величин. Карты по коррозионным потерям составлены для 1, 5, 10, 20 и 30 лет. Показано, что агрессивность атмосферы России преимущественно соответствует категориям коррозивности С2 ($K_{\text{сталь}}=10-200 \text{ г/м}^2\text{год}$; $K_{\text{цинк}}=0,7-5 \text{ г/м}^2\text{год}$) и С3 ($K_{\text{сталь}}=200-400 \text{ г/м}^2\text{год}$; $K_{\text{цинк}}=5-15 \text{ г/м}^2\text{год}$).

Литература

1. Михайлов А. А., Панченко Ю. М., Игонин Т. Н. и др. Атмосферная коррозия углеродистой стали: моделирование и картографирование территории Российской Федерации // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 11. С. 1 - 10.
2. Михайлов А. А., Панченко Ю. М., Игонин Т. Н. и др. Атмосферная коррозия цинка: картографирование скорости коррозии на европейской территории Российской Федерации // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 9. С. 1 - 5.
3. Панченко Ю.М., Игонин Т.Н., Березина Л.Г. Взаимосвязь седиментации хлоридов на пробоотборники с их количеством на поверхности металлов // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 10. С. 4 - 9.

О ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕТОДА РАЗДЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ВКЛАДОВ ПЛЕНКИ ИНГИБИТОРА И ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ В ОБЩИЙ ЗАЩИТНЫЙ ЭФФЕКТ

Р.В. Кашковский

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 142717, РФ, Московская обл., Ленинский р-он, пос.
Развилка, e-mail: R_Kashkovskiy@vniigaz.gazprom.ru

Известно, что пленка продуктов коррозии (ПК), которая начинает формироваться на поверхности металла непосредственно в момент его контакта с коррозионно-агрессивной средой, часто обладает определенными защитными свойствами и приводит к заметному снижению скорости коррозии, особенно на начальном этапе экспонирования. В случае ингибирования коррозии замедлитель адсорбируется на пленке ПК, формируя при этом барьерный слой, либо встраивается в обкладку двойного электрического слоя. При этом торможение коррозии обычно связывают только с наличием на поверхности металла фазового слоя ингибитора, не учитывая наличие защитной пленки ПК. Такое допущение приводит к серьезному преувеличению защитного эффекта ингибитора, причем ошибка такой оценки тем выше, чем более защитной является формирующаяся на металле пленка ПК. Однако, несмотря на научную и практическую актуальность оценки вкладов пленки ПК и ингибитора в общий защитный эффект, эта тема лишь недавно стала предметом изучения в ряде работ отечественных авторов.

В работе [1] предложен простой и информативный метод оценки вкладов планарных составляющих поверхностной пленки в общий защитный эффект. Он основан на анализе кинетики коррозии и ее ингибирования, а вклады пленки ПК и ингибитора в общий защитный эффект поверхностной системы «пленка ПК-ингибитор» можно оценить по данным гравиметрии, а также коррозионно-механическим свойствам образца или электрохимическим параметрам электрода.

Тем не менее, допуская возможность аддитивности влияния ингибитора на пленку ПК, следует учитывать уменьшение толщины последней при снижении скорости коррозии добавками замедлителя, что ведет к изменению ее защитных свойств по сравнению с фоновой пленкой [2-3].

В настоящей работе на примере ингибирования сероводородной коррозии стали представлена модификация метода оценки вкладов компонентов поверхности в общий защитный эффект, учитывающая уменьшение толщины пленки ПК под действием ингибитора и пропорционального снижения ее защитных свойств. Кроме того, рассмотрено влияние растворения пленки ПК в жидкой фазе на результат отдельной оценки.

Литература

1. Вигдорович В.И., Закурнаев С.А. Оценка вкладов полисульфидной пленки и ингибитора в защиту стали от сероводородной коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 2. С. 17-22.
2. Kashkovskiy R.V., Kuznetsov Yu.I., Kazansky L.P. Inhibition of hydrogen sulfide corrosion of steel in gas phase by tributylamine // Corrosion Science. 2012. Vol. 64. p. 126-136.
3. Кашковский Р. В., Кузнецов Ю. И. Об оценке вкладов пленки продуктов коррозии и ингибитора в общий защитный эффект // Коррозия: материалы, защита (в печати).

АДСОРБЦИЯ ИНГИБИТОРА ИФХАН-92 НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

А.Ю. Лучкин¹, Я.Г. Авдеев²

¹ *Лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: Skay54@yandex.ru*

² *Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ
РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: avdeev@kspu.kaluga.ru*

Высокая эффективность ингибитора ИФХАН-92, являющегося производным триазола, в торможении высокотемпературной коррозии ($t > 100^\circ\text{C}$) низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот [1, 2] позволила нам предположить возможность хемосорбционного характера взаимодействия молекул этого ингибитора с поверхностью металла. Методом импедансной спектроскопии показано, что адсорбция ИФХАН-92 на низкоуглеродистой стали из 2,0 М HCl и H₂SO₄ описывается изотермой Темкина с относительно высокой свободной энергией адсорбции ($-\Delta G_{ads}$) = 42 и 49 кДж/моль, соответственно. Полученный результат указывает, что адсорбция ингибитора может иметь хемосорбционный характер, в пользу которого также свидетельствует описание кинетики адсорбции уравнением Рогинского-Зельдовича.

Дальнейшие наши исследования по изучению защитного последствия ингибитора ИФХАН-92 на стали в растворах минеральных кислот подтвердили хемосорбционный характер взаимодействия этого ингибитора с поверхностью металла. Обнаружено, что предварительная адсорбция ИФХАН-92 (5,0 мМ) на стали из растворов HCl и H₂SO₄ приводит к формированию на поверхности металла защитного слоя ингибитора, существенно замедляющего коррозию металла в неингибированных растворах этих кислот. В сернокислых средах введение в раствор предварительной адсорбции ИФХАН-92 добавки CNS⁻ приводит к усилению эффекта защитного последствия ингибитора. Анализ количественного и качественного состава поверхностных слоев ингибитора с использованием рентгенофотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии показал, что в ходе предварительной адсорбции ИФХАН-92 на поверхности стали из кислоты формируется полимолекулярный защитный слой (более 4 нм), состоящий из хемосорбированного на металле молекулярного монослоя, поверх которого расположены слабосвязанные слои ингибитора. Удаление ультразвуковой отмывкой с поверхности металла слабосвязанных слоев ИФХАН-92 позволяет получить мономолекулярный хемосорбированный слой ингибитора (не более 2 нм), в большой степени сохраняющий эффект защитного последствия.

Литература

1. Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И. и др. Защита низкоуглеродистой стали в серно-кислых растворах от высокотемпературной коррозии (до 200°C). // Коррозия: материалы, защита. 2011. Т. 9. №8. С. 20-26.
2. Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И. и др. Защита низкоуглеродистой стали в соляно-кислых растворах в условиях высокотемпературной коррозии (до 160°C). // Коррозия: материалы, защита. 2011. Т. 9. №10. С. 26-31.

ОЦЕНКА ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПРОФИЛЯ СТРЕСС-КОРРОЗИОННОЙ ТРЕЩИНЫ¹

М.А. Малеева

*Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: marina.maleeva@gmail.com*

Коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) является в настоящее время одним из наиболее опасных видов коррозионных поражений. КРН вызывает аварии трубопроводов, часто сопровождающиеся либо тяжелыми экологическими последствиями, либо значительными материальными потерями. Несмотря на интенсивные исследования, проводимые уже более 30 лет, в литературе нет единого мнения о причинах коррозионного растрескивания подземных трубопроводов и ясного понимания механизма этого явления. В последнее время получили развитие оптические методы исследований, позволяющие визуально оценить степень развития коррозионного растрескивания, т.е. сфотографировать профиль трещины. Трещины, развившиеся в результате КРН, исследуются при помощи микроскопа, однако количественного описания таких изображений не производится. В последние 30 лет получило широкое распространение научное направление, называемое фрактальной геометрией, позволяющее количественно описывать сложные природные объекты и явления. В работе [1] было показано, что коррозионная поверхность является масштабно-инвариантной, поэтому для ее описания возможно использование методов фрактального анализа.

Термин «фрактал» указывает на тот факт, что исследуемый материал или явление имеет нецелочисленную размерность и обнаруживает частичное самоподобие в некотором диапазоне масштабов. Фрактальная размерность (D_f) – количественный параметр для анализа сложных объектов. Одним из методов определения D_f является анализ изображений, полученных оптическими методами (атомно-силовая микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия).

В работе было проведено определение фрактальной размерности вертикального среза поверхности разлома, полученной вследствие КРН стального образца при потенциале коррозии в цитратном буферном растворе (pH 5.5) с добавками, ингибирующими и активирующими рост трещины. Величину фрактальной размерности разлома рассчитывали по микрофотографиям модифицированным методом Ричардсона, основанном на увеличении длины кривой в зависимости от масштаба. Было определено, что линия разлома обнаруживает фрактальные свойства при изменении величины измерителя от 0.5 мм до 0.005 мм. Полученное среднее значение 1.05 согласуется с результатами [2] и соответствует механизму транскристаллитного растрескивания. Также получена корреляция между скоростью роста трещины и D_f ($R=0.94$).

Литература

1. Mandelbrot B.B. Fractal Geometry of Nature. 1982. Freeman, San Francisco.
2. Kurose M., Hirose Y., Sasaki T., Yoshioka Y. // Engineering Fracture Mechanics, V. 53, No 2, pp. 279-288, 1996.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00234а)

НАВОДОРОЖИВАНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ И СТАЛЬНОЙ ОСНОВЫ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ХРОМА ИЗ СУЛЬФАТНО- ОКСАЛАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Cr(III)¹

Д.В. Паутов, Б.Ф. Ляхов, Н.А. Поляков, А.И. Данилов

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

В последние годы в связи с ограничениями, вводимыми в ряде стран, в области использования растворов на основе соединений Cr(VI) возрос интерес к электролитам хромирования на основе соединений Cr(III), как к одной из возможных альтернатив замены высокотоксичных стандартных электролитов хромирования.

Большинство исследований в области хромирования из электролитов на основе Cr(III) посвящено изучению механизма процесса электроосаждения хрома, структуры и некоторых физико-химических и физико-механических свойств образующихся покрытий. В то же время, сравнительно мало внимания уделяется такой важной характеристике как наводороживание хромовых покрытий и стальной основы в процессе хромирования из электролитов на основе Cr(III).

В данной работе было изучено влияние условий электролиза и состава сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) на содержание водорода в покрытиях и стальной основе.

Установлено, что содержание водорода в хромовых покрытиях из концентрированного сульфатно-оксалатного раствора Cr(III) находится в диапазоне 20...35 см³/г. Количество водорода в осадках хрома несколько увеличивается с повышением катодной плотности тока.

Как известно, содержание водорода в хромовых покрытиях может уменьшаться с течением времени, как например это наблюдается для осадков из электролитов Cr(VI). Для исследования обезводороживания при вылеживании осадков хрома из концентрированных сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) снимали зависимость изменения содержания водорода в серии образцов покрытий с течением времени. Обнаружено, что на протяжении длительного времени, нескольких месяцев, концентрация водорода в покрытии оставалась неизменной, а ее колебания находились в пределах ошибки опыта.

Добавка титана, которая по литературным данным способствует значительному снижению наводороживания хромовых покрытий из стандартных электролитов хромирования, существенно не влияла на содержание водорода в осадках из концентрированных сульфатно-оксалатных растворов Cr(III).

Разбавление сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) снижает содержание водорода в покрытии до 5...14 см³/г.

Исследования наводороживания стальной основы в процессе хромирования из концентрированного сульфатно-оксалатного раствора Cr(III) показали, что содержание водорода в стали находится в пределах 0,0006...0,0016 см³/см², что на 1-2 порядка ниже наводороживания стальной основы при хромировании из стандартных электролитов на основе Cr(VI), т.е. сталь наводороживалась незначительно.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-31767) и программы ОХНМ РАН №8

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ

Г.В. Редькина, Л.В. Фролова, А.А. Чиркунов

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

Добыча углеводородов сопровождается, как правило, интенсивной коррозией металлического оборудования и трубопроводов, приводящей к авариям, утечкам добываемой продукции и загрязнению окружающей среды. Сильной коррозии подвергается промышленное оборудование и установки, транспортирующие водные среды. Наиболее распространенные на нефтегазовых месторождениях РФ воды хлоридно-кальциевого типа становятся особенно коррозивными при нарушении герметичности системы, т.е. при попадании в нее O_2 , и даже небольших количеств (5 ч 10 мг/л) H_2S (в результате жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий). В этих случаях эффективной могла бы быть ингибиторная защита. К сожалению, особенности условий эксплуатации оборудования нефтегазодобывающего комплекса и физико-химические характеристики транспортируемых сред не позволяют использовать традиционные ингибиторы коррозии (ИК) для нейтральных вод с меньшей минерализацией, часто применяемые в системах оборотного водоснабжения.

В представленной работе на основе анализа опыта применения ИК в средах с низким содержанием H_2S или при его полном отсутствии предложены критерии выбора эффективных ингибиторных композиций для сред с различной коррозионной агрессивностью. Показано, что в этих условиях можно ожидать высокой эффективности фосфорсодержащих ИК самостоятельно или с небольшими добавками азотсодержащих соединений.

Коррозионными и электрохимическими методами изучены особенности ингибирования коррозии низкоуглеродистой стали фосфонатами и композициями на их основе в пластовой воде хлоридно-кальциевого типа (содержащей в мг/л: $CaCl_2$ 17,76; $MgCl_2$ 6,7; Na_2SO_4 0,036; Na_2CO_3 0,24; $NaCl$ 41,57 с рН 5,8 - 6,0 и концентрацией растворенного O_2 $1,8 \pm 0,2$ мг/л) с низким содержанием H_2S (5, 10 мг/л) и при его полном отсутствии.

Экспериментально подтверждена возможность повышения эффективности ИК фосфонатного типа добавками азотсодержащих соединений в пластовых водах, содержащих небольшие количества H_2S .

Так, низкоуглеродистая сталь в модельном растворе с низким содержанием H_2S или при его полном отсутствии может быть успешно защищена от коррозии магниевым комплексом фосфоновых кислот в сочетании с небольшими добавками азотсодержащих ИК (Катамин АБ, ИФХАН-92). Отличительной особенностью таких композиций является экологическая безопасность, устойчивость в жестких водах и в присутствии ионов железа.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ КАТИОНАМИ МЕДИ НА ЕЁ ЗАЩИТУ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ

И.А.Филиппов, А.А. Чиркунов

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: chirkunov@inbox.ru, filippov1987@rambler.ru*

Ранее в нашей лаборатории предложен метод послойной пассивации металлов ультратонкими слоями органических ингибиторов коррозии (ИК) из водных растворов и паровой фазы и выявлен ряд его преимуществ перед традиционными методами. Так, нами выявлена возможность резкого увеличения защиты низкоуглеродистой стали от атмосферной коррозии нанослоями известных ИК класса карбоксилатов (АКН) и азолов (БТА) при предварительной модификации поверхности цинковым комплексом 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновой кислоты (ОЭДФZn) [1]. В другой работе [2] впервые замечено, что модификация поверхности стали нанослоем меди, а точнее куприта, способна также усилить пассивирующее действие БТА. В настоящей работе исследована возможность модификации поверхности стали водными растворами не только CuSO_4 , но и медного комплекса ОЭДФCu, для повышения эффективности ИК.

С этой целью поверхность стали сначала обрабатывали в растворе CuSO_4 или ОЭДФCu различной концентрации ($C = 5$ ч 20 мкМ). После сушки образец погружали в раствор АКН (или АКН+БТА), высушивали и снимали анодные поляризационные кривые в боратно-хлоридном растворе (для определения защитного эффекта по сдвигу потенциала образования первого питтинга $\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$) или проводили коррозионные испытания в камере влажности Г-4 (согласно ГОСТ 9.054-75). Показано, что в рамках одной серии обработки (постоянна концентрация CuSO_4 или ОЭДФCu, при изменении концентрация ИК) результаты ускоренного электрохимического метода и коррозионных испытаний хорошо согласуются между собой.

Применение ОЭДФCu в качестве модификатора поверхности сильнее повышает пассивирующее действие ИК, чем CuSO_4 . В этом случае при экспозиции стальных образцов в камере Г-4 время до появления первого коррозионного поражения (τ_k) достигает 50 сут, вместо 12 сут, т.е. максимального в τ_k при использовании CuSO_4 .

Полученные данные стимулировали разработку метода получения декоративного медного покрытия, обладающего повышенной коррозионной стойкостью даже в условиях ежесуточной конденсации влаги на образцах. Были изучены составы для химического меднения стали и предложена методика пассивации такой поверхности. Показано, что, сохраняя декоративный, слой меди на стали, можно в десятки раз повысить его защитную способность, варьируя добавки ИК в растворе меднения и/или в пассивирующем растворе.

Литература

1. Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., к.х.н., Филиппов И.А. О влиянии модификации поверхности стали оксиэтилидендифосфонатом цинка на пассивацию ее растворами некоторых ингибиторов. Электрохимия. 2011 (в печати)
2. Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Казанский Л.П. и др. Коррозия: материалы, защита. 2012. № 4. 9-15

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

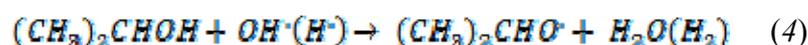
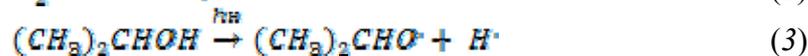
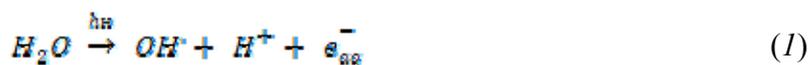
*Зам. председателя конференции –
член-корреспондент РАН Б.Г. Ершов*

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

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ Cu(II) В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ¹**Е.В. Абхалимов¹, Р.Д. Соловов^{1,2}**¹ *Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: abkhalimov@ipc.rssi.ru*² *Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, 119571 Москва, проспект Вернадского, д. 86.*

Восстановить ионы меди до металла обычными химическими способами при нормальных условиях оказывается затруднительным вследствие высокого потенциала пары $E_0(\text{Cu}^+/\text{Cu}^0) = -2.7$ эВ. Кроме того при восстановлении ионов Cu^{2+} в водном растворе на промежуточном этапе в результате одноэлектронного восстановления Cu^{2+} возникает ион Cu^+ , который гидролизует практически при любом pH и приводит к образованию осадка Cu_2O ($-\lg[\text{ПП}] = 14$ [1]). Оксид, как и медь, обладают желто-красным цветом, а их оптические характеристики очень схожи. Ранее при получении коллоидной меди, во избежание образования Cu_2O , при восстановлении ионов Cu^{2+} радиационно-химическим методом использовали полиэтиленимин (ПЭИ) [2]. Это соединение хорошо стабилизировало не только возникающие наночастицы меди, но также являлось комплексующим агентом как ионов Cu^{2+} , так и промежуточных продуктов их восстановления – ионов Cu^+ . Таким образом, присутствие ПЭИ предотвращало гидролиз ионов Cu^+ .

Наночастицы (НЧ) Cu были получены фотохимическим восстановлением ионов Cu^{2+} в деаэрированных водно-спиртовых растворах, содержащих ПЭИ. Действие УФ-излучения приводило в результате протекания реакций 1-4:



к образованию мощных по восстанавливающей способности гидратированных электронов e_{aq}^- (восстановительный потенциал -2.9 В) и радикала $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\cdot\text{OH}$ (-1.4 В) способных восстанавливать ионы меди.

Определены оптимальные условия фотохимического восстановления меди в водно-спиртовых растворах. Установлено, что увеличение концентрации изопропилового спирта от 5% до 20% приводит к увеличению скорости восстановления ионов меди, а также к уменьшению средних размеров получаемых НЧ меди. Дальнейшее увеличение концентрации спирта практически не сказывается на процессе.

Литература

1. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979. С. 92-101.
2. Ершов Б. Г. // Изв. РАН, Сер. хим. 1994. № 1. С. 25-29.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-31269)

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ДЛЯ СООРУЖЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ БАРЬЕРОВ НА ОСНОВЕ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Н.Д. Андриющенко

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

Для обеспечения надежной локализации радионуклидов в ограниченном объеме геологической среды требуется сооружение дополнительных защитных барьеров. Создание внешних защитных барьеров является одним из наиболее эффективных мероприятий при консервации приповерхностных хранилищ твердых и жидких РАО.

Оптимальным является вариант сооружения барьера, выполняющего противодиффузионную и противомиграционную функции.

Хранилище жидких РАО, для которого необходимо разработать состав барьерного материала, располагается в средне- и тонкозернистых обводненных песках и находится на площадке ОАО «Сибирский химический комбинат». Для сооружения барьеров без нарушения сплошности геологической среды, вмещающей хранилище, предложено использовать гелеобразующие растворы на основе жидкого стекла, содержащие соединения алюминия и в качестве отвердителя щавелевую кислоту. В состав композиции входит модифицирующая добавка, повышающая сорбционные свойства геля по отношению к актинидам.

С учетом геолого-геохимических особенностей и технологических возможностей в результате выполненных исследований были определены концентрации соединений, входящих в состав композиций, вязкость растворов и время полимеризации для сооружения барьера инъекционным методом.

В процессе проведения сорбционно- десорбционных исследований было показано, что внесение в состав барьерного материала фосфорсодержащих соединений способствует повышению сорбции актинидов ($K_d \sim 10^3-10^4 \text{ см}^3/\text{г}$). Модифицированные гели имеют большую сорбционную способность по отношению к актинидам, чем к стронцию и цезию. Применение таких гелей позволяет уменьшить коэффициент фильтрации на несколько порядков через закрепленный грунт (с 0,3-0,4 до $10^{-4} - 10^{-5} \text{ м/сут}$). В результате выполненных исследований разработана технология получения гелеобразующих растворов. Технология передана для реализации на ОАО «СХК».

Проведена оценка качества созданного барьера. На образцах кернов, извлеченных из барьера, определены коэффициенты распределения актинидов, которые составили $(0,8-1,1) \times 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$. Опытно-фильтрационные работы показали, что коэффициент фильтрации центральной части барьера составляет $(2-4) \times 10^{-4} \text{ м/сут}$.

Таким образом, инъекция через нагнетательные скважины в геологическую среду Al-Si гелеобразующего раствора позволило создать противодиффузионный и противомиграционный барьер вокруг хранилища жидких РАО.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ
ИЗ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЗОНА****А.А. Басиев, А.Ф Селиверстов**

*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: gavril42@yandex.ru*

В настоящее время определяющим критерием производства становится его экологичность. В связи с этим появляется потребность в совершенствовании технологий переработки минеральных ресурсов.

Наиболее перспективными окислителями для выщелачивания металлов из сульфидных руд считаются перекись водорода и озон, стоимость производств которого в последнее время снижена до 3.5 Втч/гр, Сообщается также о концентрировании Оз до 0.7г/л и безопасных способах его транспортировки, что уже сейчас делает технологии применения Оз и H₂O₂ экономически сравнимыми.

В данной работе проведены экспериментальные исследования использования Оз в технологиях, где в качестве окислителя применяются ионы Fe⁺³, получаемые в весьма эффективном процессе окисления озоном Fe⁺². Исследования проведены с рудой Удоканского месторождения, содержащего 35г Cu в 100гр пульпы рудного концентрата.

Учитывая, что естественно низкое содержанием ионов железа в руде ограничивает степень использования Оз в данной работе предложено дополнительным внесением в пульпу Fe⁺² повысить эффективность этого процесса или отказаться от озонирования самой пульпы, смешивая ее с ранее приготовленным раствором Fe⁺³.

В результате проведенных исследований определены режимы использования Оз, позволяющие в 3-4 раза повысить эффективность выделения меди в раствор (менее 0.2 г Оз на выделение 1г Cu), как в технологии непосредственного окисления пульпы рудного концентрата, так и в технологии смешения пульпы с ранее приготовленным раствором Fe⁺³.

Следует отметить, что моделирование процессов проводилось в условиях реальной технологической схемы – высота камеры флотации озона выбрана близкой – 1.5м.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

**Ю.П. Бучатская¹, А.Ю. Романчук¹, А.А. Ширяев²,
И.И. Кулакова¹, С.Н. Калмыков¹**

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва,
julia.buchatskaya@gmail.com

²Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН

С развитием современных технологий в последнее время все больше внимания уделяется изучению свойств углеродных материалов, таких как углеродные нанотрубки, оксид графена и наноалмазы (НА). Несмотря на то, что НА, получаемые детонационным синтезом взрывчатых веществ (например, тринитротолоула и гексогена) с отрицательным кислородным балансом, впервые были получены в 60х годах прошлого века, их сорбционные свойства по отношению к радионуклидам и влияние химии поверхности НА на эти свойства не изучены. Целью данной работы было установление закономерностей сорбции радионуклидов на НА детонационного синтеза и определение влияния модифицирования их поверхности на сорбцию.

Кинетические эксперименты показали, что подвижное сорбционное равновесие на поверхности НА устанавливается в течение первого получаса взаимодействия.

Впервые были получены зависимости сорбции U(VI), Th(IV), Pu(IV), Am(III), Np(V), Sr(II) от значения pH суспензии (Рис.1). Количественная сорбция Th(IV) и Pu(IV) достигается в области значений $pH > 2$, а U(VI) и Am(III) – $pH > 3$. Была показана высокая сорбция Tc(VII) на НА в азотнокислых растворах. Определенная в работе сорбционная емкость НА по отношению к U(VI) сопоставима со значениями, характерными для других углеродных материалов.

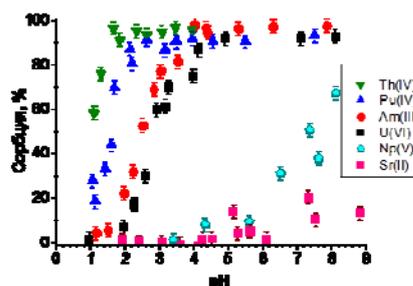


Рис.1 Зависимости процента сорбции от значения pH для наноалмаза УДА-ТАН.

Для установления влияния химии поверхности на сорбционные свойства НА, в ходе экспериментов были использованы НА с различными типами предварительной химической очистки и модификацией поверхности. Для характеристики НА были исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, измерением ж-потенциала поверхности размера частиц при различных pH суспензии. Установлено, что на сорбцию катионов влияет количество и качество кислородсодержащих групп на поверхности, образующихся при очистке НА кислотами. В то время как проведенное нами модифицирование поверхности НА, не повлияло на закономерности сорбции радионуклидов на НА.

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ UPd_3 , URu_3 И СПЛАВА U – 5 ат. % Ru В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ**С.В. Заварзин**

*Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: mmgzavarzin@mail.ru*

Разработаны методы синтеза интерметаллических соединений URu_3 , UPd_3 с помощью дуговой плавки. Полученные образцы ИМС были охарактеризованы методами РФА и СЭМ. Обнаружено, что UPd_3 имеет практически гомогенную структуру, в то время как в сплаве URu_3 обнаружены частицы металлического рутения.

Исследованы электрохимические свойства интерметаллидов UPd_3 , URu_3 , а также сплава U – 5 ат. % Ru в растворах азотной кислоты. Предложены механизмы коррозии данных материалов.

В ходе исследования сплава U – 5 ат. % Ru было обнаружено, что небольшое содержание рутения обладает легирующим действием. Скорость растворения сплава в азотной кислоте оказалась в 400 раз меньше по сравнению со скоростью растворения металлического урана.

Изучение интерметаллидов UPd_3 и URu_3 показало, что их свойства в азотной кислоте во многом определяется коррозионным поведением легирующих добавок.

Обнаружено, значительное содержание Ru в сплаве URu_3 не только не повышало устойчивость интерметаллида к окислению, но напротив, способствовало его растворению. При этом в области концентраций азотной кислоты менее 2 моль/л скорость коррозии понижалась с увеличением концентрации кислоты. При концентрациях более 4 моль/л наблюдалось резкое увеличение значения данного показателя. Предполагается, что определяющими являются процессы образования оксидной пленки $RuO_2 \cdot xH_2O$ и процесс эволюции кислорода, который может разрушать оксидную пленку, окисляя рутений до Ru(VI), Ru(VIII).

Легирующее действие палладия в интерметаллиде UPd_3 сильно зависит от концентрации азотной кислоты. В качестве определяющего предложен процесс генерации азотистой кислоты, который способствует автокаталитическому растворению палладия и урана. В ходе исследования обнаружено, при высоких концентрациях HNO_3 в сплаве происходят структурные изменения, а характер коррозии носит межкристаллитный характер.

СОРБЦИЯ ^{60}Co НА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДАХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ¹

И.В. Климович

Лаборатория физико-химических методов локализации радиоактивных
элементов ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: klimovich@gmail.com

В связи с развитием атомной энергетики и накоплением большого количества радиоактивных отходов, в том числе и жидких, важной и актуальной задачей является разработка новых экспрессных методов переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО), позволяющих проводить различные операции с ЖРО без их предварительной долговременной выдержки. Такая работа с ЖРО требует разработки методов извлечения высокотоксичных радионуклидов, в том числе ^{60}Co , для их концентрирования и дальнейшего захоронения. Одним из способов, широко используемым для извлечения радионуклидов, находящихся в ионном состоянии, является сорбция.

В работе была исследована сорбция ^{60}Co из водных растворов различного состава на слоистых двойных гидроксидах (СДГ) состава $\text{M}_3^{2+}\text{M}^{3+}(\text{OH})_6(\text{Anion}^{n-})_{1/n}\text{mH}_2\text{O}$, где $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}$; $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{ и } \text{Nd}$; $\text{Anion}^{n-} = \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{ЭДТА}^{4-}, \text{NO}_3^-, \text{OH}^-, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, а также слоистых двойных оксидах (СДО) Mg и Al.

Установлено, что ^{60}Co плохо сорбируется на СДГ-Mg-Al-Cl, СДГ-Mg-Al- NO_3 , СДГ-Zn-Fe- CO_3 , СДГ-Ni-Fe- CO_3 , СДГ-Mg-Nd- CO_3 из 10^{-15} - 10^{-9} моль/л водных растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и СДО-Mg-Al из 10^{-3} - 10^{-5} моль/л водных растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. При времени контакта твердой и жидкой фаз 24 ч и $V/m = 50$ мл/г K_d для ^{60}Co составляют $\sim 10^2$ - $\cdot 10^3$ мл/г.

В то же время ^{60}Co хорошо сорбируется на СДГ-Mg-Al- CO_3 , СДГ-Mg-Al- SO_4 , СДГ-Mg-Al-ЭДТА, СДГ-Mg-Al- C_2O_4 , СДГ-Zn-Al- CO_3 , СДГ-Ni-Al- CO_3 , СДГ-Mg-Fe- CO_3 , СДГ-Mg-Nd- CO_3 из водных нитратных растворов. Коэффициент распределения K_d для ^{60}Co для вышеперечисленных соединений достигает значений 10^4 - 10^5 мл/г при времени контакта твердой и жидкой фаз 24 ч и $V/m = 50$ мл/г в диапазоне концентраций $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-15} - 10^{-9} моль/л.

Исследована десорбция ^{60}Co из СДГ-Mg(^{60}Co)-Nd- CO_3 в 0.05-0.2 моль/л растворы Na_2CO_3 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ и дистиллированную воду. Установлено, что наибольшей десорбирующей способностью обладает $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$. Через 15 мин контакта СДГ-Mg(^{60}Co)-Nd- CO_3 с 0.1 и 0.05 моль/л раствором $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ степень десорбции ^{60}Co составляет ~ 100 и $\sim 99\%$ соответственно.

В заключение можно сделать предположение о том, что соединения СДГ-Mg-Al- CO_3 , СДГ-Mg-Al- SO_4 , СДГ-Mg-Al-ЭДТА, СДГ-Mg-Al- C_2O_4 , СДГ-Zn-Al- CO_3 , СДГ-Ni-Al- CO_3 , СДГ-Mg-Fe- CO_3 , СДГ-Mg-Nd- CO_3 могут найти применение для извлечения радионуклида ^{60}Co , также как U(VI) и радионуклидов Sr и Y (как аналога трехвалентных f-элементов), из водных растворов в различных технологических схемах.

¹ Работа выполнена при поддержке ведущих научных школ НШ-1574.2012.3

РАЗРАБОТКА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ¹

**В.Е.Баулин^{1,2}, Д.В.Баулин¹, О.В.Коваленко¹, А.Ю.Цивадзе¹,
А.Н.Усолкин³**

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

e-mail: olga_smit@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физиологически активных веществ РАН, 142432 Черноголовка, Северный проезд 1.

³Федеральное государственное унитарное предприятие «ПО Маяк» 456780,
Челябинская область, г. Озерск

Молибден-99 является основным источником для получения Тс-99m, который широко используется в медицине для диагностики различных заболеваний. В России Мо-99 получают в ядерных реакторах при делении U-235. В настоящее время для очистки Мо-99 от других продуктов деления, выделения ценных радиоизотопов и утилизации жидких радиоактивных отходов все большую актуальность приобретают экстракционно-хроматографические методы с использованием сорбционных материалов импрегнированного типа.

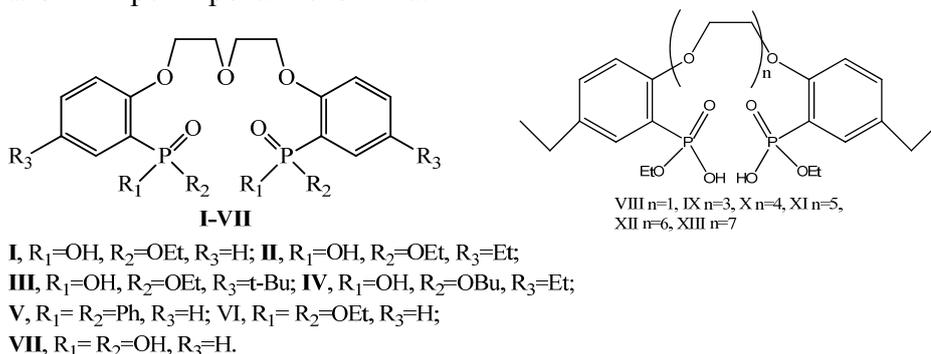


Рис.1 Структурные формулы изученных фосфорилподандов

В настоящей работе изучен ряд импрегнированных сорбентов на основе фосфорилподандов I-XIII. В качестве носителей использовали различные материалы: силикагели, сополимер стирола с дивилбензолом, нанотрубки. Сорбцию молибдена, технеция и других элементов изучали по элютивным и фронтальным выходным кривым. Концентрацию металлов в элюатах определяли спектрофотометрически и радиометрически. Исследовано изменение коэффициентов распределения молибдена в зависимости от структуры фосфорилподандов. Установлено, что зависимость коэффициента распределения молибдена от количества поданда II в сорбенте проходит через максимум. Доказано, что этот сорбент может быть использован для селективного отделения молибдена от урана, тория, нептуния и осколочных элементов. Показано, что разработанные экстракционно-хроматографические материалы могут использоваться в генераторах Тс-99m, а также по ряду показателей превосходят сорбенты марки «Термоксид».

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов грантов № 12-03-31846, № 11-03-00509 Российской академии наук программа ОХНМ №7

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СКАЛЬНЫМИ ПОРОДАМИ ВОКРУГ ХРАНИЛИЩА РАО

Ю.В. Коневник

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

В странах, где имеются радиоактивные отходы (РАО), рассматривается возможность их захоронения в приповерхностных (среднеактивные отходы) и глубинных (высокоактивные отходы) хранилищах, размещенных в скальных массивах. Безопасность захоронения РАО базируется на создании системы защитных барьеров, состоящей из инженерных и природных барьеров, горных пород, вмещающих хранилище. В отличие от инженерных барьеров природные барьеры не имеют физического срока жизни. Их способность выполнять функцию барьера безопасности зависит от геолого-геохимического строения массива и сорбционных свойств по отношению к разным радионуклидам.

В данной работе эти характеристики оцениваются для образцов, отобранных на участке «Енисейский» Нижнеканского массива на глубине размещения хранилища РАО (450-500м) и из зоны размещения остановленного промышленного уран-графитового реактора (ПУГР).

Скальный массив на участке «Енисейский» малотрещиноватый, сложен архейскими биотит-плагиоклазовыми гнейсами (до 80-90 об.%) разной степени измененности, содержащими первичные (плагиоклаз, кварц, биотит, мусковит), вторичные (хлорит, альбит, серицит, стеллерит, эпидот, кальцит) и гипергенные (иллит, каолинит, монтмориллонит, смектит) минералы, а также диабазами (до 10 об.%). При бурении одной из скважин на глубине около 250м была обнаружена зона дробления мощностью до 7 см, образцы из которой также были исследованы в настоящей работе.

Эксперименты по сорбции проводили с дробленными образцами пород (фракция 0,1-0,25мм) из поверхностных и глубинных модельных вод состав которых аналогичен подземным водам в зоне размещения хранилищ, в аэробных и в анаэробных условиях.

Для исследованных образцов определены значения коэффициентов распределения (K_d). Для Pu(IV), Am(III), Cs(I) они несколько выше, чем для Co(II) и Np(V). K_d для Sr(II) и U(VI) ниже, что объясняется их высокой мобильностью в геологических средах. Оценка факторов задержки (R) свидетельствует, что скорость распространения исследованных радионуклидов на два-три порядка ниже, чем скорость миграции подземных вод, и только для стронция она меньше на порядок.

Для исследования обратимости сорбции и прочности связывания радионуклидов с породой методом последовательного выщелачивания были исследованы формы нахождения сорбированных радионуклидов. Доля радионуклидов, смываемых подземной водой не превышает 5-10%, в то время как прочно фиксированные формы радионуклидов составляют 50% и выше. С течением времени доля прочнофиксированных форм увеличивается.

Таким образом, скальный массив даже при наличии в нем зон проницаемости будет выполнять функцию противомиграционного защитного барьера в отношении радионуклидов, содержащихся в отвержденных РАО и облученном графите при их захоронении в подземном хранилище, размещенном в породах массива.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПОРИСТЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ НАНО-РАЗМЕРНОГО КРЕМНЕЗЁМА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОСОЛЕВЫХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

О.А. Кононенко, В.В. Милютин, В.М. Гелис

*Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: koa1978@mail.ru*

Изучена возможность включения модельных водных растворов, имитирующих доупаренные нитратные и нитратно-боратные кубовые остатки АЭС (ДКО), в матрицы на основе нано-размерного кремнезёма. Предпосылками к работе послужили высокая реакционная активность нано-кремнезёма, его способность образовывать прочные матрицы при взаимодействии с окислами щелочноземельных элементов в высокосолевой среде, а также большое количество химически связанной воды в таких матрицах.

Модельные растворы содержали 500-620 г/л солей и имели pH 11,7-12,6. Радиоактивность модельных растворов составляла 10^{-4} – 10^{-3} Ки/л по наиболее представительному радионуклиду ^{137}Cs . В качестве нано-размерного кремнезёма использовался коммерчески доступный материал - микрокремнезём, имеющий средний размер частиц около 100 нм и содержащий 89-90 % SiO_2 . Матрицы синтезировались двумя путями: смешением в определённом соотношении CaO , микрокремнезёма и ДКО (матрицы НК), или предварительной денитрацией ДКО алюминием в присутствии NaOH , с последующим добавлением в концентрированный водный раствор алюмината натрия микрокремнезёма (матрицы ЦМ). Прочные матрицы образовывались при выдержке смесей вышеуказанных компонентов при комнатной температуре в течение 2 месяцев.

Показано, что при обоих путях синтеза получают непористые матрицы. Матрицы НК рентгеноаморфны, а матрицы ЦМ – кристаллические и состоят преимущественно из цеолита содалита. Матрицы ЦМ не содержат легкорастворимых солей. Из НК-матриц за 90 суток вымывается 47% ^{137}Cs , в то время как из ЦМ-матриц – не более 8%. Вымывание ^{137}Cs из матриц НК можно снизить в 6 раз добавкой диатомита в количестве 10% от веса смеси SiO_2 и CaO . Матрицы ЦМ, а также матрицы НК после добавления диатомита, удовлетворяют всем требованиям ГОСТ к цементированным твёрдым радиоактивным отходам.

На основании работы был сделан вывод о том, что низкая пористость неорганических матриц делает их пригодными для хранения радиоактивных отходов лишь в том случае, если последние не содержат легкорастворимых солей. При наличии легкорастворимых солей необходимо дополнительное введение в состав матрицы селективных сорбентов для связывания радионуклидов.

ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ МОЛИБДЕНА И ЦИРКОНИЯ В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Н.Г. Кравченко, А.Г. Масленников, А.Ю. Ширяев

*Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: kravchenko0708@gmail.com*

При растворении облучённого топлива в азотной кислоте до 90% Мо и 100% Zr переходят в раствор с образованием растворов, содержащих 1,5 г/л Мо и 1,8 г/л Zr. В процессе подготовки раствора ОЯТ к первому циклу экстракции (корректировка кислотности, осветление) в насыщенных растворах по Мо и Zr могут образовываться осадки переменного состава (на основе молибдата циркония), в особенности, при упаривании высокоактивного рафината, которые, в свою очередь, определяются химическим состоянием молибдена и циркония в растворах азотной кислоты [1,2]. В связи с этим, данные о химическом состоянии молибдена и циркония в растворах HNO_3 представляют не только фундаментальный, но и значительный практический интерес.

В представленной работе исследовано состояние растворов, полученных растворением металлического молибдена, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нитрата циркония (IV) в 0,5-6,0 моль/л HNO_3 , различного состава. Показано, что растворы содержат наноразмерные агрегаты (3 -25 нм) и монодисперсные мелкие частицы (0,2-0,4 нм), которые, как предполагается, могут быть центрами зародышеобразования осадков $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2]. Были определены граничные концентрации Мо и Zr, при которых начинается образование наночастиц ($>0,01$ моль/л). Исследована зависимость размера данных наночастиц от концентрации HNO_3 , молибдена и циркония, а также от формы введения молибдена в раствор. Впервые проведены оценки доли Мо(VI) в образующихся растворах 0,5-3,0 моль/л HNO_3 методом ДИП. Полярнографический анализ показал, что в этих растворах доля Мо (VI) не превышает 40 % и увеличивается с возрастанием концентрации HNO_3 . Данные нанокластеры могут служить также прекурсорами процесса образования нерастворимых промежуточных продуктов окисления металлического молибдена в виде полимерных цепочек, выпадающие впоследствии в виде осадка.

Литература

1. Ахматов А. А., Зильберман Б. Я., Федоров Ю.С. и др.//Методы выделения молибдена и высокоактивного рафината от экстракционной переработки ОЯТ АЭС, Радиохимия 2003. Т. 45, N 6. С. 523-531.
2. Doucet F.J., Goddard D.T., Taylor C.M., Denniss I.S., Hutchinson S.M., Bryan N.D. The formation of hydrated zirconium molybdate in simulated spent nuclear fuel reprocessing. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, v. 4, No. 14, p. 3491-3499.

ТЕРМОДИНАМИКА СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА
 $A^I_2UW_2O_{10}$ ($A^I - Na, K, Rb$)**М.И. Лелет, Е.В. Сулейманов**

*ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23 к2, ауд. 148;
e-mail: maxlelet@gmail.com*

Химия соединений уранила является важнейшей составной частью химии урана, бурное развитие которой в течение последних десятилетий обусловлено потребностями атомной энергетики. Например, исследование урановольфраматов щелочных металлов привлекает внимание многих ученых, поскольку они не только являются удобными объектами для постановки фундаментальных модельных исследований, но и могут образовываться на различных этапах переработки ядерного сырья и отработанного ядерного топлива, а также являются возможными формами связывания урана техногенного происхождения в биосфере.

Исходя из этого знание термодинамических параметров этих соединений необходимо при выполнении термодинамического моделирования процессов с их участием.

Был проведен синтез урановольфраматов щелочных металлов состава $A^I_2UW_2O_{10}$ ($A^I - Na, K, Rb$) в виде монофазных поликристаллических порошков. Методом реакционной калориметрии впервые определены их стандартные энтальпии образования. Методом низкотемпературной адиабатической вакуумной калориметрии исследованы температурные зависимости теплоемкости этих соединений в интервале от 9 до 320 К. По полученным итоговым значениям теплоемкости исследуемых соединений методом численного интегрирования рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость $C_p^\circ(T)$, энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропия $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и функция Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ в интервале от $T \rightarrow 0$ до 320К. Оценены стандартные функции Гиббса образования соединений.

ПРЕВРАЩЕНИЯ Тс(VII) В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

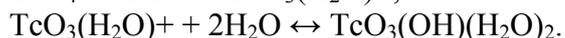
А.Я. Марук, К.Э. Герман, Г.А. Киракосян

*Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: amaruk@list.ru*

Во многих процессах, используемых для выделения или очистки технеция, ключевую роль играет кислотность растворов [1]. Степень понимания движущей силы разделений остается весьма низкой, поскольку считается, что технециевая кислота по силе практически не уступает хлорной, а единственной общепризнанной формой Тс(VII) в таких растворах является пертехнетат-анион TcO_4^- . Значительную сложность для интерпретации представляет также тот факт, что собственно технециевая кислота при концентрировании из водного раствора переходит в красную форму и образует кристаллы состава HTcO_4 . Очевидно, эти кристаллы отличаются по составу, строению и свойствам от аналогичной кислоты рения(VII), которая кристаллизуется в виде гидрата [2]. Цель настоящей работы – изучение поведения технеция(VII) в растворах сильных кислот в широком диапазоне концентраций (1–17 М). Методами УФ- и ЯМР-спектроскопии исследованы системы Тс(VII) – кислота – вода. Для исследования использованы серная, хлорная и азотная кислоты.

В УФ-вид-спектрах всех трех систем при концентрации HNO_3 , HClO_4 и H_2SO_4 выше 7 М обнаружен пик поглощения около 350 нм. Из-за высокого поглощения в высшей точке представилось возможным изучить только плечо данного пика в районе 390 нм. Поглощение в данных областях не характерно ни для одного из компонентов смесей в отдельности и растет с ростом концентрации HClO_4 , HNO_3 и H_2SO_4 (при постоянной концентрации Тс(VII)). Данные, полученные с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{99}Tc , подтверждают эти результаты. Величина химического сдвига в изученных системах также отличается от нуля относительно эталона $^{99}\text{TcO}_4^-$ уже при концентрации кислот 1М. Причем первоначально происходит смещение δ в отрицательную область до -10 м.д., а при концентрации кислот приблизительно 7 и 9 М для H_2SO_4 и HClO_4 соответственно, начинается значительное смещение химического сдвига в положительную область. Максимальное значение δ (+300 м.д.) наблюдается для H_2SO_4 . В HNO_3 такое смещение очень мало, и наблюдается только при концентрации кислоты выше 11 М. Эксперименты, проведенные при постоянной ионной силе с варьированием концентрации хлорной кислоты и перхлората натрия, показали, что первоначальный химический сдвиг в отрицательную область связан с нарушением структуры воды из-за изменения ионной силы и его поляризующим действием на ион TcO_4^- .

Предположено, что в изученных системах протекают реакции протонирования с проникновением молекул воды во внутреннюю сферу вновь образованного катиона:



Данная форма согласуется с квантово-химическими расчетами [3].

Литература

1. K. Schwochau. Technetium – Chemistry and radiopharmaceutical applications. Wiley-VCH, 2000, 446 p.
2. G.E. Boyd, J.W. Cobble, C.M. Nelson, W.T. Smith, Jr., J. Am. Chem. Soc., 74, 1952, 556-557.
3. F. Poineau, Ph. F. Weck, K. German, A. Maruk et al. Dalton Trans., 2010, 39, 8616 – 8619.

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РАДИОЛИЗ ЛИПИДОВ И
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ****А.К. Метревели, Е.И. Савчук, А.В. Пономарев**

*Лаборатория электронно-лучевой конверсии энергоносителей ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: alexmetr@bk.ru*

Доминирующим направлением в развитии мирового энергообеспечения становится биоэнергетика. Как следствие, поиск методов управляемой деструкции биомассы является актуальным с точки зрения перспектив обеспечения химических и топливных производств возобновляемым сырьем. К числу важных и доступных типов биомассы относятся растительные липиды. В частности, именно они воспринимаются как перспективная основа для производства дизельного топлива.

В настоящей работе, на примере рапсового масла (РМ) и его дисперсий исследованы особенности высокотемпературной деструкции растительных липидов в различных режимах облучения. Основная задача состояла в поиске условий и режимов, снижающих температуру и расширяющих ассортимент продуктов конверсии.

Исследовали рапсовое масло и его бинарные смеси с силикагелем (КСС №4, фракция 2-3 мм, «Реахим»), кварцем (фракция 0.6-1.2 мм, «Carl Roth GmbH»), коммерческим хитином (криль) и гидролизным лигнином (Полифепан, «Сайнтек»). Образцы высушивали, дезаэрировали и облучали ускоренными электронами (линейный ускоритель УЭЛВ-10-10Т - энергия 8 МэВ, средний ток пучка ≤ 800 мкА). Перегонка РМ за счет радиационного нагрева дает всего 1.7 вес.% конденсата. Для поиска более эффективных режимов конверсии исследовали облучение РМ в смесях с минеральными и органическими наполнителями.

Электронно-лучевая перегонка РМ в присутствии хитина дает почти 40 % масляной фракции, а из лигно-масляной суспензии выход отгонки возрастает до ≈ 75 вес. %. В обоих случаях конденсат является горючим и имеет пониженную вязкость. Наряду с деструкцией РМ, разлагаются сами наполнители. Общее содержание фенолов достигает 20-25 вес.%. Эффект понижения вязкости конденсата наблюдается также в смесях РМ с силикагелем и кварцем. В случае силикагеля фракции конденсата, собираемые после воздушного и водяного холодильника, имеют соответственно в 3 и 11 раз меньшую вязкость, чем исходное РМ. Выход отгонки органического конденсата из смесей РМ с силикагелем и кварцем составляет около 82 и 89 вес. % соответственно.

При конверсии липидов в дизельное топливо важно понизить долю атомов кислорода и снизить вязкость конечного продукта. Результаты работы указывают на возможность целенаправленного решения этих задач. При облучении РМ на силикагеле кислород эффективно удаляется не только в процессах декарбоксилирования, но и в процессах дегидратации. При этом конечный продукт содержит увеличенную бензиновую фракцию и, как следствие, имеет пониженную вязкость. Смеси с лигнином также способствуют перегонке масла в маловязкий горючий продукт при относительно невысоких температурах. Показано, что при $P=2.2$ кГр/с и $D=0.7$ МГр обеспечивается практически полное разложение РМ, чего не наблюдается в отсутствие лигнина.

Обнаруженные радиационно-стимулируемые эффекты могут быть положены в основу поиска прямых методов получения не только дизельной фракции, но и топливных продуктов бензинового ряда. Более широкий ассортимент топливных и синтетических продуктов при пониженном выходе газов выгодно отличает электронно-лучевую конверсию от широко развиваемых методов пиролиза.

ОБРАЗОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЛИГНИНА

П.К. Метревели, А.В. Пономарев

*Лаборатория электронно-лучевой конверсии энергоносителей ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: pollymetr@bk.ru*

Внимание к химии растительных макромолекул неуклонно возрастает, что вызвано поиском альтернативных сырьевых источников для уже существующих производств и расширением потребностей в новых видах продукции. Лигнин относится к числу наиболее распространенных компонентов возобновляемого сырья. Поэтому выяснение условий и методов его преобразования уделяется повышенное внимание. Целью настоящей работы являлся анализ влияния радиолитического разложения на деструкцию лигнина и поиск оптимальных условий электронно-лучевой конверсии лигнина в востребованные полупродукты для тяжелого органического синтеза и топливных производств.

Исследовали высушенный сосновый лигнин, содержащий до 10 мас.% целлюлозы. Деаэрированные образцы облучали ускоренными электронами (линейный ускоритель УЭЛВ-10-10Т). Продукты анализировались с помощью Q-Mass/Perkin Elmer AutoSystem XL, а так же методами рефрактометрии и вискозиметрии.

Показано, что в режиме пост-радиационной сухой перегонки лигнина высокие дозы не оказывают существенного влияния на состав и выход основных продуктов - предварительное облучение не изменяет механизма пост-радиационного пиролиза.

В свою очередь, электронно-лучевой разогрев существенно увеличивает выход и меняет состав отгоняемых из лигнина жидких продуктов. В конденсат преобразуется около 40% исходного сырья. При этом энергетический выход жидких метоксифенолов при электронно-лучевом и комбинированном нагреве лигнина втрое превышает выход пирогенетического образования этих соединений. Выявлено, что деструкция полимерной цепи с элиминированием ароматических фрагментов - одно из важнейших радиационно-термических превращений лигнина. Основными жидкими продуктами деструкции являются метоксифенолы – гваякол, креозол и 4-этил-2-метоксифенол.

Результаты работы показывают, что эффективное образование и отгонка жидких органических продуктов в режиме дополнительного нагрева и электронно-лучевой перегонки лигнина наблюдаются при весьма невысокой мощности дозы (~0.30-0.55 кГр/с), которая сама по себе не дает возможности получить продукты перегонки. Мощность электронагревателя ≥ 70 Вт делает возможным создавать и отгонять продукты разложения лигнина практически с теми же выходами, что и интенсивная электронно-лучевая перегонка, использующая радиационный нагрев при $P \geq 2$ кГр/с.

Учитывая, что обычный подогрев электронагревателями существенно дешевле, чем радиационный нагрев электронным пучком, можно заключить, что в ходе настоящей работы найден экономически более выгодный и высокопродуктивный подход к электронно-лучевой конверсии лигнина в жидкие и газообразные органические продукты.

Полученные результаты свидетельствуют, что электронно-лучевая перегонка при радиационном и комбинированном нагреве может рассматриваться как перспективный метод прямой конверсии растительных полифенолов в жидкие фенолы, превосходящий альтернативные методы, как по селективности, так и по выходу целевых продуктов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА U-Zr В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

С.А. Никитин

*Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: nikitin-sa@bk.ru*

Разработка методов растворения ОЯТ на основе сплавов U – Zr требует особого внимания, поскольку известно, что сплавы, содержащие U - 8 -21 вес. % Zr, как в компактном, так и в мелкодисперсном состоянии, при контакте с растворами HNO_3 дают взрывоопасные смеси. Исследования процесса растворения сплавов, содержащих от 1 до 30 вес.% Zr в электролитах HNO_3 – HF показало, что увеличение концентрации кислоты в растворе и уменьшение концентрации ионов F^- в растворах ведет к увеличению вероятности взрывного характера реакции. Полагают, что взрывы происходят из-за чрезвычайно быстрых химических процессов на поверхности и катализируются ее развитием в процессе растворения. Применение электрохимических методов для растворения «невскрываемых» типов ОЯТ, в особенности сплавов U - Zr представляет значительный интерес, поскольку окисление поверхности сплава осуществляется за счет наложения внешнего окислительного потенциала без введения в электролит посторонних реагентов.

Целью настоящей работы являлось проведение коррозионных испытаний на образцах U – 5 ат. % Zr для определения основных электрохимических параметров процесса их электрохимического растворения в азотной кислоте.

Методом линейной вольтамперометрии определены основные параметры растворения сплава U – 5 вес. % Zr в растворах азотной кислоты. Показано, что в отсутствие наложения внешнего потенциала в растворах 0,5 – 4 моль/л HNO_3 , потенциал электрода E^0 увеличивается. Его значение определяется процессами образования пленки, содержащей гидратированные оксиды Zr(IV) и U(IV) и процессом катодного восстановления воды.

Установлено, что реакция восстановления ионов NO_3^- на поверхности сплава U – 5 вес. % Zr в 0,5 – 6 моль/л HNO_3 протекает с высоким перенапряжением. Увеличение выхода HNO_2 в соответствии с этой реакцией приводит к увеличению скорости растворения сплава в отсутствие наложения внешнего потенциала, при увеличении концентрации HNO_3 в электролите от 0,5 до 6,0 моль/л.

Показано, что при потенциалах более 450 мВ / Ag/AgCl электрод U – 5 вес. % Zr переходит в состояние перепассивации. Данные электролиза при контролируемом потенциале в области близкой к значениям $E_{\text{пр}}$ показал, что при данной концентрации HNO_3 увеличение потенциала электрода приводит к увеличению скорости растворения сплава. Зависимость измеряемой плотности тока и выходов процесса растворения по току указывают на то, что в исследованной области потенциалов измеряемые значения тока являются алгебраической суммой токов обусловленных разнонаправленными реакциями, что затрудняет их количественную интерпретацию.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ В УСЛОВИЯХ ЗАКРЫТОГО АППАРАТА

А.В. Родин

*Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: alexrodin2605@mail.ru*

Процесс переработки ОЯТ основывается на экстракционном разделении компонентов из растворов азотной кислоты. В системах восстановитель-окислитель возможно возникновения неконтролируемых экзотермических реакций, приводящих к значительному саморазогреву, выделению большого количества газообразных продуктов и в конечном итоге возможному разрыву аппаратов. В условиях затрудненного отвода газообразных продуктов реакций возможно изменение механизма окисления, приводящее к резкому увеличению скорости окислительных процессов, вследствие автокаталитического характера реакций и значительного уменьшения теплопотерь из зоны химической реакции, путем охлаждения через испарение. Возможное наличие легко окисляемых компонентов экстракционной системы, образующихся в процессе воздействия высоких температур и ионизирующего излучения, связывают с повышенной потенциальной опасностью возникновения и развития неконтролируемых реакций окисления. Специалисты полагают, что причиной многих взрывов на предприятиях по переработке ОЯТ, является экстрагент, подвергшийся глубокой терморadiационной деструкции, в котором накопилось большое количество легкоокисляющихся компонентов и имеющий красный оттенок, так называемое «красное масло».

В данной работе изучено влияние различных производственных факторов, воздействующих на термическую стабильность экстрагента в условиях закрытого аппарата. Рассматривались такие воздействия как: высокие температуры в течение длительного времени, высокие дозы ионизирующего излучения, высокие концентрации окислителя. Для сравнительной оценки влияния различных видов предварительной обработки экстрагента были выбраны следующие характеристики: температура начала экзотермического процесса («стартовая» температура теплового взрыва); скорость роста температуры за счет экзотермической реакции; скорость газовыделения; удельный объем газообразных продуктов теплового взрыва. Исследовались системы: ТБФ и его 30%-ые растворы в разбавителе н-додекан и С-13.

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

а) при контакте ТБФ и его растворов в н-додекани и С-13 с растворами азотной кислоты, а также при совместном либо раздельном нагревании и облучении данных растворов образуются продукты деструкции с повышенной реакционной способностью по отношению к азотной кислоте;

б) наибольшие величины по саморазогреву, максимальному давлению и скорости протекания процесса окисления показывают системы на основе ТБФ без разбавителя;

в) продукты деструкции экстрагента окисляются азотной кислотой с выделением тепла и газообразных продуктов при температурах меньших, чем при окислении «свежего» экстрагента;

г) для растворов ТБФ в разбавителях наблюдается двухстадийный процесс взаимодействия с окислителем, сначала медленный подъем температуры до уровня примерно 180°C, небольшое охлаждение и резкий скачок до максимальных температур.

Таким образом, некоторые условия термоллиза и радиоллиза экстрагента, в результате которых возможно образование продуктов типа «красного масла», отрицательно влияют на термическую стойкость его смесей с азотной кислотой, особенно двухфазных, а нагревание таких смесей представляет большую, в сравнении со «свежими» растворами, опасность в отношении возникновения тепловых взрывов в закрытых аппаратах.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ВАКУУМНЫХ И ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ¹

А.В. Сафонов, В.Е. Трегубова

*Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: alexeysafonof@gmail.com*

Большое количество радиоактивных отработанных масел накоплено на предприятиях ЯТЦ, АЭС, атомном флоте. Несмотря на то, что отработанные масла относятся к низкоактивным жидким отходам, их утилизация представляет собой достаточно сложную проблему по ряду причин: их хранение небезопасно в пожарном отношении; цементирование осложнено невысоким наполнением матрицы маслом и ее возможной микробиологической деструкцией за счет воздействия биогенных органических кислот. Сжигание подобных отходов является довольно сложной технологической задачей, а переработка осложнена разнообразным химическим составом и фазовой неоднородностью. Биологические методы утилизации могут служить достойной альтернативой физико-химическим, поскольку способны приводить к полному разложению органического материала и обладают невысокой себестоимостью.

Данное исследование направлено на разработку биологического реактора, позволяющего провести деструкцию всех компонентов масла, при этом произвести очистку от радионуклидов, используя в качестве сорбента бактериальную биомассу.

Поскольку деструкция нефтепродуктов осуществляется работой различных ферментных систем типа оксигеназ) был произведен поиск и подбор штаммов микроорганизмов, позволяющих осуществлять широкий спектр превращений. Микроорганизмы были выделены из нефтеносных пластов (респ. Татарстан и Китай месторождение Кондиан), в работе использованы бактерии, обитающие в хранилище «Северный» Горно-химического комбината. Особое внимание уделялось оценке радиорезистентности бактерий и их способности образовывать гликолипиды, обладающие поверхностно-активными свойствами.

Были выбраны масла ВМ4 и ГК разной степени отработки (неотработанное, отработанное на половину своего ресурса и полностью отработанное). Процесс культивирования проходил 10 дней в аэробных условиях при температуре 30 °С и значениях рН 7-7,5 в среду для культивирования добавляли до 20 объемных % масла. Оценка степени деструкции проведена гравиметрическим, хроматографическим, хромато-масс-спектрометрическими методами, а так же ИК и УФ спектрометрией.

Данные полученные в ходе работы свидетельствуют о том, что исходное масло ГК потребляется на 20-50% лучше, чем исходное масло ВМ4, причем процент потребления увеличивается пропорционально степени отработки масла. Полностью отработанное масло потребляется на 70- 80%, при этом деструкция фракции n-алканов и ароматики происходит на 80-90%, продуктов окисления на 40-60%, а полиароматическая фракция деструкции не подвергается.

В дальнейшем будут оценены кинетические параметры процесса, подобраны оптимальные условия его протекания и разработана технологическая схема модуля, позволяющего проводить данные процессы в опытно-промышленных масштабах.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-08-3127412) и гранта Президента РФ (МК-2330.2012.3)

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ БИОДЕСТРУКЦИИ КОМПЛЕКСОВ Со-ЭДТА¹

**А.В. Сафонов¹, В.Е. Трегубова¹, Е.Н. Капаруллина², Н.В. Доронина²,
Ю.А. Троценко²**

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

²ИБФМ им. Г.К. Скрыбина РАН, 142290, Московская область, г. Пущино, Пр. Науки, 5
e-mail: alexeysafonof@gmail.com

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), хелатирующий агент группы аминокполикарбоновых кислот, которая широко используется при дезактивации ядерных реакторов, оборудования предприятий ЯТЦ и атомного флота. При этом образуются радиоактивные отходы, содержащие комплексы ЭДТА с радиоактивными элементами устойчивые к деградации физико-химическими методами. Наличие даже миллиграммовых концентраций ЭДТА в окружающей среде способствует увеличению миграционной подвижности радионуклидов, в первую очередь ⁶⁰Со, поскольку препятствует его сорбции грунтами.

Цель данной работы - оценка деструкции комплексов ЭДТА с различными ионами металлов микроорганизмами для разработки технологии биоремедиации почв и очистки сточных вод АЭС.

К настоящему времени в мире известно небольшое число деструкторов, способных расти на таких хелатообразующих агентах как ЭДТА или ДТПА. Из активных илов очистных сооружений были выделены два деструктора - облигатный деструктор (*Chelativorans oligotrophicus* LPM-4 VKM В-2395) выделен Чистяковой Т.И. в ИБФМ РАН и факультативный деструктор ЭДТА (*Chelativorans multitrophicus* DSM9103 VKM В-2394), выделен в группе доктора Эгли (EAWAG, Швейцария). Разрушение ЭДТА деструкторами осуществляется за счет функционирования ферментных систем, состоящих из монооксигеназ и оксидоредуктаз. Монооксигеназы внедряют молекулу кислорода в ЭДТА с разрушением до этилендиаминтриацетата, глиоксилата и аммония. Тогда как оксидоредуктазы, поставляют восстановительные эквиваленты для монооксигеназ. Ранее с использованием ВЭЖХ показано, что суспензии отмытых клеток исследуемых штаммов способны разлагать комплексы ЭДТА с различными ионами металлов второй группы главной подгруппы и ионами переходных элементов. В модельных экспериментах с использованием иммобилизованных на биосенсоре клеток впервые показано, что комплексы Со-ЭДТА, Cd-ЭДТА и Ni-ЭДТА также подвергаются разложению. Оценена способность клеток иммобилизовать ⁶⁰Со из среды за счет процессов биосорбции. Клетки облигатного и факультативного деструкторов, отмытые от среды буфером и сконцентрированные центрифугированием (8000g 15 мин.), ресуспендировали в НЕРЕС буфере (рН 7.4), содержащем 224Бк ⁶⁰Со. Через 30 сут. биомассу центрифугировали, а в буфере измерили остаточную активность. Установлено, что в ходе эксперимента штамм DSM 9103 способен удалять до 50% ⁶⁰Со из раствора, тогда как биосорбция иона кобальта из раствора штаммом LPM-4 не превышала 5-7 %, что, вероятно, связано с высокой для этого штамма концентрацией металла. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности применения деструкторов в биотехнологическом процессе переработки радиоактивных отходов, содержащих комплексы с ЭДТА.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-08-3127412) и ФЦП Кадры «2012-1.2.2-12-000-2007»

**БИОРЕМЕДИАЦИЯ ТЕРРИТОРИЙ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ
РАДИОНУКЛИДАМИ¹****А.В. Сафонов¹, В.Е. Трегубова¹, Е.В. Захарова¹, К.Э. Герман¹, Т.Н. Назина², Т.Л. Бабич², О.А. Горбунова³**¹ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;²ИнМи РАН, ³ФГУП МосНПО «Радон»e-mail: alexeysafonof@gmail.com

Одна из крупных проблем загрязнения биосферы – радиоактивное загрязнение, основными источниками которого являются ядерные взрывы в военных и мирных целях, технологические и аварийные выбросы на объектах ядерного топливного цикла (ЯТЦ), ядерных установках военно-морского и гражданского флотов, радиационные аварии, добыча и переработка урана, производство и переработка отходов ядерных материалов реакторов АЭС, захоронение твердых и жидких радиоактивных отходов (РАО). Только в США находится более 120 участков, загрязнённых радионуклидами и занимающими территорию около 7280 км². На сегодняшний день разработано большое количество физических, химических и физико-химических способов иммобилизации радионуклидов. Биологические способы в основном сосредоточены на фиторемедиации территорий растениями и водорослями. Известно, что жизнедеятельность бактерий может приводить к иммобилизации радионуклидов посредством их сорбции на клеточной стенке или в цитоплазме, изменении степени окисления или взаимодействия с различными метаболитами. Данные процессы потенциально могут быть использованы для биоремедиации загрязнённых радионуклидами территорий.

Данная работа направлена на изучение фундаментальных основ физиологии микроорганизмов, способных иммобилизовать радионуклиды для создания эффективных консорциумов, способных осуществлять биоочистку подобных территорий.

При выполнении микробиологических исследований проб пластовых жидкостей полигонов глубинного захоронения радиоактивных отходов ГХК, СХК и проб подземных вод в районе ПО «Маяк» выделено в чистую культуру более сотни штаммов, относящихся родам *Kocuria*, *Microbacterium*, *Pseudomonas*, *Pantoea*, *Acinetobacter*, *Enterobacter*, *Klebsiella*, *Stenotrophomonas*, *Sphingomonas*, *Acidivorax*, *Shewanella* и *Desulfosporosinus*. Большинство выделенных аэробных бактерий способны сорбировать и аккумулировать актиниды и другие трансурановые элементы, входящие в состав отходов [²³⁸Pu(IV), ²³⁷Np(V), ²³³U(VI), ²⁴¹Am(III)] а так же ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, и ⁹⁹Tc. Обнаружены бактерии рода *Shewanella* и сульфатредуцирующие бактерии, выделенные из подземных горизонтов, восстанавливающие U(VI) и Np(V) в присутствии разных органических субстратов. В лабораторных условиях изучен переход технеция из природной озерной воды в илы, отобранные в двух озерах Московского региона. Микрофлора озера играла важную роль в аккумуляции технеция донными осадками. Ряд микроорганизмов, способных существовать за счет анаэробного дыхания, были в основном ответственны за поглощение технеция.

На основании изученных штаммов в дальнейшем будет разработан метод биоремедиации территорий, загрязнённых радионуклидами с использованием наиболее активных микроорганизмов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-08-3127412) и ФЦП Кадры «2012-1.2.2-12-000-2007»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УСТОЙЧИВЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ Pd В ВОДНЫХ СРЕДАХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ¹

Р.Д. Соловов¹, Е.Е. Якимова², Б.Г. Ершов¹

¹Лаборатория радиационно-химических превращений материалов, ИФХЭ РАН,
Москва, 117342, улица Обручева, д.40 (корпус Радиохимии);

²Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В.
Ломоносова, МИТХТ, Москва, 119571, проспект Вернадского, д.86
e-mail: roman_solovov@mail.ru

Устойчивые длительное время гидрозоли палладия в данной работе наночастицы палладия были получены фотохимическим восстановлением в водном растворе, который заключается в облучении широкополосным излучением импульсной ксеноновой лампы раствора, содержащего комплекс палладия $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ и стабилизирующий агент полиакрилат натрия $(CH_2CHCOONa)_x$ (далее PANA) со средней молекулярной массой 2100 г/моль. Механизм генерации восстановительных радикалов и их строение исследуются по настоящее время. Предположительно, происходит образование небольшого количества гидроксильных радикалов при фотолизе воды, а также разрыв цепочек PANA. При выполнении данной методики образуются наночастицы, размеры которых не превышают 8 нм в первые 2 часа после получения.

В нашей работе были исследованы каталитические свойства устойчивых гидрозолей палладий в модельной реакции восстановления дихлорида метилвиологена водородом при pH = 11 - 12. Проводились одновременные измерения 3 параметров от времени выдержки золя: константы скорости каталитической реакции, ζ -потенциала и размеров частиц и агрегатов.

В зависимости от времени выдержки каталитические свойства вначале монотонно нарастают (первые 4 суток), а затем довольно резко понижаются и выходят на стационарный уровень (значение примерно в 3 – 3,5 раза меньшее максимального). Максимальное значение константы скорости каталитической реакции наблюдалось на 4 сутки после получения наночастиц.

Значение ζ -потенциала изменяется монотонно (почти линейно) в первые 6 суток от -50 мВ до -70 мВ (6 сутки), а затем вновь нарастает до -55 мВ (на 15 сутки) и остается практически неизменным в течение месяца. При этом размер наночастиц и агрегатов, измеренный методом динамического рассеяния света постепенно увеличивается от 6 нм вплоть до стационарного значения равного 18 нм. Предположительно такой эффект связан с тем, что в начальный момент времени наночастицы столь малы, что окружающая их защитная полимерная оболочка не достаточно препятствует их слипанию и агломерации, тем самым увеличивается размер частиц и размер защитной полимерной оболочки. При этом агрегативная устойчивость повышается при неизменной высокой седиментационной, вследствие чего наблюдается повышение по абсолютной величине ζ -потенциала. Однако при дальнейшем нарастании размера устойчивость наночастиц понижается, а следовательно понижается (по модулю) и ζ -потенциал.

Наращение и последующий спад каталитической активности объясняется более активным поглощением H_2 и расщепление его молекулы на атомы наночастицами со средним размеров около 15 нм.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-03-00449)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОТХОДОВ НИЗКОГО УРОВНЯ АКТИВНОСТИ¹

В.Е. Трегубова, А.В. Сафонов

*Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail tregubova.varvara@yandex.ru*

Проблема обращения с радиоактивными отходами низкого уровня активности является ключевой для дальнейшего развития атомной энергетики, поскольку отходы этой группы по объемам на несколько порядков превышают отходы среднего и высокого уровней активности. Экологическая токсичность этой группы отходов обусловлена как радионуклидами (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{60}Co) в концентрациях до $1,0 \cdot 10^6$ Бк/дм³) так и соевым составом, в первую очередь нитратными солями (в концентрациях от нескольких миллиграмм до 15 г/дм³), ацетатными и оксалатными солями, нефтепродуктами, трибутилфосфатом, гексахлорбутадиеном, солями тяжелых металлов, и поверхностно-активными веществами. Органические компоненты представляют серьезную технологическую проблему при очистке НАО наиболее перспективными на сегодняшний день сорбционно-мембранными методами. Использование биологических процессов позволит производить не только денитрацию стоков, но и приведет к деструкции органических компонентов.

Целью работы является разработка научных основ биотехнологического метода денитрации, деструкции органических веществ и удаления радионуклидов из низкоактивных содесодержащих растворов при выводе из эксплуатации поверхностных хранилищ радиоактивных отходов и биоремедиации загрязненных акваторий.

В рамках работы исследована кинетика процесса денитрификации; оценена способность микроорганизмов сорбировать радионуклиды, изучено влияние отдельных компонентов низкоактивных отходов (ТБФ и ПАВ). На основе полученных данных рассчитана технологическая схема блока очистки низкоактивных отходов от нитратов.

Предполагаемая установка состоит из емкости питания, содержащая источник углерода для микроорганизмов, биологического реактора, фильтра, и «ловушек» на радионуклиды (так как многие из известных сорбентов работают только при низком солевом фоне или в отсутствие нитрат-ионов) и рассчитана на производительность 10 000 м³/год. Размеры установки могут варьироваться в зависимости от условий ее эксплуатации: в течение всего года или только в течение летнего периода. Из схемы также может быть исключена емкость питания, при условии, что низкоактивные отходы будут смешиваться с хозяйственно-бытовым стоком, с ХПК не менее 1000 мг/л.

Основным аппаратом является реактор-денитрификатор, чья конструкция основана на аналогичном аппарате – метантенке, с поправкой на гораздо меньшую пожаро- и взрывоопасность. Реактор представляет собой сосуд, оснащенный пропеллерной мешалкой; для выпуска образующихся газов предусмотрен клапан типа ПСК, который подсоединен к тканевому фильтру, через который газ выходит в атмосферу. Аппарат функционирует с периодическим режимом; один цикл работы занимает 3.5 суток.

¹ Работа осуществлена при финансовой поддержке Президентского гранта молодым кандидатам наук (МК-2330.2012.3) и гранта РФФИ № 12-08-31274

РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ U(VI) И Np(V) НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАТИНОВО-РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ¹

М.С. Тюменцев¹, А.В. Ананьев¹, А.А. Ширяев¹, Я.В. Зубавичус²

1 Лаборатория химии трансурановых элементов ИФХЭ РАН, 119071, Москва,
Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: Tumentsev@ipc.rssi.ru

2 Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123098, Москва,
пл. Академика Курчатова, д. 1

В настоящей работе исследовались гетерогенно-каталитические окислительно-восстановительные реакции урана(VI) и нептуния(V) в различных средах (азотной, серной, хлорной кислотах) с использованием гидразина в качестве восстановителя и реакции разложения гидразина и щавелевой кислоты в азотнокислых растворах.

Реакции восстановления ионов актининов гидразином в кислых средах существенно ускоряются в присутствии рутениевых и платиновых катализаторов. Эти реакции сопровождаются каталитическим разложением гидразина, оказывающим влияние на процесс восстановления актининов. Разложение гидразина имеет важное значение для безопасной утилизации жидких радиоактивных отходов, предполагающей его полное удаление из перерабатываемых растворов.

Биметаллические Pt-Ru катализаторы с различным соотношением Pt/Ru готовились стандартным методом пропитки носителя (SiO₂).

Фазовый состав, размер и морфология биметаллических частиц катализаторов исследовались методами рентгенофазового анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния и спектроскопии рентгеновского поглощения (XAFS).

В спектрах XANES отчетливо видны признаки электронного взаимодействия атомов Ru и Pt, заключающегося в переносе электронов с Pt на Ru.

Установлено, что в реакции восстановления Np(V) гидразином в азотной кислоте на Pt-Ru катализаторах проявляется каталитический синергетический эффект, состоящий в резком увеличении активности данных катализаторов по сравнению с монометаллическими при достижении определенного соотношения Pt/Ru в них. Этот эффект обнаруживается также в реакциях восстановления U(VI) гидразином в азотной и серной кислотах и реакциях разложения щавелевой кислоты и гидразина в азотнокислых растворах в присутствии Pt-Ru катализаторов. Таким образом, синергетический эффект в указанных реакциях позволяет сократить содержание ценного компонента (Pt) в биметаллических Pt-Ru катализаторах при сохранении (или увеличении) их активности.

Показано, что природа каталитического синергетического эффекта не сводится только к размерным изменениям каталитических частиц в биметаллических катализаторах.

Результаты исследования биметаллических Pt-Ru катализаторов свидетельствуют о существенном влиянии на их каталитические свойства электронного взаимодействия двух металлов. Механизм данного взаимодействия требует дальнейшего изучения.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00369)

ПРОДУКТЫ ТЕРМОРАДИОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**Е.М. Холодкова, А.В. Пономарев**

*Лаборатория электронно-лучевой конверсии энергоносителей ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: Kholodkova@ipc.rssi.ru*

Перегонка, инициируемая в условиях радиационного нагрева под действием пучка ускоренных электронов (электронно-лучевая перегонка), представляет интерес как продуктивный способ конверсии лигноцеллюлозного сырья в фураны, фенолы и ациклические карбонильные соединения, востребованные в различных химических и топливных производствах. При решении проблемы глубокой переработки возобновляемого растительного сырья ключевое значение имеет выяснение закономерностей деструкции целлюлозы, выполняющей функции важнейшего структурного компонента клеточных стенок всех растений.

В настоящей работе исследовали режимы конверсии целлюлозы, отличающиеся относительным вкладом радиолитических и пиролитических процессов деструкции: пиролиз, пост-радиационную перегонку, электронно-лучевую перегонку (ЭЛП) и дистилляцию в условиях комбинированного нагрева. Метод сухой пиролитической перегонки оказался наименее эффективным. При медленном нагреве отгоняемый конденсат более чем на половину состоит из воды. В свою очередь при быстром пиролизе преобладающим продуктом становятся олигомеры, в том числе целлобиоза. Компонентный состав органической фракции в условиях пост-радиационной перегонки практически не отличается от продуктов пиролиза, свидетельствуя, что предварительное облучение не оказывает существенного влияния на механизм последующего термического разложения целлюлозы.

Электронно-лучевая перегонка без дополнительного нагрева эффективна при мощности поглощенной дозы $P \geq 1$ кГр/с. Отгоняемый жидкий продукт содержит органические соединения с молярной массой от 32 до 128, среди которых преобладают фурфурол и его производные. Общее содержание фуранов в конденсате для электронно-лучевой перегонки достигает 60-70 вес.%. При $P \leq 0.6$ кГр/с масса облучаемого образца уменьшается преимущественно в результате образования и удаления газообразных продуктов. В диапазоне $0.6 \leq P \leq 1$ кГр/с наряду с газообразными продуктами эффективно отгоняется вода.

Комбинированный нагрев образцов позволяет проводить перегонку при мощности дозы менее 0.5 кГр/с. Вместе с тем, излишне высокая температура ($>270^\circ\text{C}$) во время перегонки может привести к преобладанию пиролитических процессов над радиолитическими. При этом повышается выход процессов газификации и выход древесного угля, а свойства конденсата приближается к характерным для пиролиза целлюлозы.

Исследованный комбинированный радиационно-термический режим представляется более эффективным по сравнению с режимом электронно-лучевой перегонки. Данный режим требует на порядок меньшей мощности дозы и соответственно меньшей поглощенной дозы дорогостоящего электронного излучения. Также при комбинированном режиме минимизируется роль вторичных радиолитических процессов, приводящих к разрушению образующихся фуранов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ УРАНА В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

И.Г. Штатный, А.Г. Масленников

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

Процесс электрорафинирования (U,Pu)N в расплавах хлоридов, являющийся головной операцией процесса переработки плотного ОЯТ реакторов БН приводит к образованию трех основных продуктов, направляемых на дальнейшую очистку с применением водных методов. Эти продукты представляют собой:

1. Катодный осадок, содержащий, в основном, U, Np, Pu, в виде твердого раствора на основе металлического α -U;
2. Анодный шлам электрорафинирования, в котором концентрируются благородные металлы (Ru, Rh, Pd), а также частично Mo, Tc и Zr.
3. Отработанный солевой электролит, содержащий, в частности, Pu – Cm, оксиды РЗМ, а также молибден и цирконий.

Таким образом, актуальным вопросом при разработке комбинированной технологической схемы переработки ОЯТ реакторов БН на основе смешанного (U,Pu)N является выбор методов перевода всех продуктов электрорафинирования в водные растворы.

Целью настоящей работы является оценка скорости и эффективности перевода основного продукта электрорафинирования (U,Pu)N, катодного осадка (U – Np – Pu), в азотнокислые растворы электрохимическим способом. С этой целью в ИФХЭ РАН был разработан и испытан лабораторный прототип аппарата (ЛПА) электрохимического растворения металлического урана со скользящим токоподводом. В основу ЛПА было положено осуществление прямого контакта между растворяемым металлом и материалом токоподвода.

В результате работы был создан ЛПА в котором исследовали процесс анодного растворения α -U в 2 – 8 моль/л HNO_3 . В ходе исследований измерены значения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) электрода из α -U в анодной корзине и пустой анодной корзины из тантала. Также в работе приведены результаты линейной волтамперометрии. Была проведена серия опытов по электрохимическому растворению α -U в 2 – 8 моль/л HNO_3 в условиях гальваностатического электролиза (ГСЭ) при плотности тока $110 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Зависимости $E - t$, зарегистрированные в ходе ГСЭ на электроде из α -U, в растворах 4 – 8 моль/л HNO_3 позволяют сделать вывод о стабильности процесса электрохимического растворения урана в растворах азотной кислоты в этих растворах во времени. Для концентрации электролита 6 моль/л проведена серия гальваностатических испытаний по растворению металлического урана при плотности тока в интервале $110 - 880 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Получены значения выхода по току в зависимости от плотности тока для данной концентрации электролита. Установлено что основной вклад в увеличение напряжения на ЛПА электрохимического растворения будет определяться падением напряжения на аноде в результате образования оксидной пленки на поверхности растворяемого металла.

СЕКЦИЯ
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

Зам. председателя конференции –
д.х.н. А.Д. Давыдов
д.х.н. В.Н. Андреев

Ученый секретарь –
к.х.н. Г.М. Корначева

ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОЩАДИ, ЗАИНИМАЕМОЙ АДСОРБИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛОЙ БЕЛКА М1, ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ¹

В.В. Бревнов^{1,2}

¹ *Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: brevnov.v.v@gmail.com*

² *Московский физико-технический институт (государственный университет), Москва*

Белок М1 – это матриксный белок вируса гриппа, формирующий его каркас и ассоциированный с отрицательно заряженным липидным бислоем. Он играет большую роль в жизненном цикле вируса. В ходе инфицирования клетки происходит закисление среды до pH=5, что приводит к разрушению М1-каркаса и выходу генетического материала вируса в цитоплазму клетки. В нейтральной среде, напротив, белок образует каркас нового вириона. Исследование молекулярных механизмов адсорбции этого белка в модельных системах позволяет понять, как происходит формирование и разрушение каркаса вирусной частицы.

Методом рефрактометрии поверхностного плазмонного резонанса (ППР) на отрицательно заряженной подложке, моделирующей поверхность клеточной мембраны, было проведено исследование зависимости адсорбции белка М1 от его концентрации. Для этого на поверхность позолоченного стеклянного чипа был химически привит слой молекул карбоксигексадекантиола.

Было обнаружено, что со временем степень необратимости адсорбции белка увеличивалась и уже спустя 1 час адсорбция становилась полностью необратимой. Количество адсорбированного белка возрастало примерно в 3 раза при увеличении его концентрации в растворе от 50 до 500 нМ. Парадоксально, что даже в разбавленных растворах введение дополнительной дозы белка не приводило к росту сигнала адсорбции, то есть М1 полностью заполнял поверхность, формируя монослой. Таким образом, площадь, занимаемая адсорбированной молекулой белка, увеличивалась при уменьшении его концентрации в растворе. На основании полученных результатов была предложена гипотеза о том, что с ростом кислотности среды межбелковые связи в капсиде разрушаются, взаимное отталкивание между молекулами М1 увеличивается, способствуя распаду белок-липидной оболочки вириона и выходу генетического материала вируса в цитоплазму клетки-хозяина.

¹ Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (госконтракт № П337, соглашение № 8166), гранта РФФИ № 11-03-00798-а, программы Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология»

ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ O₂

Е.С. Давыдова

*Лаборатория электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: elena.s.davydova@yandex.ru*

Высокодисперсные неметаллические катализаторы восстановления O₂ в растворах кислот представлены халькогенидами металлов и продуктами пиролиза N₄-комплексов. В растворах щелочей круг неметаллических катодных катализаторов шире: оксиды металлов, углеродные материалы, продукты пиролиза N₄-комплексов и др. В литературе имеется ряд предположений о природе (структуре) активного центра неметаллического катализатора восстановления O₂: фрагмент порфириновой молекулы M-N_x, химически связанный с углеродной подложкой [1]; атом N, встроенный в структуру углеродного материала [2]; структурные дефекты [3]; хинонные группы [4] и др. Целью работы является выяснение природы *активных центров* (ансамбля мест, где происходят адсорбция O₂ и перенос заряда) катализаторов восстановления O₂ в растворах кислот и щелочей. Для этого рассматривается электрохимическое восстановление O₂ на продуктах пиролиза N₄-комплексов: порфиринов Co и Fe. Катализаторы были синтезированы пиролизом (850°C) порфиринов, "принудительно адсорбированных" в количестве от 5 до 30 мас. % на сажах (Vulcan XC72, Ketjenblack EC-300 и EC-600) и порошках ZrO₂ (<100 нм) и TiO₂ (<25 нм). Ряд носителей использован для того, чтобы выяснить влияние удельной поверхности носителя и вычленить поляризационную емкость и активность продуктов пиролиза. Количество порфирина варьировалось с целью определить влияние состава катализатора на скорость и селективность реакции восстановления O₂ в 1М KOH и 0.5М H₂SO₄. Также представляло интерес определить активность и селективность катализатора, полученного пиролизом порфирина без носителя. Некоторые результаты работы представлены в [5]. Результаты, полученные в работе, позволяют сделать предположение о том, что роль активных центров выполняет поверхность углеродного материала, модифицированного азотом, образующегося при каталитическом разложении порфирина в процессе пиролиза.

Литература

1. Lefevre M., Dodelet J.-P., Bertrand P. Molecular oxygen reduction in PEM fuel cells: evidence for the simultaneous presence of two active sites in Fe-based catalysts // J. Phys. Chem. B. 2002. V.106 (34). P. 8705-8713.
2. Li X., Liu G., Popov B. Activity and stability of non-precious metal catalysts for oxygen reduction in acid and alkaline electrolytes // J. Power Sources. 2010. V.195. P. 6373-6378.
3. Kannari N., Ozaki J. Formation of non-planar carbon layers in naphthalene-pitch-derived carbon by addition of fullerene mixture and its influence on electrochemical oxygen reduction reaction // Tanso. 2011. № 248. P. 102-104.
4. Tarasevich M.R., Sadkowski A., Yeager E. // In: Comprehensive treatise of electrochemistry. Vol. 7. Plenum Press. New York. 1983. P. 301-398.
5. Давыдова Е. С. Влияние толщины слоя неплатинового катализатора на селективность процесса электрохимического восстановления O₂ // Электрохимия. (В печати).

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ ФЕРРОФОСФАТА ЛИТИЯ

Э.Ю. Катаев

*Лаборатория межфазных границ и электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: kataev.elmar@gmail.com*

Целью работы было установление степени влияния концентрации и морфологии углеродной добавки на электрохимические свойства положительного электрода. В качестве модельного материала был выбран LiFePO_4 , покрытый углеродом. Композитный положительный электрод получали смешением LiFePO_4 , углеродной добавки и поливинилиденфторида, выступающего в качестве пластификатора. Использовались три аллотропных формы углерода (ацетиленовая сажа, многостенные углеродные нанотрубки и восстановленный оксид графита), варьировались концентрации (5 и 10 масс.%) и токи на величину массы активного компонента композитного положительного электрода (20, 200 и 400 мА/г).

Зарядно-разрядные характеристики вторичного ХИТ снимались по трёхэлектродной схеме в гальваностатическом режиме. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали металлический литий. В качестве электролита был использован 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната, диметилкарбоната и диэтилкарбоната в объёмном соотношении 1:1:1. Результаты измерений сведены в таблицу.

Исследование микроструктуры образцов проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа Leo Supra 50 VP.

| | | Удельная электрохимическая ёмкость, мА*ч/г | | | | | | | | |
|-------------------|--------------------|--|-----|-----|--------------|-----|-----|--------------|-----|----|
| Материал | Концентрация, % | Ток 20 мА/г | | | Ток 200 мА/г | | | Ток 400 мА/г | | |
| | | 1 | 2 | 20 | 1 | 2 | 10 | 1 | 2 | 10 |
| Номер цикла | | 1 | 2 | 20 | 1 | 2 | 10 | 1 | 2 | 10 |
| Ацетиленовая сажа | 5 | 144 | 145 | 124 | 94 | 95 | 83 | 67 | 58 | 42 |
| | 10 | 144 | 145 | 145 | 122 | 121 | 120 | 106 | 99 | 93 |
| ВОГ | 5 | 146 | 145 | 137 | 104 | 102 | 95 | 86 | 84 | 73 |
| | 10 | 137 | 140 | 138 | 105 | 104 | 104 | 104 | 102 | 97 |
| МУНТ | 5 | 95 | 34 | - | - | - | - | - | - | - |

Наилучшие результаты на малом токе 20 мА/г показывают образцы с 10% содержанием ацетиленовой сажи и 5% содержанием ВОГ, что объясняется однородной связанной структурой композита, на высоких токах 400 мА/г лучшие характеристики показал образец с содержанием 10% ВОГ, что можно объяснить положительным влиянием ВОГ на электропроводность композита.

Положительные электроды с добавками МУНТ характеризовались низкими значениями разрядной ёмкости, что можно объяснить агломерацией МУНТ и, как следствие, неоднородным распределением их в композите, а также пассивацией рабочего электрода при катодной поляризации, в результате чего в электрохимическом процессе участвует малая доля композитного материала.

**ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ
КОММЕРЧЕСКОГО И СИНТЕЗИРОВАННОГО
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СПОСОБОМ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО TiO₂**

А.Л. Клюев

*Лаборатория межфазных границ и электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5;
e-mail: alexey.klyuev@phychе.ac.ru*

В работе исследованы фотоэлектрические параметры ФЭХЯ на основе нанокристаллического диоксида титана, полученного по разным методикам. Установлено, что времена жизни носителей заряда (электронов) для ФЭХЯ на основе анодов из TiO₂, полученного гидролизом ДЛТА, составляют 10 мсек, а для анодов из промышленного диоксида титана (AEROXIDE® TiO₂ P 25, Evonik) порядка 7 мсек, что указывает на более низкие рекомбинационные потери в случае анодов из ДЛТА. Транзитные времена для обоих вариантов ячейки были близки и составляли 10 мсек; при этом коэффициент диффузии электронов был оценен на уровне 10⁻⁵ см²·сек⁻¹. Сопоставимое время транзита и время жизни электронов исследованных ФЭХЯ указывают на то, что часть фотогенерированных электронов теряется при диффузии на проводящую подложку.

СТАБИЛЬНОСТЬ КАТОДНЫХ Pt И PtCoCr КАТАЛИЗАТОРОВ В МОДЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И В СОСТАВЕ ВОДОРОДО- КИСЛОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

О.В. Лозовая

*Лаборатория электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: lov931@rambler.ru*

Создание многокомпонентных катализаторов со структурой ядро-оболочка является важным направлением исследования новых катодных катализаторов для топливного элемента. В лаборатории электрокатализа и топливных элементов синтезирован триметаллический катодный катализатор (PtCoCr/C) с содержанием платины 30% [1]. Целью настоящей работы являлось сопоставление электрохимических и коррозионных характеристик триметаллического и коммерческого моноплатинового Pt/C (HiSPEC 9000 с содержанием платины 60 мас. %) катализаторов.

Модельные исследования включали химическую обработку в 0.5 М H₂SO₄ и циклирование потенциала ВДЭ в интервале 0.6-1.2 В. Полученные данные показали, что Pt в составе PtCoCr/C обладает массовой активностью, в 1.5-2 раза превышающей активность моноплатиновой системы. Кроме того, электрохимические параметры многокомпонентного катализатора в процессе коррозионной обработки изменялись в меньшей степени по сравнению с Pt/C, что подтверждено данными структурного анализа. Следующим этапом являлось исследование активности и стабильности PtCoCr/C в условиях функционирования ТЭ.

Результаты циклирования катода МЭБ ТЭ в интервале 0.6-1.2 В для PtCoCr/C и Pt/C систем показаны в таблице. Из представленных данных следует, что и в этом случае величина массовой активности PtCoCr/C превышает характеристики Pt/C. Таким образом, при всех условиях эффективность использования платины в системе PtCoCr значительно превышает моноплатиновую систему. Проведенные исследования показывают, что снижение характеристик МЭБ в области кинетического режима генерации тока ($U > 0.85$ В) обусловлено деградацией катодного катализатора.

Таблица. Сравнительные характеристики PtCoCr/C (0.71 мг_{Pt}/см², Naf/сажа = 0.7/1) и Pt/C (1.1мг_{Pt}/см², Naf/сажа=1/1) в составе активного слоя МЭБ ТЭ.

| Кол-во циклов | S _H , м ² /Г _{Pt} | U при 0.5 А/см ² , В | i при E=0.9В | |
|---------------|--|---------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| | | | i, А/Г _{Pt} | j, А/м ² _{Pt} |
| PtCoCr/C | | | | |
| 0 | 29.2 | 0.78 | 125 | 4.3 |
| 5000 | 13 | 0.71 | 75 | 5.76 |
| Pt/C | | | | |
| 0 | 35.0 | 0.81 | 89 | 2.54 |
| 5000 | 17.1 | 0.74 | 36 | 2.1 |

Литература

1. В.А. Богдановская, М.Р. Тарасевич, О.В. Лозовая. Кинетика и механизм электровосстановления кислорода на PtCoCr/C катализаторе с содержанием платины 20 - 40мас.%. Электрохимия. 2010. Том 47. № 7, с. 1-16.

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ¹

Ю.М. Вольфович, А.А. Михалин, Д.А. Бограчев

*Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: al-85@mail.ru*

Метод емкостной деионизации водных растворов (МЕДВР) – это новый перспективный и наиболее экономичный метод опреснения воды, который заключается в прокачке водного раствора через электрохимическую ячейку между двумя пористыми электродами с высокоразвитой поверхностью, между которыми задается определенная разность потенциалов $> 1,2$ В. В качестве электродов обычно используются углеродные электроды с высокой удельной поверхностью $S = 800 - 2500$ м²/г на которых происходит адсорбция ионов и как следствие – деионизация воды.

При получении достаточно обессоленной воды энергозатраты в установках МЕДВР в значительной степени зависят от ионной электропроводности в порах этих электродов (κ), поскольку при этих условиях электропроводность обессоленной воды очень мала. Величина κ равна сумме объемной электропроводности раствора в центре пор (κ_v) (она зависит от концентрации раствора в порах (С)), и поверхностной проводимости (ПП) (κ_s продольной проводимости двойного электрического слоя). В свою очередь ПП равна сумме проводимости, обусловленной проводимостью противоионов поверхностных групп в высокодисперсном углеродном электроде (κ_{sg}) и поверхностной проводимости (κ_{sch}), обусловленной электростатическим зарядом внутренней поверхности пор электрода и компенсирующим этот заряд ионами раствора, т.е. классическим ДЭС. В литературе по коллоидной химии описан простой способ измерения ПП для пористых диафрагм. Простота этого метода обусловлена отсутствием электронной проводимости у исследуемых диафрагм. Также ранее был описан метод измерения эффективной электропроводности концентрированных растворов в пористых электродах. В этой работе была использована 4-х камерная 5-ти электродная стеклянная ячейка. Принципиальным отличием настоящей методики от предыдущих методик работ являлось использование 6-ти камерной 5-ти электродной стеклянной ячейки с термостатированием и подведение токоотвода к исследуемому электроду, а также задание его потенциала от потенциостата. В данной работе в качестве исследуемых углеродных пористых электродов использовалась активированная углеродная ткань СН900 (Япония) и прессованный электрод на основе активированного угля со связующим из политетрафторэтилена, производства компании SAIT (Корея). В качестве исследуемых водных растворов использовались разбавленные растворы KCl с концентрациями от 0.001 до 0.2 М. Чтобы оценить величины объемной электропроводности раствора в центре пор κ_v (С), т.е. без учета ДЭС нужно измерить коэффициенты ослабления переноса зависящие только от пористой структуры материалов. Они были получены путем сравнения эффективной электропроводности в концентрированном растворе в котором вклад поверхностной проводимости ничтожен, с удельной электропроводностью (κ_{free}) при той же концентрации раствора, полученной в свободном объеме раствора, т.е. со справочными данными.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00288)

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ БЕЛОК-ИНДУЦИРОВАННОГО МЕМБРАННОГО СЛИЯНИЯ¹

Р.Ю. Молотковский, С.А. Акимов

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: swinka87@gmail.com*

Исследовалась начальная стадия белок–индуцированного слияния, во время которой происходит локальная деформация и сближение мембран. В работе мембрана считалась жидкокристаллической средой, подверженной упругим деформациям, при этом учитывались две деформационные моды мембраны — поперечный изгиб и наклон липидных молекул. Энергия системы вычислялась в квадратичном приближении по этим деформациям. Рассматривались отдельные белки слияния, хаотически ориентированные в цилиндрически симметричном кластере. Белки считались абсолютно твердыми мембранными включениями цилиндрической или конической формы, наклоненными по отношению к плоскости мембраны на некоторый угол. Показано, что минимуму энергии соответствует центрально-симметричная ориентация белков. Рассчитана зависимость формы мембраны от ориентации белков, и вычислен энергетический барьер, необходимый для перехода слияния в следующую стадию. Величина барьера по порядку величины составляет $100 kT$. Кроме того, исследован цилиндрически симметричный белковый кластер. Белки моделировались как область мембраны с ненулевой спонтанной кривизной. Рассчитана энергия системы и построена форма мембраны в зависимости от различных параметров, в том числе, индуцированной спонтанной кривизны. Оказалось, что форма и энергия мембраны сильно зависят от типа граничных условий. В частности, показано, что без приложения внешних моментов невозможно формирование достаточно большой мембранной выпуклости (> 1 нм) при положительной спонтанной кривизне белка, которая в природе обеспечивается частичным встраиванием белка в липидный монослой.

¹ Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (госконтракт № 14.740.11.1409, соглашение № 8166), гранта РФФИ № 11-04-01001, Программы Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология»

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ENTH ДОМЕНА БЕЛКА ЭПСИНА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ¹

Е.С. Парьева^{1,5}, К.В. Чекашкина^{1,5}, П.В. Башкиров^{1,2}, В.А. Фролов^{2,3,4}

¹ *Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: lennenn@gmail.com*

² *Unidad de Biofísica (Centro Mixto CSIC-UPV/EHU), Leioa 48940, Spain*

³ *Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Universidad del País Vasco, Leioa
48940, Spain*

⁴ *IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao, Spain*

⁵ *Московский физико-технический институт (государственный университет), Москва*

Формирование транспортных везикул (мембранных пузырьков) в клетке в процессе эндоцитоза требует слаженной работы большого количества специализированных белков. Одним из таких белков, является эпсин. Предполагают, что локальное увеличение концентрации именно этого белка приводит к образованию инвагинации мембраны, из которой далее развивается транспортная везикула. ENTH домен белка эпсина отвечает за взаимодействие белка с мембраной. Домен состоит из 8 альфа спиралей, однако в результате его специфического взаимодействия с фосфатидилинозитолом (4,5) бифосфатом формируется дополнительная спираль. Эта спираль обладает амфифильными свойствами — одна сторона ее гидрофильна, другая гидрофобна. Показано, что при сорбции на мембрану домен размещает спираль на границе раздела гидрофильной и гидрофобной области липидного бислоя. Считают, что такое положение спирали приводит к серьёзному изменению спонтанной кривизны мембраны, что, в свою очередь, облегчает формирование инвагинации.

В данной работе проведено исследование сорбции ENTH домена на поверхности мембраны различной топологии — плоский липидный бислой (БЛМ) и цилиндрическая мембранная нанотрубка (НТ) — и различного липидного состава. Сорбцию на поверхности БЛМ регистрировали методами компенсации внутримембранного поля, а на поверхности НТ — по изменению ее геометрических характеристик. Было показано, что ENTH сорбируется на поверхности отрицательно заряженных мембран, причем поверхностная концентрация домена зависит от кривизны мембраны. Сорбция домена на поверхности БЛМ не зависела от его конформационного состояния, в то время как при сорбции на поверхности НТ, конформационное состояние белка играет определяющую роль. При наличии амфифильной спирали домен на поверхности НТ, скорее всего, кластеризуется, формируя новую жидкую фазу, чьи механические параметры существенно отличаются от параметров окружающей мембраны. В данной работе мы демонстрируем, что липид-белковый синергизм может играть ключевую роль в поддержание определенной конфигурации клеточной мембраны.

¹ Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (госконтракт № 14.740.11.1409), гранта РФФИ № 11-04-02087, Программы Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология»

ЭЛЕКТРОГЕННЫЙ ОБМЕН ИОНОВ НАТРИЯ И ПРОТОНОВ В ЦИТОПЛАЗМАТИЧЕСКОМ КАНАЛЕ Na^+, K^+ -АТФАЗЫ

В.Ю. Ташкин

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

Na^+, K^+ -АТФаза переносит три иона натрия из клетки и два иона калия – в клетку за счет гидролиза одной молекулы АТФ за один цикл. Доступ ионов к местам связывания, расположенных в глубине мембраны, осуществляется через т. н. каналы доступа – структуры, напоминающие колодцы или ионные каналы, выход из которых в раствор с одной стороны мембраны закрыт. Информацию о строении каналов доступа можно получить, изучая электрические токи, вызванные обменом ионов натрия между раствором и центрами связывания в условиях, когда белок не может совершить полный цикл, т. е. в отсутствие ионов калия и АТФ. В физиологических условиях удается зафиксировать лишь ток, вызванный обменом третьего иона натрия между раствором и центром связывания, в то время как два других вклада в электрический ток не дают. Согласно одной из гипотез, обмен двух из трех ионов натрия между раствором и центром связывания в физиологических условиях не сопровождается переносом заряда, поскольку происходит в обмен на протоны. Такой транспорт можно изучать с помощью электрических измерений в условиях низкой концентрации этих ионов или высоких значениях рН, где он становится электрогенным. Этому и посвящена данная работа.

Измерения проводились методом адмиттанса на модельной системе - БЛМ с адсорбированными на ней мембранными фрагментами с Na^+, K^+ -АТФазой. Регистрировался сигнал, вызванный быстрым увеличением концентрации протонов в среде при фотоллизе т. н. caged- H^+ . Были обнаружены значительные приращения адмиттанса и в контрольных опытах на мембране без адсорбированных МФ. Для выделения сигналов, вызванных функционированием $\text{Na}, \text{K}, \text{ATP}$ -азы, было предложено использовать конкуренцию между ионами натрия и протонами за места связывания – если концентрация одного из конкурирующих ионов высока, сигнал, вызванный перемещением другого иона, должен исчезать. С использованием этого подхода получены частотные зависимости приращения емкости и проводимости мембраны, вызванные функционированием Na^+, K^+ -АТФазы в ответ на быстрое фотоактивируемое закисление среды при разных рН и концентрациях ионов натрия. При рН 7.8-8 повышение концентрации Na^+ вызывало уменьшение приращений емкости, при рН ниже 7.5 – увеличение, причем при концентрации натрия 1-4 мМ при всех рН достигалось плато. По-видимому, при этой концентрации достигается насыщение сайтов связывания Na^+ . Контрольные эксперименты, в которых белок ингибировался ванадатом, показали независимость приращений емкости от концентрации Na^+ , откуда следует, что эффект натрия вызван исключительно Na^+, K^+ -АТФазой. Разница приращений емкости между плато и нулевой концентрацией натрия была взята как эффект протонов на приращения емкости. Зависимость эффекта протонов от рН имеет немонотонный вид – растет между рН 7.2 и 7.4 и падает при рН от 7.4 до 8, проходя через 0 при рН 7.6. Полученные результаты были объяснены на основе модели конкуренции между ионами натрия и протонами за одни и те же места связывания, что позволило определить рК по крайней мере одного сайта связывания протона (7.8).

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ¹

О.В. Трипачев

*Лаборатория электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: tochem@rambler.ru*

В настоящее время наблюдается все возрастающий интерес к электрохимии неводных растворов. Это в большой степени связано с работами в области перспективных источников энергии – литий-воздушных элементов [1, 2], обладающих высокими значениями удельной энергоемкости.

Электровосстановление кислорода в пропиленкарбонате, содержащем в своем составе карбонильную группу, представляет собой интересный объект для изучения влияния разнообразных факторов. Кроме этого, пропиленкарбонат является распространенным растворителем, используемым в литий-ионных батареях, и ему посвящено большое количество работ по литий-воздушным элементам.

Было исследовано электровосстановление O_2 на стеклоуглероде, компактных золоте и платине, саже XC72R, катализаторе 20Pt/C (HiSPEC) и наночастицах 20Au/C. Раствор в качестве электролита содержал $LiClO_4$. С целью оценки влияния типа катиона перхлорат лития также заменяли перхлоратами натрия и калия.

Установлено, что в пропиленкарбонате ряд активности материалов отличается от аналогичного ряда в водных растворах: максимальную эффективность электровосстановления кислорода обеспечивают наночастицы золота, а катализатор на основе платины проявляет меньшую активность. С ростом поляризации электрода в катодную сторону происходит блокировка поверхности электрода – молекулами растворителя и продуктами реакции кислорода с литием. Это проявляется в наличии максимума на вольтамперограмме.

Сравнение полученных данных для пропиленкарбоната с электровосстановлением кислорода в водной среде позволяет сделать вывод о том, что растворитель, имеющий в своем составе карбонильную группу, является сильным ингибитором адсорбции кислорода на платине, прочно адсорбируясь на активных центрах. Вследствие этого, золото и системы на его основе, обладая низкой адсорбционной способностью, является наиболее предпочтительным катализатором электровосстановления кислорода в таких условиях.

Литература

1. Cormac O. Laoire, Sanjeev Mukerjee, and K. M. Abraham Elucidating the Mechanism of Oxygen Reduction for Lithium-Air Battery Applications//J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 20127–20134
2. J.-S. Lee, S. T. Kim, R. Cao, N.-S. Choi, M. Liu, K. T. Lee and J. Cho Metal–Air Batteries with High Energy Density: Li–Air versus Zn–Air//Adv. Energy Mater. 2011, 1, 34–50

¹ Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 10-03-00236

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ И ДЕГРАДАЦИОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ¹

А.А. Хохлов¹, В.К. Лауринавичюте², А.В. Ванников¹

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

e-mail: xoxlov.chem.2311@gmail.com

² *Кафедра электрохимии, Химический факультет МГУ, Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.*

Оксид вольфрама хорошо известен как медиатор электрокаталитического восстановления неорганических анионов и часто используется для их амперометрического определения. Это свойство обусловлено транспортом протонов и электронов в результате быстрого и обратимого электрохимического перезарядки с образованием хорошо проводящих нестехиометрических оксидов.

Нами изучена возможность применения электроосажденного гидратированного оксида вольфрама, индивидуального или допированного ванадием и молибденом, в качестве медиатора для амперометрического определения анионов на примере IO_3^- .

Стабильность катализаторов и их деградация как одни из наиболее важных ограничивающих факторов практического применения непосредственно связаны с электрохимическими и электрохромными свойствами этих материалов. Были исследованы оптическое поглощение (300 – 1100 нм) в зависимости от потенциала, кинетика окрашивания-обесцвечивания и зарядовая емкость допированных и недопированных оксидовольфрмовых материалов. Установлен двухступенчатый механизм окрашивания и выбрана оптимальная длина волны (1100 нм) для наблюдения за глубиной окисления-восстановления покрытия в опытах по изучению стабильности.

Соответствие циклической стабильности (значений зарядовой емкости) в 0,5 и 2,0 М H_2SO_4 и эффективности окрашивания демонстрирует изменение механизма деградации от растворения к механическому отслаиванию с ростом кислотности. Показано, что отслаивание является не столь критическим фактором для стабильности покрытий как растворение.

Амперометрические исследования иодата в 0,5 и 2,0 М H_2SO_4 растворах обнаруживают хорошую линейную зависимость тока от концентрации IO_3^- в интервале 50 - 600 μM с хорошей чувствительностью (2,7, 1,1 и 2,3 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ для недопированных, V- и Mo-допированных покрытий соответственно в 0,5 М H_2SO_4). В 2,0 М H_2SO_4 наблюдается некоторое снижение чувствительности ввиду протонирования иодата до молекулярной HIO_3 .

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МК – 882.2011.3)

СЕКЦИЯ
«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

| | |
|--|----|
| 1. <i>А.А. Аверин, А.А. Синельщикова, А.Ю. Цивадзе</i> СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ПОРФИРИНАМИ | 6 |
| 2. <i>К. М. Анучин</i> АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ И АДСОРБИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕОРИИ ГРАФОВ | 7 |
| 3. <i>К.П. Бирин, К.А. Камарова, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе</i> НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В МЕЗО-ПОЛОЖЕНИИ ПОРФИРИНОВОГО МАКРОЦИКЛА | 8 |
| 4. <i>Н.Б. Урьев, А.О. Борисов</i> РАСТЕКАНИЕ И РАЗРЫВЫ СПЛОШНОСТИ В СТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРНЫХ СИСТЕМАХ | 9 |
| 5. <i>Н.Ю. Будылин, А.В. Шапагин, А.Е. Чалых</i> СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДИФФУЗИИ И ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ В СМЕСЯХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ПОЛИСУЛЬФОНАМИ И ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНАМИ | 10 |
| 6. <i>А.С. Вишневецкий, А.Е. Чалых, В.К. Герасимов</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ СЕКМЕНТОВ ПОЛИМЕРНОГО КЛУБКА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО | 11 |
| 7. <i>А.Н. Волов, И.А. Замилацков, И.С. Лонин, Г.В. Пономарев, А.Ю. Цивадзе</i> СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ РТ(II) И РД(II) С КОПРОПОРФИРИНАМИ И ХЛОРИНАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ | 12 |
| 8. <i>О.К. Григорова, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая</i> МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ И ОРГАНОКАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ МАКРОЦИКЛОВ С ЭНДО- И ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКИМИ ХИРАЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ | 13 |
| 9. <i>А.Л. Дубас, М.А. Калинина, В.В. Арсланов, В.И. Золотаревский, А.Р. Тамеев</i> УЛЬТРАТОНКИЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ | 14 |
| 10. <i>А.Л. Дубов, О.И. Виноградова</i> СМАЧИВАНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ТЕКСТУР | 15 |
| 11. <i>Е.В. Ермакова, А.Г. Бессмертных-Лемён, Р. Гиляр, В.В. Арсланов</i> ХРОМОИОНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИНА И АНТРАХИНОНА ДЛЯ ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫХ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ И ПЛЕНОЧНЫХ СЕНСОРОВ НА КАТИОНЫ РТУТИ | 16 |
| 12. <i>А.И. Жамойтина, И.Н. Мешков, В.В. Арсланов, М.А. Калинина</i> УЛЬТРАТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ДВУХПАЛУБНОГО КОМПЛЕКСА КРАУНЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА ЦЕРИЯ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА | 17 |

| | |
|---|----|
| 13. <i>К.А. Камарова, К.П. Бирин, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе</i> КАТИОН-ИНДУЦИРОВАННАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ ТРЕХПАЛУБНОГО (ПОРФИРИНАТО)(КРАУН-ФТАЛОЦИАНИНАТА) ТЕРБИЯ | 18 |
| 14. <i>Г.А. Киселев, А.С. Ерофеев, П.В. Горелкин</i> КАНТИЛЕВЕРНЫЙ ДАТЧИК НА ОСНОВЕ РЕЦЕПТОРА С ПОЛИМЕРОМ В КОМПЛЕКСЕ С МЕТАЛЛОМ | 19 |
| 15. <i>А.С. Ларюшкин, А.Д. Гришина, Т.В. Кривенко, В.В. Савельев, А.В. Ванников</i> ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА, ДОПИРОВАННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМИ ХРОМОФОРАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ | 20 |
| 16. <i>С.Р. Мадуар, О.И. Виноградова</i> ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН ЧЕРЕЗ ПРОСЛОЙКУ ЭЛЕКТРОЛИТА..... | 21 |
| 17. <i>Т.Ю. Молотилин, В.А. Лобаскин, О.И. Виноградова</i> КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ЧАСТИЦ ЯНУСА | 22 |
| 18. <i>А.С. Потапов, А.В. Беляев, С.Р. Мадуар, О.И. Виноградова</i> КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСМОСА В МИКРО- И НАНО ПЛЕНКАХ | 23 |
| 19. <i>Т.Б. Румянцева</i> НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ОКСИДА КРЕМНИЯ: ВЗАИМОСВЯЗЬ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА, СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ..... | 24 |
| 20. <i>Е.А. Сафонова, А.Г. Мартынов, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе</i> СИНТЕЗ НОВЫХ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С РАСШИРЕННОЙ π-СИСТЕМОЙ..... | 25 |
| 21. <i>С.А. Семенов</i> СТАБИЛИЗАЦИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ ЗОЛОТА ОЛИГОНУКЛЕОТИДАМИ | 26 |
| 22. <i>И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, В.А. Ломовской, В.И. Ролдугин</i> РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЭПОКСИ-АМИННЫХ КОМПОЗИЦИЯХ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ..... | 27 |
| 23. <i>Д.А. Силантьева, С.Л. Селектор, Ю.Н. Малахова, А.В. Бакиров, М.А. Щербина, С.Н. Чвалун, В.В. Арсланов</i> УПРАВЛЯЕМЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ МЕЖДУ АГРЕГАЦИОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ..... | 28 |
| 24. <i>С.Н. Степаненко, А.Р. Тамеев, М.Г. Тедоразде, А.В. Ванников</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ФОТОПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ..... | 29 |
| 25. <i>Д.Н. Тюрин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе</i> НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИОННО-ПОИСКОВАЯ ИНТЕРНЕТ- ТЕХНОЛОГИЯ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ..... | 30 |

| | |
|---|----|
| 26. <i>Т.А. Шерстнева, К.П. Бирин, В.В. Арсланов</i> ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ ФОТОАКТИВНЫХ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА..... | 31 |
| 27. <i>А.В. Шокуров, С.Л. Селектор, В.В. Арсланов</i> ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХПАЛУБНЫХ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ В РАСТВОРАХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ..... | 32 |
| 28. <i>А.А. Якушев, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая</i> ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АМИНИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ | 33 |

СЕКЦИЯ

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

| | |
|---|----|
| 29. <i>А.В. Бервено, В.П. Бервено, Д.В. Балыков</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СОрбЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА..... | 36 |
| <i>А.С. Бобков, А.А. Бобков, В.И. Ролдугин</i> СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОЛИГОМЕРАХ ПОЛИБУТАДИЕНА ПО ДАННЫМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ И ИЗМЕРЕНИЙ КРАЕВЫХ УГЛОВ | 37 |
| 30. <i>Н.Б. Урьев, А.О. Борисов</i> РАСТЕКАНИЕ И РАЗРЫВЫ СПЛОШНОСТИ В СТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ | 38 |
| 31. <i>И.С. Гончарова</i> МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИЕЙ/ИОНИЗАЦИЕЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КЛАСТЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ | 39 |
| 32. <i>К.А. Емельяненко</i> РАСЧЕТ СИЛ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА В СВОБОДНЫХ И СМАЧИВАЮЩИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ПОДХОДА, УЧИТЫВАЮЩЕГО МНОГОТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ | 40 |
| 33. <i>У.В. Никулова, А.Е. Чалых</i> ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ ПОЛИСТИРОЛ – ПОЛИЭТИЛЕН..... | 41 |
| 34. <i>К.В. Пономарев, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина</i> ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ ПРИ ХРАНЕНИИ..... | 42 |
| 35. <i>Л.Н. Пономарева, Ю. С. Дзязько, В.Н. Беляков, Ю.М. Вольфович, В.Е. Сосенкин</i> КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КАТИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ И ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ..... | 43 |

| | |
|---|----|
| 36. <i>Ф.М. Шагиева</i> ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛИ НА ПРОЯВЛЕНИЕ СПЕЦИФИЧНОСТИ ИОНОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ГАЛОГЕНИДОВ КАЛИЯ..... | 44 |
| 37. <i>А.Д. Шафигулина, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина, К.В. Пономарев</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ..... | 45 |
| 38. <i>А.В. Школин, А.А. Фомкин, Е.М. Стриженов, А.Л. Пулин</i> СТРУКТУРА МЕТАНА, АДСОРБИРОВАННОГО В ТРИАНГУЛЯРНО УПАКОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ..... | 46 |

СЕКЦИЯ

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

| | |
|---|----|
| 39. <i>М.О. Агафонкина</i> МОДИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ КАРБОКСИЛАТАМИ И АЗОЛАМИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ..... | 48 |
| 40. <i>И.А. Архипушкин</i> РФЭС ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ 5-ХЛОР-1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ..... | 49 |
| 41. <i>И.Г. Ботрякова, Е.Б. Молодкина, А.И. Данилов</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ NO НА СТУПЕНЧАТЫХ ГРАНЯХ ПЛАТИНЫ С ТЕРРАСАМИ (100)..... | 50 |
| 42. <i>А.С. Горбачев, А.А. Чиркунов, Н.П. Андреева</i> АДСОРБЦИЯ ДИОКТИЛФОСФАТА И ИНГИБИРОВАНИЕ ИМ РАСТВОРЕНИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНОМ РАСТВОРЕ..... | 51 |
| 43. <i>А.С. Денисов, А.И. Данилов, Е.Б. Молодкина</i> ВОССТАНОВЛЕНИЕ NO НА Pt(111) И СТУПЕНЧАТЫХ ГРАНЯХ ПЛАТИНОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ В ПЕРХЛОРАТНЫХ РАСТВОРАХ..... | 52 |
| 44. <i>В.В. Душик, Ю.В. Лахоткин</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ..... | 53 |
| 45. <i>Т.Н. Игонин, Ю.М. Панченко</i> ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ МАССОПОТЕРЬ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ТЕРРИТОРИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ..... | 54 |
| 46. <i>Р.В. Кашковский</i> О ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕТОДА РАЗДЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ВКЛАДОВ ПЛЕНКИ ИНГИБИТОРА И ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ В ОБЩИЙ ЗАЩИТНЫЙ ЭФФЕКТ..... | 55 |

| | |
|---|----|
| 47. <i>А.Ю. Лучкин, Я.Г. Авдеев</i> АДСОРБЦИЯ ИНГИБИТОРА ИФХАН-92 НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ | 56 |
| 48. <i>М.А. Малеева</i> ОЦЕНКА ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПРОФИЛЯ СТРЕСС-КОРРОЗИОННОЙ ТРЕЩИНЫ | 57 |
| 49. <i>Д.В. Паутов, Б.Ф. Ляхов, Н.А. Поляков, А.И. Данилов</i> НАВОДОРОЖИВАНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ И СТАЛЬНОЙ ОСНОВЫ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ХРОМА ИЗ СУЛЬФАТНО- ОКСАЛАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Cr(III)..... | 58 |
| 50. <i>Г.В. Редькина, Л.В. Фролова, А.А. Чиркунов</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ..... | 59 |
| 51. <i>И.А. Филиппов, А.А. Чиркунов</i> ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ КАТИОНАМИ МЕДИ НА ЕЁ ЗАЩИТУ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ | 60 |

СЕКЦИЯ

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

| | |
|---|----|
| 52. <i>Е.В. Абхалимов, Р.Д. Соловов</i> ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ Cu(II) В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ | 62 |
| 53. <i>Н.Д. Андрющенко</i> РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ДЛЯ СООРУЖЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ БАРЬЕРОВ НА ОСНОВЕ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ | 63 |
| 54. <i>А.А. Басиев, А.Ф. Селиверстов</i> ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЗОНА | 64 |
| 55. <i>Ю.П. Бучатская, А.Ю. Романчук, А.А. Ширяев, И.И. Кулакова, С.Н. Калмыков</i> ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ | 65 |
| 56. <i>С.В. Заварзин</i> КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ UPd ₃ , URu ₃ И СПЛАВА U – 5 ат. % Ru В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ | 66 |
| 57. <i>И.В. Климович</i> СОРБЦИЯ ⁶⁰ СО НА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДАХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ | 67 |

| | |
|--|----|
| 58. <i>В.Е.Баулин, Д.В.Баулин, О.В. Коваленко, А.Ю.Цивадзе, А.Н. Усолкин</i> РАЗРАБОТКА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ | 68 |
| 59. <i>Ю.В. Коневник</i> СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СКАЛЬНЫМИ ПОРОДАМИ ВОКРУГ ХРАНИЛИЩА РАО | 69 |
| 60. <i>О.А. Кононенко, В.В. Милютин, В.М. Гелис</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПОРИСТЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ НАНО-РАЗМЕРНОГО КРЕМНЕЗЁМА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОСОЛЕВЫХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ | 70 |
| 61. <i>Н.Г. Кравченко, А.Г. Масленников, А.Ю. Ширяев</i> ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ МОЛИБДЕНА И ЦИРКОНИЯ В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ | 71 |
| 62. <i>М.И. Лелет, Е.В. Сулейманов</i> ТЕРМОДИНАМИКА СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $A^I_2UW_2O_{10}$ ($A^I - Na, K, Rb$)..... | 72 |
| 63. <i>А.Я. Марук, К.Э. Герман, Г.А. Киракосян</i> ПРЕВРАЩЕНИЯ ТС(VII) В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ..... | 73 |
| 64. <i>А.К. Метревели, Е.И. Савчук, А.В. Пономарев</i> ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РАДИОЛИЗ ЛИПИДОВ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ | 74 |
| 65. <i>П.К. Метревели, А.В. Пономарев</i> ОБРАЗОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ПРИ РАДИАЦИОННО- ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЛИГНИНА | 75 |
| 66. <i>С.А. Никитин</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА U-Zr В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ | 76 |
| 67. <i>А.В. Родин</i> ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ В УСЛОВИЯХ ЗАКРЫТОГО АППАРАТА..... | 77 |
| 68. <i>А.В. Сафонов, В.Е. Трегубова</i> МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ВАКУУМНЫХ И ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ..... | 78 |
| 69. <i>А.В. Сафонов, В.Е. Трегубова, Е.Н. Капаруллини, Н.В. Доронина, Ю.А. Троценко</i> РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ БИОДЕСТРУКЦИИ КОМПЛЕКСОВ Со-ЭДТА . | 79 |
| 70. <i>А.В. Сафонов, В.Е. Трегубова, Е.В. Захарова, К.Э. Герман, Т.Н. Назина, Т.Л. Бабич, О.А. Горбунова</i> БИОРЕМЕДИАЦИЯ ТЕРРИТОРИЙ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ | 80 |
| 71. <i>Р.Д. Соловов, Е.Е. Якимова, Б.Г. Ершов</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УСТОЙЧИВЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ Pd В ВОДНЫХ СРЕДАХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ..... | 81 |

| | |
|--|----|
| 72. <i>В.Е. Трегубова, А.В. Сафонов</i> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОТХОДОВ НИЗКОГО УРОВНЯ АКТИВНОСТИ..... | 82 |
| 73. <i>М.С. Тюменцев, А.В. Ананьев, А.А. Ширяев, Я.В. Зубавичус</i> РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ U(VI) И NP(V) НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАТИНОВО-РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ | 83 |
| 74. <i>Е.М. Холодкова, А.В. Пономарев</i> ПРОДУКТЫ ТЕРМОРАДИОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ | 84 |
| 75. <i>И.Г. Штатный, А.Г. Масленников</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ УРАНА В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ | 85 |

СЕКЦИЯ
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

| | |
|--|----|
| 76. <i>В.В. Бревнов</i> ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОЩАДИ, ЗАИННИМАЕМОЙ АДСОРБИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛОЙ БЕЛКА M1, ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ..... | 88 |
| 77. <i>Е.С. Давыдова</i> ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ O ₂ | 89 |
| 78. <i>Э.Ю. Катаев</i> ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ ФЕРРОФОСФАТА ЛИТИЯ | 90 |
| 79. <i>А.Л. Ключев</i> ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ КОММЕРЧЕСКОГО И СИНТЕЗИРОВАННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СПОСОБОМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО TiO ₂ | 91 |
| 80. <i>О.В. Лозовая</i> СТАБИЛЬНОСТЬ КАТОДНЫХ Pt И PtCoCr КАТАЛИЗАТОРОВ В МОДЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И В СОСТАВЕ ВОДОРОДО-КИСЛОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА..... | 92 |
| 81. <i>Ю.М. Вольфович, А.А. Михалин, Д.А. Бограчев</i> ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ | 93 |
| 82. <i>Р.Ю. Молотковский, С.А. Акимов</i> ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ БЕЛОК- ИНДУЦИРОВАННОГО МЕМБРАННОГО СЛИЯНИЯ | 94 |
| 83. <i>Е.С. Парьева, К.В. Чекашкина, П.В. Башкиров, В.А. Фролов</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ENTH ДОМЕНА БЕЛКА ЭПСИНА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ | 95 |

| | |
|--|----|
| 84. <i>В.Ю. Ташкин</i> ЭЛЕКТРОГЕННЫЙ ОБМЕН ИОНОВ НАТРИЯ И ПРОТОНОВ В ЦИТОПЛАЗМАТИЧЕСКОМ КАНАЛЕ Na ⁺ ,K ⁺ -АТФАЗЫ | 96 |
| 85. <i>О.В. Трипачев</i> ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ | 97 |
| 86. <i>А.А. Хохлов, В.К. Лауринавичюте, А.В. Ванников</i> МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ И ДЕГРАДАЦИОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ | 98 |